

Tabelle 1. Dargestellte 1,2-Diaza-1,5,9-cyclododecatriene (1)–(12). Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes Azin. Molverhältnis Butadien : Azin = 3 : 10 : 1  
Katalysator siehe Arbeitsvorschrift.

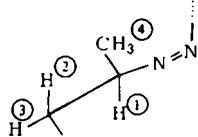
Verb.	Substituenten	Reakt.-temp. [°C]	Reakt.-zeit [h]	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr] Fp [°C]
(1)	R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> = CH <sub>3</sub> ; R <sup>2</sup> = R <sup>4</sup> = H	80	4	83	110/10 [a]
(2)	R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; R <sup>2</sup> = R <sup>4</sup> = H	80	4	72	89–92/0.03
(3)	R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> = n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ; R <sup>2</sup> = R <sup>4</sup> = H	90	0.66	16	60–61 [b]
(4)	R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> = c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ; R <sup>2</sup> = R <sup>4</sup> = H	60	1	79	102–103 [b]
(5)	R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> = p-CH <sub>3</sub> –C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ; R <sup>2</sup> = R <sup>4</sup> = H	30	48	78	155 [b]
(6)	R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> = p-F–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ; R <sup>2</sup> = R <sup>4</sup> = H	80	2.5	50	156 (Zers.) [b]
(7)	R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> = p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ; R <sup>2</sup> = R <sup>4</sup> = H	80	1.5	84	182, 134 [c]
(8)	R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> = 3-Br-4-CH <sub>3</sub> O–C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ; R <sup>2</sup> = R <sup>4</sup> = H	35	20	80	124 [b]
(9)	R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> = 1-Methyl-2-pyrrolyl; R <sup>2</sup> = R <sup>4</sup> = H	35	21	82	138–140 [b]
(10)	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = R <sup>4</sup> = CH <sub>3</sub>	80	4	93	63–65/0.02
(11)	R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> = CH <sub>3</sub> ; R <sup>2</sup> = R <sup>4</sup> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90	0.66	55	103–104/0.4
(12)	R <sup>1</sup> – R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> – R <sup>4</sup> = -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	60	1	52	62–64

[a] (1a):(1b) = 5.6:1.

[b] Durch Umkristallisation wurde nur ein Isomer rein dargestellt.

[c] Zwei Isomere im Verhältnis 2.8:1.

(1a) und (1b) unterscheiden sich u.a. sehr stark in den Kopplungskonstanten der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Das ist anhand eines Ausschnittes der starren Form (1a)<sub>ee</sub> leicht einzusehen.



Starre Form (1a)<sub>ee</sub>:

J<sub>1,2</sub> = 11 Hz; J<sub>1,3</sub> = 2 Hz; J<sub>1,4</sub> = 6.5 Hz

Flexible Formen (1b)<sub>ee</sub> und (1b)<sub>se</sub>:

J<sub>1,2</sub> = 6.5 Hz (Mittelwert: 11 + 2); J<sub>1,3</sub> = 4 Hz (Mittelwert); J<sub>1,4</sub> = 6.5 Hz

Im IR-Spektrum von (1a) und (1b) lassen sich nur für *trans*-Doppelbindungen typische Banden (bei 1670 cm<sup>-1</sup> und 956 cm<sup>-1</sup>) nachweisen. Eine Bande bei 1675 cm<sup>-1</sup> im Raman-Spektrum deutet auf eine *trans*-Anordnung der —N=N-Gruppierung hin.

Setzt man zur Darstellung von symmetrischen Ketazinen (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = Alkyl) cyclische Ketone ein, so bilden sich bei der Mischoligomerisation mit Butadien Dispiroverbindungen wie (12).

Alle Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, <sup>1</sup>H-NMR-, IR-, Raman- und Massenspektrum identifiziert und charakterisiert.

### 3,12-Dimethyl-1,2-diaza-1,5,9-cyclododecatrien (1)

3.1 g (12 mmol) Bis(2,4-pentandionato)nickel und 3.2 g (12 mmol) Triphenylphosphan werden unter Schutzgas in einer 500-ml-Glasampulle mit 42.7 g Toluol versetzt und bei 0°C mit 3.25 g (25 mmol) Ethoxydiethylaluminium reduziert. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von grün nach rot. Es wird eine Mischung aus 47.8 g (0.57 mol) Acetaldehydazin, 83 g (1.54 mol) Butadien und 77 g Toluol bereitet und zur Katalysatorlösung gegeben. Innerhalb 24 h bei 40°C beobachtet man eine Volumenkontraktion von ca. 10 %. Nach Desaktivieren des Katalysators mit der äquivalenten Menge Schwefel und Destillation bei 10<sup>-4</sup> Torr ergeben sich 90.8 g (83 % bez. auf eingesetztes Azin) (1). Die Trennung in die Isomere (1a) und (1b) gelang durch präparative Gaschromatographie. 100 MHz-<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]-Toluol): (1a), τ = 5.05 (m), 6.16 (m), 7.47–7.56 (m), 8.12 (m), 8.89 ppm (d) (4:2:4:6); (1b), τ = 5.07 (m), 6.65 (m), 7.44–7.89 (m), 8.30 (m), 8.85 ppm (d) (4:2:4:6).

Eingegangen am 23. Oktober 1975 [Z 338]

- [1] G. Wilke, Angew. Chem. 75, 10 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2, 1 (1973); P. Heimbach, W. P. Jolly u. G. Wilke, Adv. Organomet. Chem. 8, 29 (1970).
- [2] a) P. Heimbach, Angew. Chem. 85, 1035 (1973); b) Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 975 (1973); c) Aspects Homogen. Catal. 2, 79 (1974).
- [3] R.-V. Meyer, Dissertation, Universität Bochum 1973 (siehe [2a], dort S. 1041).
- [4] B. Hugelin u. E. Troxler, DOS 2330087 (1972), Ciba-Geigy AG.
- [5] A. Roloff u. P. Heimbach, unveröffentlicht.
- [6] Wenn Kohlenstoff-Atome in 1,3-Dienen durch Stickstoff-Atome ersetzt werden, ist die Störung der reaktiven Zentren 1 und 4 dann am geringsten, wenn der Stickstoff in 2- und 3-Stellung eingeführt wird [5]

## RUNDSCHAU

### Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Mit der Kopplung von energiereichen Phosphatbindungen an Energietransduktionen befassen sich P. D. Boyer, B. O. Stokes, R. G. Wolcott und C. Degani. Es scheint neuerdings, daß

die primäre Funktion der Energie bei der oxidativen Phosphorylierung in der Freisetzung von ATP besteht, das sich in Umkehrung der Hydrolyse bildet. Die Autoren schlagen vor, daß die Konformationsänderungen, die man bei der ATP-Bindung und -Spaltung beobachtet, eine wesentliche Rolle bei der Funktion der Mitochondrien und auch bei anderen ATP-abhängigen Vorgängen, etwa der Muskelkontraktion, spielen. [Coupling of „High-Energy“ Phosphate Bonds to Energy Transductions. Fed. Proc. 34, 1711–1717 (1975); 46 Zitate] [Rd 810 –R]

**Über die Wechselwirkung von Insulin mit Membranrezeptoren und die Beziehung zu cyclischen Purinnucleotiden und Zellwachstum** berichten M. D. Hollenberg und P. Cuatrecasas. Der Insulinrezeptor von Fett- und Leberzellen ist ein großes Glycoprotein mit hoher Insulinspezifität und -spezifität; an der Bindung nehmen auch noch andere Membrankomponenten teil. Um die Beziehung zwischen Insulin und den cyclischen Nucleotiden zu erklären, wird als Hypothese vorgeschlagen, daß eine einzige Cyclase sowohl cAMP als auch cGMP produziert, je nach Art der hormonellen Stimulation. Behandelt werden weiterhin die Beziehung zwischen Insulinwirkung und Membranphosphorylierung, die Beeinflussung des cAMP- und cGMP-Spiegels, des Wachstums, der DNA-Synthese und der Aufnahme von  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure in Fibroblasten – Vorgänge, die z. T. allerdings erst bei unphysiologisch hohen Insulinkonzentrationen stattfinden. [Insulin: Interaction with Membrane Receptors and Relationship to Cyclic Purine Nu-

cleotides and Cell Growth. Fed. Proc. 34, 1556–1563 (1975); 99 Zitate] [Rd 813 –R]

**Mit Struktur und Eigenschaften von Kollagen** und deren Charakterisierung im festen Zustand befaßt sich J. C. W. Chien in einer Übersicht. 20–30% des Proteins von Wirbeltieren liegen als Kollagen vor; in Haut, Sehnen und Knochen ist seine Konzentration besonders hoch. Außer Primär- bis Quartärstruktur müssen bei Kollagen makroskopische Ultrastrukturen aus geordneten Aggregaten berücksichtigt werden. Kollagen ist halbkristallin. Die Anwendung des Zweiphasenmodells sowie den mechanischen und dielektrischen Eigenschaften, der Denaturierung und den biomedizinischen Anwendungen sind jeweils eigene Kapitel gewidmet. [Solid-State Characterization of the Structure and Property of Collagen. Rev. Macromol. Chem. 13, 1–80 (1975); 252 Zitate]

[Rd 818 –L]

## NEUE BÜCHER

**Progress in Mass Spectrometry. Fortschritte der Massenspektrometrie.** Herausgegeben von H. Budzikiewicz. Band 1: **Indolalkaloide.** Teil 1: Text, Teil 2: Spektren. Von M. Hesse. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1974. 1. Aufl., Teil 1: XVII, 261 S., 95 Schemata, 42 Tab.; Teil 2: VII, 98 S., 173 Spektren; Lw. zus. DM 98.—. Band 2: **Chroman and Related Compounds.** Von S. E. Drewes. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1974. 1. Aufl., VII, 138 S., 33 Abb., 102 Schemata, Lw. DM 58.—.

Selbst für den Fachmann ist es heute schwierig, die Zusammenhänge zwischen Struktur und Massenspektren einer Verbindungsklasse zu übersehen, weil die Literatur weit verstreut ist und wichtige Daten teilweise im experimentellen Teil von Publikationen versteckt sind. Daher kommt die vorliegende Monographienreihe einem echten Bedürfnis nach und wird dazu beitragen, viel Aufwand bei der Literatursuche zu sparen.

Im ersten Band gibt Hesse, wohl der beste Kenner der Massenspektren von Indolalkaloiden, einen erschöpfenden Überblick über sein Fachgebiet. Im ersten Teil werden die charakteristischen Zerfallsreaktionen der einzelnen Verbindungstypen, nach Untergruppen geordnet, kritisch diskutiert, während der zweite Teil dazu erläuternd reichhaltiges Spektrenmaterial enthält. Einer Tabelle zu Beginn jedes Abschnittes kann man die wichtigsten Daten und Literaturhinweise entnehmen. Die beiden Bände sind in jeder Hinsicht mustergültig und werden allen, die auf diesem Fachgebiet tätig sind, unentbehrlich sein.

Der von Drewes verfaßte zweite Band, der sich mit den Massenspektren von Chromanen und verwandten Verbindungen befaßt, ist dagegen nach Ansicht des Rezensenten weniger gelungen. So fehlt in den Formeln die zum raschen Verständnis notwendige Numerierung der oft komplexen Verbindungen (im ersten Band ist jede Verbindung durchnumeriert), und vielfach findet man die im Text erwähnten Formeln eine oder zwei Seiten vorher oder nachher. Schwerer wiegt, daß der Autor bei der Postulierung von Zerfallsmechanismen nicht immer eine glückliche Hand hatte und beispielsweise diradikale Ionen formuliert, die sich aus energetischen Gründen bestimmt nicht bilden (z. B. auf S. 74 und 75 das Ion der Masse 135). Allerdings sind die postulierten Ionen für die Auswertung belanglos, da sie oft nur eine untergeordnete Intensität haben (S. 76, 3%). Auf jeden Fall hat der Autor die Literatur über Chromane, Xanthone und Flavonoide mit großer Sorgfalt zusammengetragen, so daß für den kritischen

Leser ein Buch vorliegt, das die Einarbeitung in die Massenspektrometrie dieser Verbindungsklassen sehr erleichtert.

Gerhard Spiteller [NB 284]

**Die Analyse der Luft und ihrer Verunreinigungen in der freien Atmosphäre und am Arbeitsplatz.** Von W. Leithe. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1974. 2. neu bearbeitete und erweiterte Aufl., XV, 303 S., 49 Abb., geb. DM 74.—.

Der „Leithe“ liegt nun, wenige Jahre nach dem ersten Erscheinen, schon in 2. Auflage vor. Wieder ist es ein ausgesprochenes Arbeitsbuch geworden, eine verlässliche Hilfe für die immer zahlreicher werdenden Anwender luftanalytischer Methoden. Dies muß besonders hervorgehoben werden, weil es in deutscher Sprache kaum eine andere monographische Darstellung des Themas gibt, die – wie der vorliegende, handliche Band – umfassend, genau und aktuell ist.

Bei der Gliederung des Themas geht der Autor streng vom Allgemeinen zum Speziellen vor: In einem allgemeinen Teil versieht er zunächst den Leser mit begrifflichen und historischen Grundkenntnissen, streift kurz die Gesetzgebung und die Maßnahmen und Vorschriften der technischen Verwaltungen verschiedener Länder auf dem Gebiete der Luftreinhaltung und des Arbeitsschutzes, läßt bibliographische Hinweise folgen und geht dann auf die Quellen und Erscheinungsformen der Luftverunreinigungen, auf die Technologie der Emissionsminderung, auf die Ausbreitung luftfremder Stoffe und auf ihre hygienische Bedeutung ein, wobei den Grenzwerten und ihren Definitionen besondere Beachtung geschenkt wird.

Ein zweiter Hauptabschnitt vermittelt in konzentrierter Form das Rüstzeug der luftanalytischen Verfahrenstechnik. Dabei werden die analytischen Verfahrenskenngrößen, die Untersuchungsziele, die Auswahl der Meßverfahren und die Meßpläne für besondere Fälle, z. B. für die Ermittlung von Grundbelastungen, dargestellt. Ausführlich kommen die Methoden und Probleme der Probenahme und der Probenanreicherung zur Sprache. – Herstellung und Anwendung von Prüfgasmischungen werden entsprechend der Bedeutung von Eichung und von Wirkungsuntersuchungen mit bemerkenswerter Aktualität behandelt.

Es folgt ein spezieller methodischer Teil, der neben Teströhrchen-Verfahren vor allem die auf der Anwendung spektrochemischer, elektrochemischer und chromatographischer Prinzipien beruhenden instrumentellen Methoden exemplarisch dar-