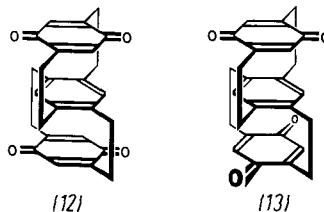


thylene). 5.69 und 5.74 (jeweils s, 2H, chinoid), 6.18 (s, 2H, innerer Ring). Im Gegensatz zur Darstellung der einfachen [2.2]- und [3.3]Paracyclophan-Chinhydrone durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Benzochinonophane<sup>[1, 2]</sup> entstanden bei der katalytischen Hydrierung von (12) und (13) – möglicherweise wegen der geringeren Stabilisierung der Chinhydrone-Zwischenstufe – stets Gemische von Tetrahydroxy-Verbindung, unumgesetztem Benzochinonophan und Chinhydrone, aus denen letzteres bisher nicht befriedigend abgetrennt werden konnte.



Die Dimethylether (3) und (4) der Chinhydrone (1) und (2) konnten jedoch bei der – offenbar unvollständigen – Demethylierung von (7) und (8) nach Silberoxid-Oxidation als Nebenprodukte (ca. 2 % Ausb.) der Darstellung von (12) bzw. (13) durch Chromatographie (Kieselgel, Chloroform) rein erhalten werden: (3) bildet rote Nadeln,  $F_p = 224\text{--}226^\circ\text{C}$  (aus Methanol); MS:  $M^+$  ber. für  $C_{28}H_{28}O_4$  428.1987, gef. 428.1960;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.0\text{--}3.5$  (m, 16H, Methylen), 3.61 (s, 6H, Methoxy), 5.60 (s, 2H, äußerer Ring), 5.66 (s, 2H, äußerer Ring), 6.16 (s, 2H, innerer Ring); (4) bildet dunkelrote Kristalle (aus Ethanol, Zers.  $> 260^\circ\text{C}$ ); MS:  $M^+$  ber. für  $C_{28}H_{28}O_4$  428.1987, gef. 428.1981;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.8\text{--}3.5$  (m, 16H, Methylen), 3.58 (s, 6H, Methoxy), 5.56 (s, 2H, äußerer Ring), 5.65 (s, 2H, äußerer Ring), 5.85 (s, 2H, innerer Ring).

(3) und (4) zeigen im Bereich von 350 bis 550 nm eine breite CT-Absorptionsbande [(3):  $\lambda_{\text{max}} = 437\text{ nm}$  ( $\epsilon = 2270$ ), (4):  $\lambda_{\text{max}} = 415\text{ nm}$  ( $\epsilon = 2010$ ); in Chloroform]. Da diese Bande konzentrationsunabhängig ist, muß ihr ein intramolekularer CT-Übergang zugrundeliegen, der in „vertikaler Konjugation“ durch das zwischen Donor und Acceptor eingeschobene  $\pi$ -Elektronensystem übertragen wird<sup>[8]</sup>. Wie der Vergleich von (3) und (4) zeigt, geht dabei allerdings die bei den einfachen Donor-Acceptor-[2.2]Paracyclophänen beobachtete<sup>[1, 2]</sup> Orientierungsabhängigkeit der CT-Absorption weitgehend verloren.

Eingegangen am 26. September 1977 [Z 843 b]

- [1] Orientierungseffekte auf Charge-Transfer-Wechselwirkungen, 14. Mitteilung. – 13. Mitteilung: *H. A. Staab, C. P. Herz*, Angew. Chem. 89, 839 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 11 (1977).
- [2] a) *W. Rebafka, H. A. Staab*, Angew. Chem. 85, 831 (1973); 86, 234 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 776 (1973); 13, 203 (1974); Chem. Ber. 110, 3333 (1977); b) *H. A. Staab, C. P. Herz, H.-E. Henke*, Chem. Ber. 110, 3351 (1977); c) *H. A. Staab, H. Haffner*, Tetrahedron Lett. 1974, 4397; Chem. Ber. 110, 3358 (1977); *H. A. Staab, V. Taglieber*, ibid. 110, 3366 (1977); *D. Schweitzer, K. H. Hauser, V. Taglieber, H. A. Staab*, Chem. Phys. 14, 183 (1976); d) vgl. die MO-Berechnungen von *H. Vogler, G. Ege, H. A. Staab*, Tetrahedron 31, 2441 (1977); Mol. Phys. 33, 923 (1977).
- [3] *H. A. Staab, C. P. Herz*, Angew. Chem. 89, 406, 407 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 392, 394 (1977).
- [4] *D. T. Longone, H. S. Chow*, J. Am. Chem. Soc. 86, 3898 (1964); 92, 994 (1970); *T. Otsubo, S. Mizogami, I. Otsubo, Z. Tozuka, A. Sakagami, Y. Sakata, S. Misumi*, Bull. Chem. Soc. Jpn. 46, 3519 (1973).
- [5] *C. P. Herz*, unveröffentlicht.
- [6] Analysenwerte, Molekulargewichte und spektroskopische Daten stimmen mit den angegebenen Strukturen überein.
- [7] Diese Aufspaltung wird in  $\text{CDCl}_3$  sowie  $\text{CCl}_4$  (80 MHz) nicht beobachtet.
- [8] Vgl. hierzu *H. Tatemitsu, T. Otsubo, Y. Sakata, S. Misumi*, Tetrahedron Lett. 1975, 3059.

## RUNDSCHAU

Diese Rubrik enthält Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel. Photokopien der referierten Publikationen können bei der Technischen Informationsbibliothek, Am Welfengarten 1B, D-3000 Hannover 1, bestellt werden. Einen Schlüssel zu den abgekürzten Quellenangaben bietet der „Bibliographic Guide for Editors and Authors“, der vom Verlag Chemie bezogen werden kann.

**Thioether (Sulfide)** haben als Reagentien für organische Synthesen in den letzten Jahren zunehmend an Interesse gewonnen, denn sie sind unter sauren und alkalischen Bedingungen beständig, können schwefel-stabilisierte Carbanionen bilden und lassen sich durch reduktive oder oxidative Spaltung der C—S-Bindung in anders substituierte Verbindungen umwandeln. Einen zusammenfassenden Überblick über die Methoden zur Synthese von Thioethern, über die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen und über ihre Reaktionen hat *W. Tagaki* geschrieben. [Sulfides in *S. Oae*: Organic Chemistry of Sulfur. Plenum Press, New York 1977, S. 231–302; 210 Zitate]

[Rd 966]

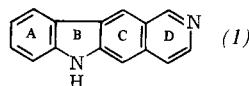
**Eine Kontrolle auf der Ebene der Substratversorgung** bei der Synthese von Phenylpropankörpern in Pflanzen schlägt *U. Marigna* vor. Damit wird eine Alternative zur Regulation auf der Ebene der Enzymaktivität aufgezeigt. Die Aktivität des Schlüsselenzyms, der Phenylalanin-Ammoniak-Lyase, weist oft keine Beziehung zur Akkumulation von Phenylpropankörpern auf; meist übersteigt die tatsächliche Enzymaktivität diejenige bei weitem, die für die gemessene Synthesegeschwindigkeit erforderlich wäre. Eine Zugabe von externem Phenylalanin läßt auch die Synthese von Phenylpropankörpern ansteigen. Proteinstoffwechsel und Synthese von Flavonoiden und Zimtsäurederivaten dagegen stehen in Pflanzen in einem ausgewogenen Verhältnis. [Control at the Level of Substrate Supply – An Alternative in the Regulation of Phenylpropanoid Accumulation in Plant Cells. Phytochemistry 16, 419–426 (1977); 120 Zitate]

[Rd 982]

**Die Koordination von Fettabbau und Citronensäurezyklus** erörtern *P. W. Hochachka, J. R. Neely* und *W. R. Driedzic*. Die wesentlichen Berührungs punkte beider Stoffwechselwege sind der gemeinsame Bedarf an Coenzym A,  $\text{NAD}^+$  und an Oxidationskapazität für  $\text{FADH}_2$ . Auf diese Weise kann die Zelle eine genaue Koordination zwischen Fettsäureaktivierung im Cytosol,  $\beta$ -Oxidation von Fettsäuren in den Mitochondrien

und vollständiger Oxidation von Acetyl-Coenzym A zu  $\text{CO}_2$  über den Citronensäurezyklus innerhalb eines weiten Spielraums an Energiebedarf und Sauerstoffangebot aufrechterhalten. [Integration of Lipid Utilization with Krebs Cycle Activity in Muscle. Federation Proc. 36, 2009–2014 (1977); 57 Zitate] [Rd 983]

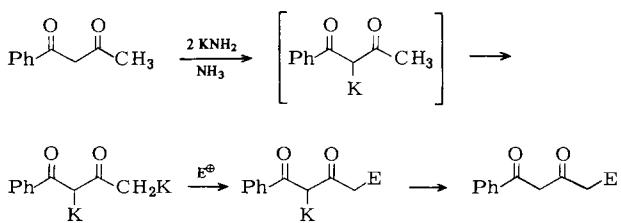
**Die Synthese von 6H-Pyrido[4,3-*b*]carbazol (1) und seinen Derivaten** behandelt *M. Sainsbury* in einer Übersicht. Das (1)-Gerüst liegt Alkaloiden zugrunde, z. B. Ellipticin, Olivacin, Guatambuin, die in Pflanzen der Familie der *Apocynaceae* vorkommen. Diese Stoffe sind biogenetisch interessant, und Derivate sind möglicherweise als Antikrebspharmaka aussichtsreich. Die bisher bekannten Synthesewege für das (1)-Gerüst lassen sich in drei Gruppen gliedern: Nach der Fischerischen Indolsynthese werden 6-Isochinolon-Derivate (Ring C



und D) mit Arylhydrazinen zu Arylhydrazenen umgesetzt, die man anschließend cyclisiert. Aus Carbazolen (Ring A, B und C) wird das (1)-Gerüst durch Formylierung nach *Vilsmeier*, Kondensation mit 2,2-Diethoxyethylamin, Hydrierung, Cyclisierung und Dehydrierung aufgebaut. Andere Synthesen gehen von Indolen, z. B. Graminderivaten (Ring A und B) aus, die mit substituierten Pyridinen kondensiert werden. Durch Cyclisierung (Ring C) entstehen (1)-Derivate. [The Synthesis of 6H-Pyrido[4,3-*b*]carbazoles. Synthesis 1977, 437–448; 33 Zitate]

[Rd 984]

**Di- und Polyalkalimetall-Derivate von organischen Verbindungen mit funktionellen Gruppen** behandeln *E. M. Kaiser, J. D. Petty* und *P. L. A. Knutson* in einer Übersicht. Durch Einwirkung von zwei oder mehr Äquivalenten starker Alkalimetallbasen (Alkalimetallamide, Organolithiumverbindungen) bilden sich aus zahlreichen organischen Verbindungen Di- und Polyalkalimetall-Derivate, die mit elektrophilen Reagentien wertvolle Verbindungen ergeben. Die Mehrfachmetall-



lierung verläuft nach folgendem Schema: Metallierung des am stärksten sauren Protons zu einer schwach nucleophilen intermedienären Verbindung, anschließende Metallierung eines zweiten Protons zu einer stärker nucleophilen Verbindung, die bei der Kondensation mit dem Elektrophil gewöhnlich regiospezifisch an diesem anionischen Zentrum reagiert. [Di- and Polyalkali Metal Derivatives of Heterofunctionally Substituted Organic Molecules. Synthesis 1977, 509–550; 306 Zitate] [Rd 985]

**Mechanismen von Polymerisationen in fester Phase** diskutiert *G. Wegner* am Beispiel der Vier-Zentren-Photopolymerisation von Diolefinen, die zu Polymeren mit Cyclobutan-Ringen in der Hauptkette führt, und der Polymerisation von Diacetyle-

nen. Beide Verfahren liefern hochkristalline Produkte, und in einigen Fällen ist es sogar möglich, nahezu fehlerfreie makroskopische Kristalle zu gewinnen. Der Reaktionsverlauf sowie die Kristall- und Molekülstruktur des Produktes hängen von der Packung der Monomer-Moleküle im Ausgangskristall ab. [Solid-State Polymerization Mechanisms. Pure Appl. Chem. 49, 443–454 (1977); 36 Zitate]

[Rd 971]

**Die Literatur über Di- und Polysulfide** ist außerordentlich umfangreich. Eine von *L. Field* über dieses Gebiet geschriebene Zusammenfassung führt 282 bis zum Jahr 1973 erschienene Veröffentlichungen auf. Rund ein Drittel davon sind Review-Artikel. Arbeiten über Disulfide und deren Oxidationsprodukte überwiegen, doch überrascht, wie wenige davon biologisch wichtigen Disulfiden gewidmet sind. S–S-Brücken sind für die räumliche Struktur und damit für die physiologische Aktivität zahlreicher Proteine von Bedeutung. Der Bericht behandelt die physikalischen Eigenschaften und Reaktionen von Disulfiden und Polysulfiden sowie die Methoden zur Synthese dieser Verbindungen. [Disulfides and Polysulfides in *S. Oae*: Organic Chemistry of Sulfur. Plenum Press, New York 1977, S. 303–382; 282 Zitate]

[Rd 967]

**Mit der Photolyse gesättigter Alkohole, Ether und Amine** beschäftigt sich eine von *C. von Sonntag* und *H.-P. Schuchmann* geschriebene Übersicht. Diese Verbindungen sind im nahen Ultraviolet transparent und beginnen (mit Ausnahme der Amine) erst in der Nähe von 200 nm merklich zu absorbieren. Obwohl dieses Spektralgebiet experimentell gut zugänglich ist, weiß man über das photolytische Verhalten gesättigter Alkohole, Ether und Amine nur wenig, und der Bericht wurde auch in der Absicht geschrieben, die Forschung auf diesem Gebiet anzuregen. [Photolysis of Saturated Alcohols, Ethers, and Amines. Adv. Photochem. 10, 59–145 (1977); 195 Zitate]

[Rd 977]

**Über proteinartige Inhibitoren von  $\alpha$ -Amylase in Weizen** geben *V. Buonocore, T. Petrucci* und *V. Silano* eine Übersicht. Es werden die Lokalisation im Samen, die molekularen Eigenschaften und die biologische Bedeutung erörtert. Weitere Themen sind die Inhibitionsspezifität, die strukturellen Voraussetzungen, die für die Wechselwirkung zwischen Enzym und Inhibitor erforderlich sind, und die Bedeutung des Vorkommens der Inhibitoren in Nahrungsstoffen. Schließlich werden genetische Aspekte der Inhibitorschaltung und die Möglichkeit dargelegt, durch Züchtung neuer Weizensorten Nährwert und Resistenz gegen Insekten zu verbessern. [Wheat Protein Inhibitors of  $\alpha$ -Amylase. Phytochemistry 16, 811–820 (1977); 87 Zitate]

[Rd 980]

**Über den Einfluß von Arzneistoffen und Hormonen auf die Lipolyse im Herz** berichten *J. J. Lech, G. J. Jesmok* und *D. N. Calvert*. Im Gegensatz zur Lipase aus Fettgewebe, für die ein direkter Einfluß von cyclo-AMP nachgewiesen werden konnte, läßt sich eine hormonelle Kontrolle des Herz-Enzyms bisher nur indirekt erschließen. Damit liegt möglicherweise der durch Hormone, Arzneistoffe oder körperliche Bewegung beschleunigte Lipolyse im Herzmuskel ein Mechanismus zu grunde, der allgemein in Aktion tritt, wenn endogene Substrate aufgrund eines erhöhten Energiebedarfs abgerufen werden müssen. [Effect of Drugs and Hormones on Lipolysis in Heart. Federation Proc. 36, 2000–2008 (1977); 76 Zitate]

[Rd 981]