

in 1,2- und 5,10-Stellung am Tetraasterangerüst bewirkt, daß (5) beim Erhitzen oder mit SOCl<sub>2</sub> sehr leicht wieder in (4) übergeht und der aus dem Tetramethylester (8) (Fp = 221 °C) mit LiAlH<sub>4</sub> in Äther zugängliche Tetraalkohol (9) mit Tosylchlorid in Pyridin glatt zum „Astera-propellan“ (6,17-Dioxaheptacyclo[9.4.3.0<sup>1,11</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>4,8</sup>.0<sup>4,14</sup>.0<sup>8,13</sup>]octadecan) (10) reagiert, in dessen NMR-Spektrum die große Verschiebungsdifferenz der Signale für die anisochronen Wasserstoffatome in den —CH<sub>2</sub>O- und —CH<sub>2</sub>-Gruppen auffällt.

Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen, nur die von (6) zeigte einen geringen Gehalt an Trichlortetraasteran an, der sich im Massenspektrum nicht eindeutig ermitteln ließ.

Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen (6)–(10).

(6), Fp = 305–310 °C; Molmasse ber. 298 [8], gef. (MS) M <sup>+</sup> 302 (1%), 300 (5), 298 (12), 296 (8) [8]; NMR (Chlorbenzol): δ = 2.81 (m, 4 tert. H), AB-qt. 1.99, Δδ <sub>AB</sub> = 14.3 Hz, J <sub>AB</sub> = 15.5 Hz, J = 1.5 Hz (4 CH <sub>2</sub> ).
(7), leicht sublimierbare farblose Kristalle, Fp = 324–325 °C; Molmasse ber. 160, gef. (MS) 160 M <sup>+</sup> (38%), 131 (9), 117 (13), 104 (15), 91 (25), 79 (100), 67 (42); NMR (CDCl <sub>3</sub> ): Pseudosingulets bei δ = 3.69 (8 tert. H) und 2.61 (4 CH <sub>2</sub> ), J <sub>HH</sub> < 0.5 Hz; IR (CCl <sub>4</sub> ): 2923, Sch 2905, 2843 (ν <sub>CH</sub> ), 1439 m, 1362 und 926 cm <sup>-1</sup> .
(8), Fp = 221 °C (Aceton); Ausb. 82%; Molmasse ber. 392, gef. 392 (MS); NMR (CDCl <sub>3</sub> ): δ = 3.67 (s, 4 OCH <sub>3</sub> ), 3.19 (t, 4 tert. H, J = 1.5 Hz), AB-q 2.14 und 1.87 (4 CH <sub>2</sub> , J <sub>AB</sub> = 15.0 und J = 1.5 Hz); IR (KBr): ν <sub>C=O</sub> 1718 und 1732 cm <sup>-1</sup> .
(9), Fp = 234–236 °C (Äthanol); Ausb. 65%; Molmasse ber. 280, gef. 280 (MS); NMR (D <sub>6</sub> -DMSO): δ = 4.68 (dd, 4 OH, J = 6.5 und 4.0 Hz), zwei AB-dd 3.75 (4 H, J <sub>AB</sub> = 11.0 und 4.0 Hz), 3.16 (4 H, J <sub>AB</sub> = 11.0 und 6.5 Hz) (4 CH <sub>2</sub> —O), 2.00 (pseudoo-s, 4 CH, J < 0.5 Hz), zwei AB-q 1.82 und 1.32 (4 CH <sub>2</sub> , J <sub>AB</sub> = 14.0 und J < 0.5 Hz).
(10), Fp = 206–208 °C (Aceton); Ausb. 63%; Molmasse ber. 244, gef. 244 (MS); NMR (CDCl <sub>3</sub> ): δ: AB-q 3.87 und 3.19 (—CH <sub>2</sub> —O, J <sub>AB</sub> = 9.0 Hz), 2.35 (t, 4 tert. H, J = 1.2 Hz), AB-q 1.84 und 1.43 (4 CH <sub>2</sub> , J <sub>AB</sub> = 14.0 und J = 1.2 Hz).

Eingegangen am 3. Dezember 1974 [Z 147]

- [1] 12. Mitteilung über Asterane. – 11. Mitteilung siehe [5].  
 [2] R. C. Cookson, D. A. Cox u. J. Hudec, J. Chem. Soc. 1961, 4499; H. Hopf u. H. Musso, Chem. Ber. 106, 143 (1973).  
 [3] U. Biethan, U. v. Gizeycki u. H. Musso, Tetrahedron Lett. 1965, 1477; U. Biethan u. H. Musso, Chem. Ber. 100, 119 (1967).  
 [4] J. P. Chesick, J. D. Dunitz, U. v. Gizeycki u. H. Musso, Chem. Ber. 106, 150 (1973).  
 [5] H.-G. Fritz, H. Henke u. H. Musso, Chem. Ber. 107, 3164 (1974).  
 [6] G. Ahlgren, B. Åkermarck u. R. Karlson, Acta Chem. Scand. 25, 753 (1971); G. Ahlgren u. B. Åkermarck, Tetrahedron Lett. 1973, 987; H.-G. Fritz, Dissertation, Universität Karlsruhe 1972.  
 [7] K. B. Becker, M. Geisel, C. A. Grob u. F. Kuhnen, Synthesis 1973, 493.  
 [8] Bezogen auf <sup>35</sup>Cl<sub>3</sub><sup>37</sup>Cl.

## RUNDSCHAU

### Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

**Die Chemotaxis als Modell von Sinnessystemen** erörtert D. E. Koshland, Jr. Bakterien, die einfachsten Untersuchungsobjekte, reagieren nicht auf absolute Konzentrationen der stimulierenden Substanzen, sondern auf zeitliche Änderungen der Konzentration. Für die primäre Bindung jedes Stimulans ist ein spezifisches Rezeptorprotein verantwortlich; die weitere Transmission der verschiedenen Primärreize auf ein gemeinsames System ist noch Gegenstand von Hypothesen. Die Dauer des „Gedächtnisses“ wurde für *Salmonella* mit 1–10 s bestimmt. [Chemotaxis as a Model for Sensory Systems. FEBS Lett. 40, S3–S9 (1974); 28 Zitate]

[Rd 753 –R]

**Über den Lebenszyklus von RNA-Phagen** berichtet C. Weissmann. Diese Phagen sind wegen ihrer Kleinheit ideale Modellsysteme, so daß sich grundlegende biologische Vorgänge an

ihnen am ehesten auf molekularer Ebene studieren lassen. Der Artikel beschreibt den Vorgang der Infektion der Bakterienzelle durch den Phagen, den Einbau der Phagen-RNA in die Ribosomen des Wirts, die Synthese des Virus und die Lyse der Bakterienzelle, bei der die neue Phagengeneration in Freiheit gesetzt wird. [The Making of a Phage. FEBS Lett. 40, S10–S18 (1974); 102 Zitate]

[Rd 754 –R]

**Über Fortschritte auf dem Gebiet antiviraler Agentien** berichtet D. Shugar. Bisher haben erst wenige Substanzen dieser Art in der Therapie Fuß gefaßt. Ein besonders interessanter Gesichtspunkt ist der in manchen Fällen beobachtete Zusammenhang zwischen antiviraler Aktivität und Antitumoraktivität. Es werden Spezifität und Wirkungsweise von Purin- und Pyrimidinderivaten, von Nucleosid- und Nucleotidderivaten und -analogen erörtert; auf die potentiellen Gefahren bei therapeutischer Anwendung und die mögliche Potenzierung der Aktivität bei gleichzeitiger Anwendung mehrerer Agentien wird hingewiesen. [Progress with Antiviral Agents. FEBS Lett. 40, S48–S62 (1974); 144 Zitate]

[Rd 758 –R]

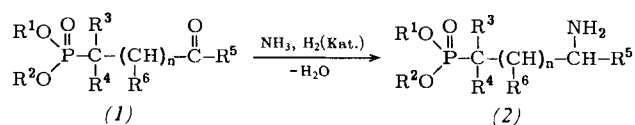
**Inhibitoren der Proteinsynthese** bilden das Thema eines Aufsatzes von *D. Vazquez*. Der Autor bespricht die Befunde der letzten zehn Jahre, soweit sie Wirkungsweise, Selektivität und Spezifität der Inhibitoren betreffen. Den Prozeß der Proteinbiosynthese unterteilt man zweckmäßigerweise in den Abschnitt, der vor der Translation liegt, und in die eigentliche Translation. Vor der Translation können die Inhibitoren die Bildung von Aminoacyl-t-RNA und f-Met-t-RNA<sub>F</sub> unterdrücken, innerhalb der Translation die Vorgänge der Initiation, der Elongation und der Termination. [Inhibitors of Protein Synthesis. FEBS Lett. 40, S63-S84 (1974); 410 Zitate]

[Rd 759 -R]

## Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

**Aminoalkylphosphonsäureester (2)** sind interessante Zwischenprodukte für die Synthese von flammhemmenden und oberflächenaktiven Stoffen. Sie lassen sich aus den Oxoalkylphosphonsäureestern (1) durch aminierende Hydrierung herstellen.

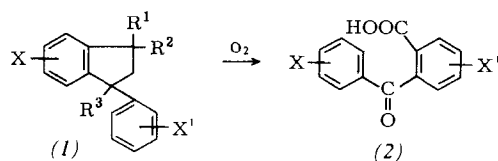


R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Alkyl oder R<sup>1</sup>—R<sup>2</sup> = Alkyl; R<sup>3</sup> = H, Alkyl; R<sup>4</sup> = H, Alkyl, (subst.) Aryl, Furyl; R<sup>5</sup> = H, Alkyl oder R<sup>4</sup>—R<sup>5</sup> = Alkyl; R<sup>6</sup> = H, Alkyl; n = 0 oder 1

stellen. Die Verbindungen (1) sind u. a. durch basenkatalysierte Anlagerung von Vinylketonen an Dialkylphosphite zugänglich. [DOS 2358836; Ciba-Geigy AG, Basel (Schweiz)]

[PR 246 -D]

**Halogen-o-benzoylbenzoesäuren (2)** werden erhalten durch Flüssigphase-Oxidation (25–30 bar, 160°C, 3–4 h) von Halogenindanen (1) mit Sauerstoff in Gegenwart von Schwermetall-



R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = H oder Alkyl; X, X' = Halogen

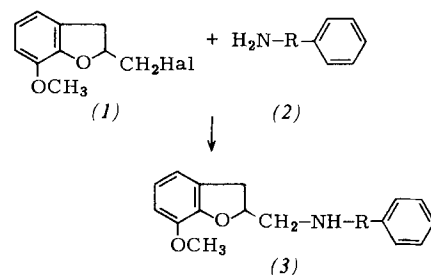
salzen und einer Bromid-Ionen liefernden Verbindung. Als Schwermetallverbindungen eignen sich Kobalt- und Mangan-salze. [DOS 2259681; BASF AG, Ludwigshafen]

[PR 242 -G]

**Die Copolymerisation von Äthylenoxid oder Propylenoxid mit Kohlendioxid** zu Polyäthylencarbonaten bzw. Polypropylen-carbonaten gelingt mit einem Katalysator aus Diäthylzink oder Diäthylmagnesium oder Triäthylaluminiumchlorid mit Wasser oder Magnesiumsulfat heptahydrat als Kokatalysator bei 5 bis 50 bar und 100 bis 200°C. [DOS 2336854; Nippon Oil Seal Industry Co., Ltd., Fujisawa, Kanagawa (Japan)]

[PR 254 -W]

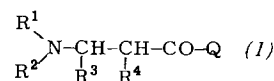
**7-Methoxy-2,3-dihydrobenzofuran-Derivate (3)** besitzen sehr gute analgetische Eigenschaften bei niedriger Toxizität. Man erhält sie aus den Halogenverbindungen (1) und den Aminen



(2). R ist ein zweiwertiger gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Rest (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>). [DOS 2263093; Eisai Co., Tokio (Japan)]

[PR 240 -K]

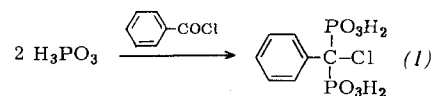
**Als gerucharme Katalysatoren für die Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen**, insbesondere von hochelastischen Weichschaumstoffen, eignen sich β-Aminocarbonylverbindungen der Formel (1). Darin bedeuten NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> eine Dialkylaminogruppe,



den Morpholin- oder einen substituierten Piperazinrest; R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> sind H oder ein niedriger Alkylrest, Q ist ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxo- oder N,N-Dialkylaminoäthoxy- oder der N,N-Dimethylaminorest. [DOS 2358861; Union Carbide Corp., New York (USA)]

[PR 245 -D]

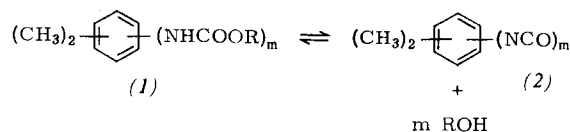
**Als Komplexierungsmittel geeignete Chlor(phenyl)methan-1,1-diphosphonsäure (1)** wird durch Erwärmen von phosphoriger Säure mit Benzoylchlorid bei 110–140°C, vorzugsweise im Molverhältnis 1:1.5, erhalten. (1) läßt sich nach der Abtrennung von Nebenprodukten über das Natriumsalz isolieren. Infolge ihrer guten Komplexierungsfähigkeit gegenüber mehr-



wertigen Metall-Ionen, ihrer Stabilität gegen Verbindungen mit aktivem Chlor sowie ihrer Hydrolysestabilität bei relativ hohen Temperaturen eignen sich (1) und ihre Salze für zahlreiche technische Anwendungen, wie Verwendung in Industrie-reinigen oder für Vorgänge der Wasserenthärtung. [DOS 2310451; Henkel & Cie., Düsseldorf]

[PR 247 -D]

**Die thermische Dissoziation von Urethanen (1)** führt praktisch quantitativ zu den Isocyanaten (2), wenn sie in Form eines nicht katalytischen Kurzkontaktzeit-Verfahrens durchgeführt wird. Die Urethane (1) werden zweckmäßigerweise im Temperaturbereich von 350–550°C, bei einem bevorzugten Gesamtbetriebsdruck innerhalb 4–105 Torr und bei einer Verweilzeit



R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; m = 1, 2, 3