

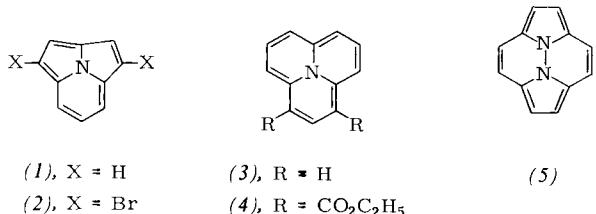
das analog (8) aus 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-dihydroxybenzol und *tert*-Butylphosphonyldichlorid dargestellt wurde (65%, Fp = 85–86°C).

Eingegangen am 10. August 1978 [Z 81]

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.

Über Cyclazine und verwandte N-überbrückte Annulene berichten *W. Flitsch* und *U. Krämer*. Cyclazine sind konjugierte, ungesättigte, cyclische Moleküle, die durch drei kovalente, von einem zentralen N-Atom ausgehende Bindungen in einer



Ebene gehalten werden. Das beständige Cycl[3.2.2]azin (1) und seine Derivate, die z. B. aus Indolizinen oder 3H-Pyrrolizinen dargestellt werden können, haben aromatischen Charakter. Mit Brom läßt sich (1) in das Dibromid (2) umwandeln. Das unbeständige, nur unter N₂ haltbare Cycl[3.3.3]azin (3) ist auf dem Umweg über den Ester (4) aus einem Chinoliziniumsalz synthetisiert worden. Mit Bromdampf ergibt (3) das Dibromid des Cyclazin-Dikations. – Cyclazine mit zusätzlichen Heteroatomen im Gerüst sowie Annulene mit Hydrazinbrücken, z. B. (5), werden ebenfalls in der Zusammenfassung besprochen. [Cyclazines and Related N-Bridged

CAS-Registry-Nummern:

(1): 68108-82-7 / (2): 68108-83-8 / (3): 68108-84-9 / (4): 68108-85-0 /
 (5): 692-47-7 / (6): 68108-86-1 / (7): 34309-91-6 / (8): 68108-87-2 /
 (9): 68108-88-3 / ¹³C: 14762-74-4.

- [1] P. Burns, G. Capozzi, P. Haake, Tetrahedron Lett. 1972, 925; A. J. Fry, L. L. Chung, ibid. 1976, 645.
 - [2] K. A. Petrov, V. A. Chauzov, T. S. Erokhina, I. V. Pastukhova, Zh. Obshch. Khim. 46, 2494 (1976); vgl. E. W. Koos, J. P. Vander Kooi, E. E. Green, J. K. Stille, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 1085.
 - [3] a) U. Schmidt, Angew. Chem. 87, 535 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 523 (1975); S. Nakayama, M. Yoshifuji, R. Okazaki, N. Inamato, Bull. Chem. Soc. Jpn. 49, 1173 (1976); b) J. K. Stille, J. L. Eichelberger, J. Higgins, M. E. Freeburger, J. Am. Chem. Soc. 94, 4761 (1972); c) H. Tomioka, Y. Izawa, J. Org. Chem. 42, 582 (1977).
 - [4] Die isolierten neuen Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte und passende IR-, $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, $^{31}\text{P-NMR}$ - und Massenspektren.
 - [5] In Übereinstimmung mit dem bei cyclischen Phosphanoxiden beobachteten Trend: G. A. Gray, S. E. Cremer, K. L. Marsi, J. Am. Chem. Soc. 98, 2109 (1976).
 - [6] H. Quast, M. Heuschmann, M. O. Abdel-Rahman, Angew. Chem. 87, 487 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 486 (1976).
 - [7] Lösungen von (3) wurden in abgeschmolzenen NMR-Proberöhrchen erhitzt, die bei 10^{-5} Torr entgast worden waren.
 - [8] Auch thermolytisch [3b] oder photolytisch [3c] erzeugtes Phenylphosphinidenoxid bildet mit Methanol einen Phosphinsäureester.
 - [9] B. Krawiecka, J. Michalski, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. 19, 377 (1971); Chem. Abstr. 75, 140944j (1971).

Annulenes. Adv. Heterocycl. Chem. 22, 321-365 (1978); 123 Zitate]

[Rd 47]

Mit photosynthetischen Membranen als Vorbildern für Sonnenenergiezellen befaßt sich K. Sauer. Die Untersuchung der Photosynthese in den Pflanzen führt zu einer Reihe von Forderungen, die von kommerziellen Systemen zur Verwendung der Sonnenenergie wenigstens teilweise erfüllt werden sollten: 1. Absorption nahezu aller Wellenlängen der photochemisch aktiven Strahlung, die die Erdoberfläche erreicht; 2. schnelle und effektive Ausnutzung der elektronischen Anregung zur Ladungstrennung; 3. Verhindern der Rekombination von Ladungen, indem die chemischen Spezies z. B. durch eine impermeable Membran getrennt werden; 4. weitgehende Nutzung des chemischen Potentials zum Aufbau stabiler „chemischer“ Produkte aus gut zugänglichem Material (z. B. H_2O und CO_2). [Photosynthetic Membranes. Acc. Chem. Res. 11, 257–264 (1978); 49 Zitate]

Die Cumarine der Rutaceen bilden das Thema einer Zusammenfassung von *A. I. Gray* und *P. G. Waterman*. Es werden Biogenese, strukturelle Vielfalt und Vorkommen von einfachen sowie von Furano- und Pyranocumarinen besprochen. Weiterhin wird diskutiert, inwieweit diese Verbindungen taxonomischen Betrachtungen dienen können und welche biologische Bedeutung ihnen zukommen könnte. [Coumarins in the Rutaceae. Phytochemistry 17, 845–864 (1978); 301 Zitate]

[Rd 39]

Über die Feinkontrolle der Umwandlung von Pyruvat (Phosphoenolpyruvat) in Oxalacetat bei verschiedenen Spezies berichtet M. C. Scrutton. Katalysatoren für diese Umwandlung sind, je nach Spezies, die Enzyme Pyruvat-Carboxylase, Phospho-

enolpyruvat-Carboxylase und Phosphoenolpyruvat-Carboxytransphosphorylase. Dank dieser enzymatischen Reaktionen, die den Vorrat an Intermediaten vergrößern, kann der Citronensäurezyklus sowohl dem Abbau als auch dem Aufbau dienen. Effektoren für die genannten Enzyme sind Acetyl-Coenzym A und andere Acyl-Coenzyme A sowie Glutamat, Aspartat und α -Ketoglutarat. Durch Untersuchung der Regulation hofft man, die biologische Funktion der Enzyme im Detail aufzuklären. [Fine Control of the Conversion of Pyruvate (Phosphoenolpyruvate) to Oxaloacetate in Various Species. FEBS Lett. 89, 1–9 (1978); 60 Zitate]

[Rd 44]

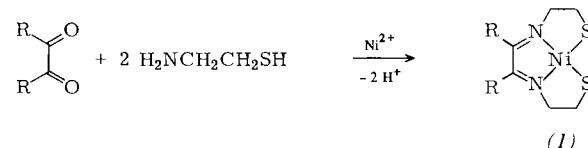
Den Zusammenhang zwischen photosynthetischer Kohlenstoffreduktion und Photorespiration diskutieren T. J. Andrews und G. H. Lorimer. Die Primärreaktion der Photorespiration besteht in der oxidativen Spaltung von Ribulose-1,5-bisphosphat (1) zu 3-Phosphoglycerat und Phosphoglycolat. Die Photorespiration macht damit das Ergebnis der Photosynthese zum Teil wieder zunichte. Es stellt sich die Frage, ob dieser sinnlos scheinende Verschleiß für die Pflanzen nicht vermeidbar wäre. Die Autoren zeigen anhand von experimentellen Befunden, daß alle Carboxylasen für (1) zugleich auch Oxygenasen für (1) sind. Das Verhältnis zwischen Carboxylierung und Oxygierung hängt von den relativen Konzentrationen der Substrate CO_2 und O_2 ab. Anscheinend konnte die Photorespiration, obwohl sie der Pflanze keinen Vorteil bringt, im Laufe der Evolution nicht beseitigt werden, weil sie eine unausweichliche Folge des chemischen Aufbaus des aktiven Zentrums der Ribulose-1,5-bisphosphat-Carboxylase ist. [Photorespiration – Still Unavoidable? FEBS Lett. 90, 1–9 (1978); 103 Zitate]

[Rd 45]

Die sterischen Aspekte von dopaminerigen Arzneistoffen betrachtet D. D. Miller. Dopamin kommt bei physiologischem pH-Wert in einer Vielzahl von molekularen Spezies vor, wobei das phenolische Ammoniumsalz vorherrscht. Trotzdem weiß man nicht, welche dieser Formen optimal für eine dopaminerige Wirkung ist. Es wurden deshalb einige Analoga, die in ihrer Konformation fixiert sind, und komplexere Moleküle mit dopaminerigem Segment untersucht. Die Versuche ergaben, daß die gestreckte Form optimal für die Bindung an Dopamin-Rezeptoren ist, daß aber auch Rotamere in Be-

tracht zu ziehen sind. Die dopaminerige Wirkung ist in hohem Maße von der Stereochemie abhängig. [Steric Aspects of Dopaminergic Drugs. Fed. Proc. 37, 2392–2395 (1978); 33 Zitate] [Rd 46]

Template-Reaktionen sind das Thema einer Übersicht von M. de Sousa Healy und A. J. Rest. Makrocyclen waren früher meistens nur mühsam und in geringer Gesamtausbeute zugänglich. Eines der ersten Beispiele für die Fähigkeit von Metallen und Metallionen, die Bildung von Makrocyclen zu fördern, war die Selbstkondensation von *o*-Phthalonitril zu einem Metall-Phthalocyanin-Komplex, aus dem sich der Li-



gand leicht freisetzen ließ. Aus der Bildung von Makrocyclen wie (1) unter Verwendung von Ni^{2+} -Ionen wurde abgeleitet, daß das Metallion die reagierenden Gruppen in seiner Koordinationssphäre in der korrekten Position für die Cyclisierung hält, d. h. daß es als „Template“ wirkt. K^+ hat sich für die Synthese von Kronenethern bewährt, Ni^{2+} oder Cu^{2+} werden vorzugsweise für die Synthese von planaren Makrocyclen mit vier Stickstoffatomen herangezogen. [Template Reactions. Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 21, 1–40 (1978); 143 Zitate] [Rd 48]

Mit der Anwendung flüssiger Kristalle in der Chromatographie befaßt sich H. Kelker. Mit flüssigen Kristallen als stationärer Phase in der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie können Isomere getrennt werden, die sich mit isotropen Flüssigkeiten nur unter besonderen Schwierigkeiten trennen lassen. Ein Beispiel ist die Zerlegung einer Mischung von *m*- und *p*-Xylol unter Verwendung von flüssig-kristallinem 4,4'-Azoxyanisol. *m*- und *p*-Xylol erfordern sonst Hochleistungskolonnen oder z. B. modifizierte Bentonite zu ihrer Trennung. – Die Arbeit enthält u. a. eine Zusammenstellung aller bisherigen Anwendungen der flüssigen Kristalle als stationäre Phasen in der Chromatographie. [Liquid Crystals in Chromatography. Adv. Liq. Cryst. 3, 237–273 (1978); 129 Zitate]

[Rd 49]

NEUE BÜCHER

Biotransformation von Arzneimitteln. Von S. Pfeifer. Verlag Chemie GmbH, Weinheim–New York. Bd. 1: 1. Nachdruck 1977 der 1. Aufl. 1975, 484 S., geb. DM 90.—; Bd. 2: 1. Aufl. 1977, 424 S., geb. DM 70.—

Band 1 enthält 329 Monographien über den Metabolismus von folgenden Wirkstoffklassen: antibakterielle Sulfanilamide, Antidiabetika, Antiepileptika, Psychopharmaka, Sedativa-Hypnotika sowie synthetische Steroidhormone und Östrogene anderer Struktur. Die Literatur ist bis 1972/73 berücksichtigt. In einem Literaturnachtrag sind neuere Publikationen bis Mitte 1975 aufgeführt.

In Band 2 sind 211 Monographien über den Metabolismus von folgenden Wirkstoffklassen zusammengefaßt: Analgetika, Antineuralkika, Antirheumata, nicht-steroide Antiphlogistika, Analgetikaantagonisten, Antiarrhythmika, β -Rezeptoren-

blocker, Antihypertensiva, Chemotherapeutika (Nitroheterocyclen), Koronardilatatoren und Tuberkulostatika. Die Literatur ist bis 1973/74 berücksichtigt; ein Literaturnachtrag zitiert neuere Publikationen bis Mitte 1976. Außerdem wurde die Literatur zu Band 1 ergänzt.

In diesem Jahr soll der 3. Band dieser Monographienreihe erscheinen.

Aufgrund der immer zahlreicher Untersuchungen zur Biotransformation von Arzneimitteln und des raschen Erkenntniszuwachses ist es äußerst schwierig, einen zugleich aktuellen und umfassenden Überblick über dieses Forschungsgebiet zu erstellen.

In den bisherigen zwei Bänden sind über 500 Substanzen beschrieben. Die vorliegende Monographienreihe zeichnet sich gegenüber früheren Übersichten durch einen hohen Informa-