

70proz. wäßriger Perchlorsäure nur in Gegenwart von Phosphoroxidtrichlorid (POCl_3) statt.

2. Sulfoxide können bei höherer Temperatur heftig explodieren (Tabelle 1).

Die Zersetzungstemperatur wird durch Säuren je nach deren Konzentration um 20°C oder mehr herabgesetzt.

3. Mischungen aus Phenol und wäßriger Perchlorsäure sind thermisch instabil und können sich heftig zersetzen. Die Zersetzungstemperatur hängt vom Perchlorsäuregehalt ab (Tabelle 2).

Die Bildung eines Perchlorsäureesters ist vorstellbar, aber nicht überprüft worden^[3].

Eingegangen am 6. Juni 1975 [Z 273]

CAS-Registry-Nummern:

Dimethylsulfoxid: 67-68-5 / Cyclohexyl-methylsulfoxid: 56051-02-6 /

Methyl-phenylsulfoxid: 1193-82-4 / Perchlorsäure: 7601-90-3 /

Phenol: 108-95-2.

[1] Chem. Abstr. 64, 19466d (1966).

[2] K. Hirose u. S. Ukai, Yakugaku Zasshi 86, 187 (1966).

[3] H. W. Wharton, J. Am. Oil Chem. Soc. 51, 35 (1974).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Chemische Methoden zur Oligonucleotidsynthese behandeln zusammenfassend R. I. Zhdanov und S. M. Zhenodarova. Nach der Besprechung der Methoden zum Schutz funktioneller Gruppen (Aminogruppen heterocyclischer Basen, Hydroxygruppen von Nucleosiden und Nucleotiden, Phosphomonoestergruppen von Nucleotiden) werden die Verfahren zur Synthese natürlicher Internucleotid-Bindungen aufgeführt: Phosphorylierung mit Halogenophosphaten, Verwendung aktivierender Reagentien (z. B. Carbodiimide und Arensulfonsäure-Derivate) und Oxidation von Nucleotidphosphoramidaten und Nucleosidphosphiten. Anschließend wird die Synthese von Oligonucleotiden besprochen: Oligodesoxyribonucleotide durch blockweise Synthese oder nach der Triestermethode; Oligoribonucleotide durch Synthese mit Nucleosid-3'- oder -5'-phosphaten sowie unter Verwendung ungeschützter Nucleoside und Nucleotide, Ribonuclease-katalysierte Synthesen. Die Synthese an polymeren Trägern beschließt den Aufsatz. [Chemical Methods of Oligonucleotide Synthesis. Synthesis 1975, 222-245; 277 Zitate]

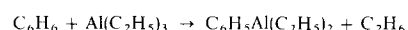
[Rd 794 -M]

Veränderungen von Skelettmuskel-Enzymen beim Altern untersuchten G. Kaldor und B. K. Min. Alte Ratten besitzen eine höhere Aktivität der Ca^{2+} -stimulierten Myosin-A-ATPase, aber eine niedrigere Aktivität der Mg^{2+} -stimulierten Myosin-A-ATPase als junge Tiere. Signifikante Unterschiede zeigten sich auch bei der Inhibition der Mg^{2+} -stimulierten Myosin-B-ATPase durch Komplexbildner, der Zahl von freien Thiolgruppen im Myosin und der Peroxidation von Lipiden im Muskelgewebe. [Enzymatic Studies on the Skeletal Myosin A and Actomyosin of Aging Rats. Fed. Proc. 34, 191-194 (1975); 13 Zitate]

[Rd 787 -R]

Mit der homogenen katalytischen Aktivierung von C—H-Bindungen in Arenen und Alkenen befaßt sich eine Übersicht von G. W. Parshall. Bei der klassischen Substitution wird das Reagens vom Katalysator soweit aktiviert, daß es die C—H-Bindungen anzugreifen vermag. Übergangsmetallkomplexe mit oder ohne Hydridliganden aktivieren im Gegensatz dazu die C—H-Bindungen des Substrats. So katalysiert $\text{TaH}_5[(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ wie auch andere Hydridkomplexe den H/D-Austausch bei Benzol; wenn eine Lösung von $\text{NbC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ in D_6 -Benzol erhitzt wird, erscheinen größere Mengen Deuterium im Äthyl- und Äthylen-

liganden. Synthetischen Wert hat z. B. die durch $\text{NbH}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ katalysierte Reaktion



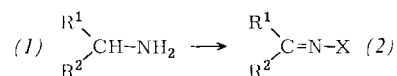
Sogar Methan und Äthan reagieren in Gegenwart von PtCl_4^{2-} und D^+ unter H/D-Austausch. [Homogeneous Catalytic Activation of C—H Bonds. Accounts Chem. Res. 8, 113-117 (1975); 37 Zitate]

[Rd 796 -L]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

N-Halogen-ketimine (2) erhält man durch Halogenierung von primären Aminen (1) mit Salzen der unterchlorigen Säure

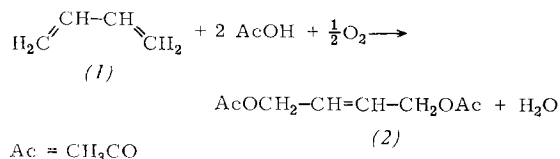


$\text{R}^1 = \text{Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl}; \text{R}^2 = \text{R}^1$ einschließlich weiterer Substituenten; $\text{X} = \text{Brom, Chlor}$

oder mit N-Chloramiden(-imiden) und anschließende Halogenwasserstoff-Abspaltung. [DOS 2338 762; Bayer AG, Leverkusen]

[PR 284 -K]

2-Butenylendiacetat („1,4-Diacetoxy-2-buten“) (2) kann durch Oxyacetylierung von Butadien (1) in flüssiger Phase bei 80°C und 30 bar mit einem 10% O_2 enthaltenden Reaktionsgas erhalten werden. Lösungsmittel ist der Reaktionspartner Essigsäure, als Katalysator wird ein Palladium-Aktivkohle-Trägerkatalysator eingesetzt, der noch Zusätze von Sb, Bi, Te und/oder Se enthalten kann. Neben 90% (2) werden noch bis



zu 10% des 1,2-Isomeren erhalten. Auch andere Diene wie Isopren, 2,3-Dimethyl-butadien und Piperylen können zu den entsprechenden Estern umgesetzt werden. Sie sind Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Diolen; aus (2) wird beispielsweise 1,4-Butandiol erhalten. [DOS 2424 539; Mitsubishi Chemical Industries, Ltd., Tokio (Japan)]

[PR 286 -G]