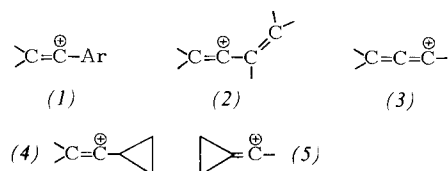


Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

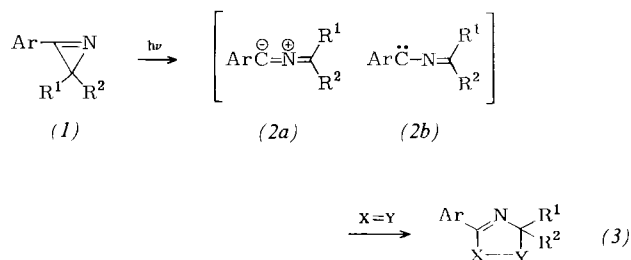
Stabilisierten Vinyl-Kationen ist ein Aufsatz von M. Hanack gewidmet. Klassisch stabilisierte Kationen dieser Art sind α -Arylvinyll- (1), Dienyl- (2) und Allenyl-Kationen (3); zu den nichtklassisch stabilisierten Vinyl-Kationen gehören Cyclopropylvinyl- (4) und Cyclopropyldienmethyl-Kationen (5). Vinyl-Kationen lassen sich leicht durch Solvolyse erzeugen,



vor allem unter Verwendung der „Super-Abgangsgruppen“ $\text{F}_3\text{C}-\text{SO}_3^{\ominus}$ und $\text{F}_9\text{C}_4-\text{SO}_3^{\ominus}$. Je stabiler das intermediäre Vinyl-Kation ist, desto weniger Umlagerung wird bei der Solvolyse beobachtet. [Stabilized Vinyl Cations. Acc. Chem. Res. 9, 364–371 (1976); 44 Zitate]

[Rd 915 -L]

Die Photochemie der 2H-Azirine (1) beschreibt A. Padwa zusammenfassend. 2H-Azirine – cyclische Imine – sind vielseitige Substrate, die sich für die Synthese anderer Heterocyclen heranziehen lassen. Sie reagieren sowohl mit Elektrophilen als auch mit Nucleophilen und können sich an thermisch erlaubten $[4\pi_s + 2\pi_s]$ -Cycloadditionen als Dienophile oder Dipolarophile beteiligen. Bei elektronischer Anregung bilden sich



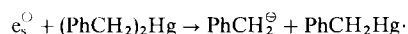
aus den 2H-Azirinen unter irreversibler Ringöffnung die reaktiven Nitrilylide (2a) und/oder (2b), die z. B. mit Dipolarophilen zu den fünfgliedrigen Heterocyclen (3) reagieren. Weitere Umsetzungsmöglichkeiten von (1) sind u. a. die photochemische Dimerisierung sowie intramolekulare Reaktionen, wenn $\text{R}^1 = \text{Vinyl}$ oder Allyl . [Azirine Photochemistry. Acc. Chem. Res. 9, 371–378 (1976); 61 Zitate]

[Rd 916 -I.]

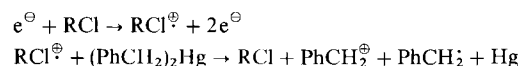
Die biologische Wirkung von Sesquiterpen-Lactonen bildet das Thema eines Aufsatzes von E. Rodriguez, G. H. N. Towers und J. C. Mitchell. Diese Verbindungen sind charakteristische Bestandteile der meisten Compositen, finden sich aber gelegentlich auch in anderen Angiospermen, ja sogar in manchen Lebermoosen. Die bitteren Substanzen enthalten oft einen α, β -ungesättigten γ -Lactonring, der nach neuesten Befunden für die Wirkung gegen Tumoren und Mikroorganismen sowie für die Cyto- und Phytotoxizität verantwortlich sein soll. Sesquiterpen-Lactone vergiften Vieh, schützen die Pflanzen vor

Insektenfraß und erzeugen bei Kontakt eine allergische Dermatitis beim Menschen. [Biological Activities of Sesquiterpene Lactones. Phytochemistry 15, 1573–1580 (1976); 75 Zitate] [Rd 920 -R]

Über schnelle Reaktionen von Carbanionen und Carbokationen in Lösung berichten L. M. Dorfman, R. J. Sujdak und B. Bockrath. Diese Spezies lassen sich mit der Pulsradiolyse-Technik erzeugen und untersuchen. Für viele Reaktionen wurden absolute Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Das Benzyl-Anion (PhCH_2^{\ominus}) wurde sowohl ungepaart als auch als Ionenpaar ($\text{PhCH}_2^{\ominus}, \text{Na}^{\oplus}$) in Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran dargestellt:



Das Benzyl-Anion zeigt eine UV-Bande bei 362 nm; das Ionenpaar absorbiert bei 355 nm. Besonders eingehend untersucht wurden die Reaktionen dieser Spezies mit Alkoholen. Carbokationen, z. B. das Benzyl-Kation (PhCH_2^{\oplus}), wurden durch Pulsradiolyse in Halogenkohlenwasserstoffen erhalten:



Das Carbokation PhCH_2^{\oplus} weist eine Absorptionsbande bei 363 nm auf. Die Lebensdauer derartiger Kationen ist größer als 1 μs . Untersucht wurden u. a. ihre Reaktionen mit Halogenid-Ionen und tert. Aminen. [Fast Reactions of Carbanions and Carbocations in Solution. Acc. Chem. Res. 9, 352–357 (1976); 42 Zitate]

[Rd 914 -L]

Klinische Enzymologie ist das Thema einer Übersicht von D. M. Goldberg. In dieser Arbeit wird die Bestimmung einiger wichtiger Enzyme besprochen, die im menschlichen Körper vorkommen, vor allem von Phosphatasen, Peptidasen, Aminotransferasen und Phosphokinasen. Da viele Krankheiten und Stoffwechselstörungen von Konzentrationsänderungen dieser Enzyme begleitet werden, ist die Enzymbestimmung sehr wertvoll für die Diagnose. [Clinical Enzymology. Progr. Med. Chem. 13, 1–158 (1976); 1371 Zitate]

[Rd 917 -F]

Der Oberfläche von Titandioxid ist eine Übersicht von G. D. Parfitt gewidmet. Rutil- und Anatasform werden getrennt betrachtet; wenn möglich werden die Herstellungsbedingungen und die Herkunft der Proben angegeben. Die meisten Proben wurden durch Oxidation oder Hydrolyse von Titantetrachlorid oder durch Hydrolyse von Titansulfat gewonnen; die Oberflächeneigenschaften der Produkte hängen stark davon ab, ob sie noch Anionen enthalten. Die Teilchengröße muß ebenfalls berücksichtigt werden. Auf das umfangreiche Kapitel über die Hydroxylierung der Oberfläche sei besonders hingewiesen. [The Surface of Titanium Dioxide. Progr. Surf. Membr. Sci. 11, 181–226 (1976); 130 Zitate]

[Rd 919 -F]

Über die Aufklärung von Struktur und Spezifität von Chromatin durch immunologische Methoden berichtet M. Bustin. Chromatin, ein Komplex aus DNA, RNA, Histonen und Nichthiston-Proteinen, ist verantwortlich für die Regulation des Abrufs

der genetischen Information, die in der DNA gespeichert ist. Untersuchungen über die Funktion einzelner Chromosomen-Proteine während des Lebens-Zyklus der Zelle kränken daran, daß man diese Proteine nicht auf einfache Weise bestimmen kann. Eine Möglichkeit zum spezifischen Nachweis bieten die Antikörper, die sich gegen verschiedene Komponenten des Chromatins herstellen lassen. Leider ergaben derartige Bestimmungen bisher noch keine quantitativen Werte; diese sind zu erwarten, sobald sich die Methoden zur Herstellung von Kernbestandteilen verfeinert haben. [Chromatin Structure and Specificity Revealed by Immunological Techniques. FEBS Lett. 70, 1-10 (1976); 71 Zitate]

[Rd 921 -R]

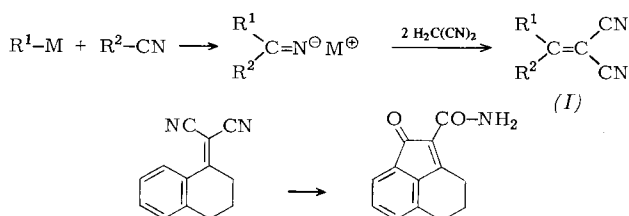
Biologische Rhythmen, die in der Zirbeldrüse stattfinden, bilden das Thema eines Aufsatzes von S. Binkley. Besonderes Gewicht wurde auf die Serotonin-N-Acetyltransferase gelegt, die bei der Biosynthese von Melatonin aus Serotonin eine Rolle spielt. Dieses Enzym wurde in Ratten und Hühnchen untersucht. Es unterliegt zirkadianen Schwankungen, die nicht nur mit dem Hell-Dunkel-Zyklus zusammenhängen, sondern auch in ständiger Dunkelheit andauern, bei ständiger Beleuchtung dagegen verschwinden. Bei Ratten erfolgt die Licht-Rezeption über die Augen, bei Hühnchen über extraretinale Photorezeptoren. [Pineal Gland Biorhythms: N-Acetyltransferase in Chicken and Rats. Fed. Proc. 35, 2347-2352 (1976); 43 Zitate]

[Rd 922 -R]

Mit Synthese und Funktion von Prostaglandinen im Herz befaßt sich P. Needleman. Das isolierte perfundierte Kaninchenherz kann Prostaglandine schnell synthetisieren, freisetzen und inaktivieren. Prostaglandine beeinflussen den Widerstand der Herzkranzgefäße und damit die Arbeitsfähigkeit des Herzens. Die Biosynthese geht von Arachidonsäure aus, die in einer Passage durch das Herz in prostaglandinartige Substanzen übergeführt wird. Arachidonsäure und Bradykinin bewirken gemeinsam einen Abfall im Widerstand der Herzkranzgefäße; dieser Effekt hängt direkt mit Biosynthese und Freisetzung von prostaglandinartigen Substanzen zusammen. Das Phänomen konnte durch Injektion eines peptidartigen Inhibitors des Bradykinin-Abbaus gesteigert werden. Indomethacin dagegen, ein Inhibitor der Prostaglandin-Biosynthese, verringert die von Bradykinin und Arachidonsäure bewirkte Senkung des Widerstands der Kranzgefäße. [The Synthesis and Function of Prostaglandins in the Heart. Fed. Proc. 35, 2376-2381 (1976); 45 Zitate]

[Rd 923 -R]

Die Verwendung von Malononitril für Anellierungsreaktionen über Alkylidenmalononitrile (1) als Zwischenstufen behandeln E. Campaigne und S. W. Schneller in einer Übersicht. Die Verbindungen (1) lassen sich durch Knoevenagel-Kon-

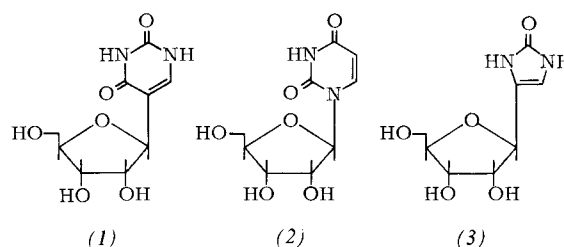


densation von Carbonylverbindungen und Malononitril unter Basenkatalyse oder, vielfach vorteilhafter, aus einer Organometall-Verbindung, einem Nitril und Malononitril herstellen.

Die Alkylidenmalononitrile (1) sind ein wertvolles System zur Anellierung carbocyclischer oder heterocyclischer Ringe, wobei elektronische Effekte und sterische Verhältnisse den Reaktionsverlauf entscheidend beeinflussen. Durch Cyclisierung in sauren Medien können fünf- oder sechsgliedrige Carbocyclen (Indenone, Indanone, Naphthaline) oder aromatische Heterocyclen (Lactone, Cumarine) erhalten werden. [Cyclization of Ylidenmalonodinitriles. Synthesis 1976, 705-716; 32 Zitate]

[Rd 912 -M]

Mit der Chemie und Biochemie von C-Nucleosiden beschäftigen sich G. D. Daves, Jr. und C. C. Cheng. Bei den C-Nucleosiden, z. B. (1), ist die Kohlenhydratkomponente mit der Base durch eine CC-Bindung verknüpft, die hydrolytisch stabil ist. Einige C-Nucleoside können als Enzymsubstrate dienen; so wird Pseudouridin (1) auf der Nucleotid- und Polynucleotidebene



als Uridin (2) angesehen. Inzwischen kennt man über zehn natürliche C-Nucleoside; sechs davon, z. B. Showdomycin (3), sind Antibiotika. [The Chemistry and Biochemistry of C-Nucleosides. Progr. Med. Chem. 13, 303-349 (1976); 265 Zitate]

[Rd 918 -F]

Mit Einflüssen auf die chemische Selektivität befaßt sich P. Rys in einem Übersichtsbeitrag. Daß mehrere chemische Reaktionen miteinander konkurrieren können, ist ein bekanntes Phänomen. Die kinetische chemische Selektivität ist als Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten zweier konkurrierender Reaktionen, die thermodynamische chemische Selektivität als Verhältnis ihrer Gleichgewichtskonstanten definiert. Wenn Diffusions- oder Adsorptionseffekte die Geschwindigkeit mindestens einer der Reaktionen ändern, wird die Selektivität maskiert. In spezifischen Fällen ließ sich zeigen, daß die Produktverteilung z. B. von der Lebensdauer vorgelagerter Komplexe der Reaktionspartner, von der räumlichen Orientierung der Reaktionspartner in diesen Komplexen oder von den Diffusionsbedingungen abhängt. [Disguised Chemical Selectivities. Acc. Chem. Res. 9, 345-351 (1976); 58 Zitate]

[Rd 913 -L]

Über den Einfluß von Prostaglandinen auf das Verhalten der Blutgefäße berichten J. C. McGiff, K. U. Malik und N. A. Terragno. Prostaglandine sind Gewebshormone, die ihre Wirkung in unmittelbarer Nähe des Bildungsorts entfalten. Endogene Prostaglandine, z. B. PGE₂, wirken der Vasokonstriktion und der antinatriuretischen Wirkung von zirkulierenden blutdrucksteigernden Hormonen entgegen und steuern die Freisetzung von Noradrenalin. Dafür spricht die erhöhte Empfindlichkeit von Gefäßen mit niedriger oder gehemmter Prostaglandin-Synthesegeschwindigkeit auf Stimulierung durch blutdrucksteigernde Hormone und die Hemmung der Wirkung dieser Hormone durch exogenes Prostaglandin. [Prostaglandins as Determinants of Vascular Reactivity. Fed. Proc. 35, 2382-2387 (1976); 53 Zitate]

[Rd 924 -R]