

Das Racemat (10b)^[9] gibt beim Erhitzen in Chlorbenzol-Lösung auf 100°C ein Gleichgewicht mit der *meso*-Form (10b) im Verhältnis 4:1.

Arbeitsvorschrift

50 mmol 2-Azoisobutyronitril und 100 mmol Olefin (7) werden in einer 120 ml-Ampulle in 80 ml wasserfreiem Benzol gelöst und unter dreimaligem Einfrieren und Auftauen entgast. Man schmilzt die Ampulle im Vakuum zu und erhitzt sie 15 h im Ölbad auf 75 bis 80°C. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels extrahiert man das gebildete Dimer (12) mit Petrolether (K_p =60 bis 90°C). Das Bisaddukt (11) lässt sich sodann mit Diethylether extrahieren. Der unlösliche Rückstand im Falle von (7b) besteht aus der *meso*-Form (10b) und der *DL*-Form (10b') des Dimers von (9). Nach dem Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan (4:1) lassen sich

große Kristalle von (10b') aus dem pulverförmig ausfallenden (10b) auslesen.

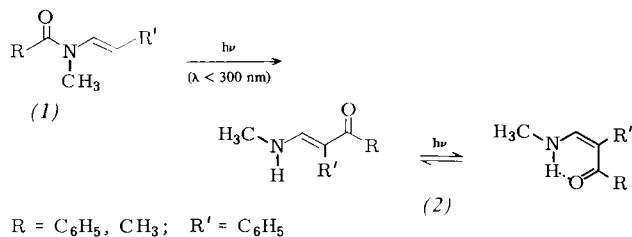
Eingegangen am 22. Mai,
in geänderter Fassung am 21. Juni 1978 [Z 43]

- [1] Wir bevorzugen diese Bezeichnung gegenüber „*meso*-Stabilisierung“ [2a] oder „push-pull-Substitution“ [2b].
[2] a) R. W. Baldoek, P. Hudson, A. R. Katritzky, F. Sati, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1974, 1422; b) A. T. Balaban, Rev. Roum. Chim. 16, 725 (1971); A. T. Balaban et al., Tetrahedron 33, 2249 (1977).
[3] LCAO/SCF: G. Leroy, D. Peeters, L. Stella, Z. Janousek, R. Merényi, H. G. Viehe, noch unveröffentlicht.
[4] Übersicht: K. Deuchert, S. Hünig, Angew. Chem. und Angew. Chem. Int. Ed. Engl., im Druck.
[5] K. D. Gundermann, R. Röhrl, Justus Liebigs Ann. Chem. 1974, 1661; H. G. Aurich, B. Deutschle, W. Weiss, J. Chem. Res. (S) 1977, 301.
[6] L. de Vries, J. Am. Chem. Soc. 99, 1982 (1977); 100, 926 (1978); N. Heimer, J. Org. Chem. 42, 3767 (1977).
[7] (7a): S. C. Temin, J. Org. Chem. 22, 1714 (1957); (7b): K. D. Gundermann, R. Thomas, Chem. Ber. 89, 1263 (1956).
[8] W. Naarmann, W. Wittmer, BASF AG, persönliche Mitteilung.
[9] Röntgen-Strukturanalyse: M. Van Meerssche, G. Germain, J. P. Declercq.

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.

Mit der Photochemie von Enamiden befasst sich G. R. Lenz. Enamide (*N*-Acyl-enamine) sind im Grundzustand wenig reaktiv, führen jedoch im angeregten Zustand zu einer Fülle von Reaktionen. So lagern sich einfache Enamide wie (1) photo-

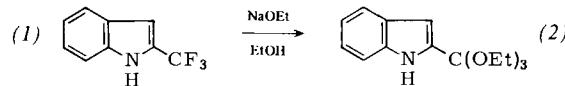


chemisch in vinyloge Amide (2) um. Aus Dienamiden sind durch Photocyclisierung komplizierte Heterocyclen zugänglich, z. B. mit Benzylisochinolin- oder Indolalkaloid-Gerüst; derartige Reaktionen können die Naturstoffsynthese erleichtern. [The Photochemistry of Enamides. Synthesis 1978, 489–518; 143 Zitate]

[Rd 34]

Umsetzungen von CF₃-substituierten Arenen mit nucleophilen Reagentien stellen Y. Kobayashi und I. Kumadaki zusammen. Früher hielt man CF₃ an aromatischen Verbindungen für einen sehr stabilen Substituenten, doch zeigte sich, daß CF₃-Gruppen an Chinolinen, Indolen, Benzofuranen und Benzolderivaten viele Reaktionen mit Nucleophilen eingehen können. Beispielsweise bildet 2-(Trifluormethyl)indol (1) mit

NaOC₂H₅ in Ethanol durch S_N1-Reaktion das Produkt (2). Während Benzotrifluorid unter diesen Bedingungen nicht angegriffen wird, lässt es sich nach Einführung einer *p*-Amino-



gruppe von NaNH₂ in Ammoniak zu *p*-Aminobenzonitril abbauen. [Reactions of Aromatic Trifluoromethyl Compounds with Nucleophilic Reagents. Acc. Chem. Res. 11, 197–204 (1978); 20 Zitate]

[Rd 31]

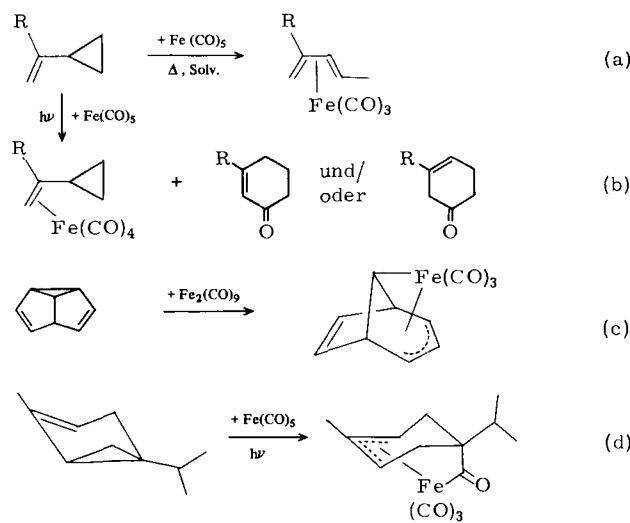
Über unlösliche saure Salze vierwertiger Metalle berichtet G. Alberti. Derartige anorganische Ionenaustauscher könnten u. a. wegen ihrer Beständigkeit gegen Wärme und Strahlung Bedeutung erlangen. Prototyp ist Zr(HPO₄)₂·H₂O, das in einer Schichtstruktur kristallisiert (Schichtabstand 7.56 Å). Die Struktur enthält Hohlräume, die durch Öffnungen von maximal 2.64 Å Durchmesser verbunden sind. Anders als bei Zeolithen kann der Schichtabstand vergrößert werden, z. B. durch Austausch eines Protons pro Formeleinheit gegen Natrium; im resultierenden ZrHPO₄·NaPO₄·5H₂O beträgt er 7.6 bis 11.8 Å. Wird nunmehr Na⁺ durch H⁺ ersetzt, entsteht eine Form mit 5–7 H₂O und 10.4 Å Schichtabstand, in der auch die Öffnungen zwischen den Hohlräumen vergrößert sind, so daß jetzt auch große Kationen ausgetauscht werden können. [Syntheses, Crystalline Structure, and Ion-Exchange Properties of Insoluble Acid Salts of Tetravalent Metals and Their Salt Forms. Acc. Chem. Res. 11, 163–170 (1978); 80 Zitate]

[Rd 30]

Asymmetrische Synthesen stellen D. Valentine, Jr. und J. W. Scott unter dem Aspekt der präparativen Brauchbarkeit zusammen. Dabei werden nur Synthesen berücksichtigt, bei denen die chiralen Moleküle ausschließlich durch chemische Reagentien erzeugt werden und bei denen die Enantiomere im Verhältnis von mindestens 3:1 entstehen. Als Ausgangsstoffe dienen Enamine und *N*-substituierte Imine, Olefine ohne Heteroatome an der Doppelbindung sowie Carbonylverbindungen. [Asymmetric Synthesis. Synthesis 1978, 329–356; 333 Zitate]

[Rd 33]

Metallinduzierte Umlagerungen und Insertionen in Vinylcyclopropane und verwandte Verbindungen beschreibt *S. Sarel*. Vinylcyclopropane können mit Carbonyleisen-Verbindungen vier Typen von Reaktionen eingehen (a-d). Dabei erwies sich



Fe(CO)₅ als wirkungsvolles „Homodienophil“, und Vinyl- sowie Divinylcyclopropane wurden als neue Quelle für 4 bzw. 6 zur Koordination an Metalle geeignete π -Elektronen erkannt. [Metal-Induced Rearrangements and Insertions into Cyclopropyl Olefins. Acc. Chem. Res. 11, 204–211 (1978); 44 Zitate]

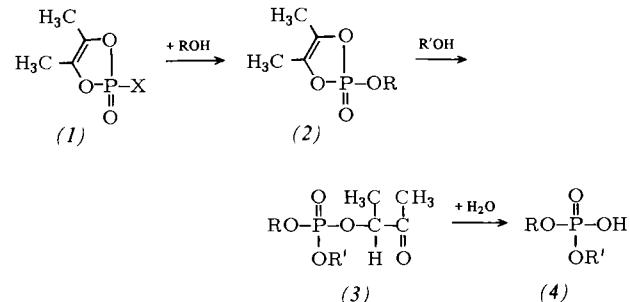
[Rd 32]

Die Verknüpfung zwischen Teichonsäure und Peptidoglykan in bakteriellen Zellwänden behandeln *J. Coley, E. Tarelli, A. R. Archibald und J. Baddiley*. Obwohl sich Teichonsäure aus Zellwandpräparaten extrahieren und auf diese Weise vom vollkommen unlöslichen Peptidoglykan trennen lässt, ist die Wechselwirkung zwischen beiden Zellwandbestandteilen nicht rein elektrostatischer Natur, sondern enthält auch eine

kovalente Komponente. Als kovalente Bindungen, die am Zusammenhalt beteiligt sind, wurden die säurelabile *N*-Acetylglucosamin-1-phosphat-Bindung und eine alkalilabile Phosphodiester-Bindung zwischen der Alkohol- und der Zuckerkomponente erkannt. Die Anwesenheit gleichartiger oder ähnlicher Verknüpfungsstellen in Zellwänden von sonst ganz anderer Struktur lässt vermuten, daß verschiedene Spezies den gleichen Mechanismus für die Verknüpfung beider Zellwandbestandteile benutzen. [The Linkage between Teichoic Acid and Peptidoglycan in Bacterial Cell Walls. FEBS Lett. 88, 1–9 (1978); 37 Zitate]

[Rd 27]

Die Phosphorylierung mit cyclischen Endiolphosphaten (1), X = z. B. Cl, ist das Thema einer Übersicht von *F. Ramirez* und *J. F. Marecek*. Die Synthese von Phosphorsäurediestern des Typs (4) aus den Alkoholen ROH und R'OH und dem Endiolphosphat (1) hat u. a. den Vorteil, daß die cyclischen Phosphate (1) sehr reaktiv sind, daß der Schritt (2) \rightarrow (3)



z. B. von Imidazol oder Triethylamin wirkungsvoll katalysiert wird und daß die Bildung symmetrischer Diester durch Umesterung praktisch unterbleibt. Das von (1) abgeleitete Pyrophosphat eignet sich u. a. für Synthesen von Desoxyribooligonucleotiden und Phospholipiden. [Phosphorylation by Means of Cyclic Enediol Phosphates. Acc. Chem. Res. 11, 239–245 (1978); 47 Zitate]

[Rd 35]

NEUE BÜCHER

Transport durch biologische Membranen. Von *M. Höfer*. Verlag Chemie GmbH, Weinheim–New York 1977. 1. Aufl., IX, 128 S., 49 Abb., 6 Tab., Br. DM 44.—.

Um es vorweg hervorzuheben: Der Autor hat eine lang gewünschte komprimierte deutschsprachige Darstellung über die gegenwärtigen Vorstellungen des Transports von Molekülen durch biologische Membranen abgefaßt, die einen schnellen Zugang zu diesem schon schwer überschaubaren Gebiet ermöglicht.

Das Buch diskutiert vor allem die kinetischen und theoretischen Aspekte des Membrantransports. Dies entspricht auch dem bisherigen Trend der „Transportforschung“: Die Struktur der Membran wird als „black box“ eingesetzt, und die Konzentration oder die Konzentrationsänderungen von Ionen oder Metaboliten werden beiderseits der Membran gemessen. Erst in den letzten Jahren ging man daran, die molekularen Komponenten, die die Transportsysteme aufbauen, zu isolieren.

Der Autor behandelt die Probleme des Transports durch biologische Membranen in fünf Kapiteln: 1. Struktur und Funktion biologischer Membranen, 2. Transportfunktion biologischer Membranen (z. B. Grundgesetze, Diffusion von Io-

nen, trrägervermittelter Transport), 3. Kinetik des katalysierten Transports (z. B. Transportkinetik unter Gleichgewichtsbedingungen, Kinetik des Gegentransports, trrägervermittelter Transport und Diffusion, Hemmung des Transportes), 4. Aktive Transportvorgänge (z. B. Phosphotransferase-System bei Bakterien, Na^+ -Pumpe, Chemiosmotische Theorie, Kinetik des aktiven trrägervermittelten Transports), 5. Molekulare Grundlagen des trrägervermittelten Transports (z. B. Trägermoleküle, Probleme der Trägerisolierung, Ionophore, Rekonstitution von Transportsystemen). In einem Anhang werden die Grundlagen kinetischer Ableitungen und der dazugehörende mathematische Apparat ausführlich behandelt.

Da das Buch überwiegend kinetisch orientiert ist, werden experimentelle Probleme zum Teil kaum angeschnitten: Wie isoliert man Membranvesikel? Wie prüft man, ob Membranvesikel offen oder geschlossen sind? Ändern sich die Permeations-eigenschaften von Eukaryontenmembranen durch die Isolierung?

Ebenso beschränkte sich der Autor bei der Darstellung der gegenwärtigen Membranmodelle auf das Polymermembranmodell. Für dieses Modell sprechen nicht allzuviel