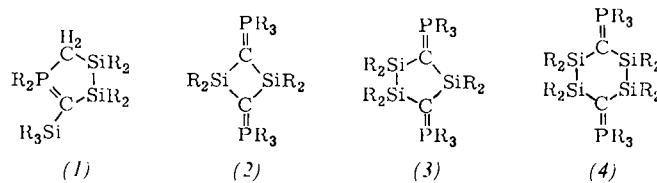


Eine Erweiterung der Substituenten zu *Disilanyl*-Gruppen, die potentiell eine (d-d) $\pi$ -Wechselwirkung erlauben würden, führt zu keiner wesentlichen zusätzlichen Stabilisierung. Es treten im Gegenteil erhebliche sterische Hindernisse auf, die sich bei Synthesen stark hemmend auswirken. Neben offenkettigen Mono- und Disilanyl-Yilden wurden in diesem Zusammenhang vor allem die cyclischen Ylide (1) bis (4) untersucht, bei denen die sterischen



Faktoren wieder weitgehend eliminiert sind. Sie zeichnen sich durch überraschend hohe Bildungstendenz und Stabilität aus.

Unter den Reaktionen der Silyl-Ylide sind *Um-* und *Entsilylierungsprozesse* von besonderer Bedeutung. Erstere gestatten die einfache Einführung anderer, auch funktioneller Substituenten, wie etwa der  $\text{SiCl}_3^-$ ,  $\text{SiHCl}_2^-$ ,

$\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2^-$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3^-$ ,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3^-$ ,  $\text{PCl}_2^-$  oder der  $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe. Die *Entsilylierung* führt zu salzfreien reinen Yilden, die auf anderem Weg oft nicht oder nur schwer zugänglich sind. Die *in-situ*-Addition von Agentien wie HF,  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder  $\text{CH}_3\text{SH}$  im Anschluß an die Entsilylierung erlaubte erstmalig die Synthese meist pentakoordinierter Tetraorganofluor-, -alkoxy- bzw. -mercapto-phosphorane ( $\text{R}_4\text{PF}$ ,  $\text{R}_4\text{POR}$ ,  $\text{R}_4\text{PSR}$ ). Mit überschüssigem Reagens erhält man Produkte des Typs  $\text{R}_4\text{PF}\cdot\text{HIF}$ ,  $\text{R}_4\text{POR}\cdot\text{R}'\text{OH}$  etc., in denen die Anionen starke Wasserstoffbrücken enthalten<sup>[3]</sup>.

[GDCh-Ortsverband München, am 9. Mai 1972] [VB 345]

[1] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 100, 1032 (1967); 101, 595, 604, 3556, 3545 (1968); H. Schmidbaur u. W. Malisch, ibid. 102, 83 (1969); 103, 97, 3007, 3448 (1970); 104, 150 (1971); H. Schmidbaur u. G. Kammel, ibid. 104, 3252 (1971); H. Schmidbaur u. W. Kapp, ibid. 105, 1203 (1972); H. Schmidbaur, H. Stühler u. W. Vornberger, ibid. 105, 1084 (1972).

[2] Unveröffentlichte Untersuchungen gemeinsam mit H. Bock u. S. Elbel, Frankfurt.

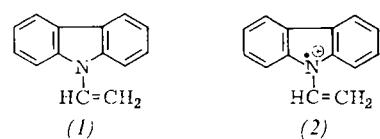
[3] H. Schmidbaur u. H. Stühler, Angew. Chem. 84, 166 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 145 (1972); H. Schmidbaur, K.-H. Mitschke u. J. Weidlein, Angew. Chem. 84, 165 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 144 (1972).

## RUNDSCHEAUS

### Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

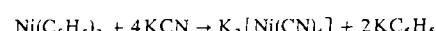
Über die Polymerisation von *N*-Vinylcarbazol mit Metallsalzen haben M. Biswas und D. Chakravarty eine Zusammenfassung geschrieben. Metallsalze können je nach ihrer Art entweder *N*-Vinylcarbazol (1) in ein Radikal-Kation (2) überführen, in dem die positive Ladung



zur Vinyl-Doppelbindung weiterwandert und so die Polymerisation initiiert, oder sie können direkt an der Vinyl-Doppelbindung angreifen und dort ein kationisches, polymerisationsaktives Zentrum erzeugen. Während man die Wirkungsweise oxidierender Metallsalze im Sinne der Bildung von (2) recht gut versteht, ist die Art, in der Verbindungen vom Typ des  $\text{BF}_3$  (aprotonische Säuren) die Polymerisation von (1) initiieren, noch weitgehend unklar. [Polymerization of *N*-Vinylcarbazole. Rev. Macromol. Chem. 8, 189–208 (1972); 40 Zitate]

[Rd 528 –G]

**Ringliganden-Verdrängungsreaktionen von Aromaten-Metall-Komplexen** sind das Thema eines Fortschrittsberichtes von H. Werner. Reaktionen dieser Art, etwa



verlangen in vielen Fällen eine relativ große Aktivierungsenergie, so daß sie im allgemeinen als weniger charakteristisch für Komplexe des Typs  $\text{C}_n\text{H}_n-\text{M}$  gelten. Sie bilden aber einen wichtigen Aspekt der Chemie der Aromaten-Metall-Komplexe, der nicht nur präparativ, sondern vor allem auch aus bindungstheoretischer und reaktionsmechanistischer Sicht Aufmerksamkeit verdient. Besprochen werden Verdrängungsreaktionen von Komplexen des Typs  $\text{C}_5\text{H}_5-\text{M}$  und  $\text{C}_6\text{H}_6-\text{M}$ . Auch Cyclobutadien-Komplexe werden behandelt, während über analoge Reaktionen von  $\text{C}_7\text{H}_7-\text{M}$  und  $\text{C}_8\text{H}_8-\text{M}$  bisher nichts bekannt ist. [Fortschr. Chem. Forsch. 28, 141–181 (1972); 166 Zitate]

[Rd 534 –G]

Die **Synthese hydroxydeuterierter Alkohole**,  $\text{R}-\text{OD}$ , faßt L. Verbit zusammen, wobei Arbeitsvorschriften zur Herstellung in größerer Menge und in hoher Isotopen-Reinheit angegeben werden. Als D-Quelle dient meist  $\text{D}_2\text{O}$ . Es liegen genügend Methoden vor, die fast jede gewünschte Hydroxyfunktion zu deuterieren erlauben: einfache Austauschreaktionen sowie Hydrolysen von Alkoholaten, Trialkylboraten, Dialkylcarbonaten, Dialkylsulfiten, Silicon-Derivaten, Carbonsäureestern, Orthoestern und Ketalen. Interessant ist ein Gegenstromaus-

tausch in der Gasphase zwischen D<sub>2</sub>O und Alkoholen mit K<sub>p</sub> < 200 °C (erzielte Isotopenreinheit > 98%). [The Synthesis of Alcohols-OD. *Synthesis* 1972, 254–258; 38 Zitate]

[Rd 540 -M]

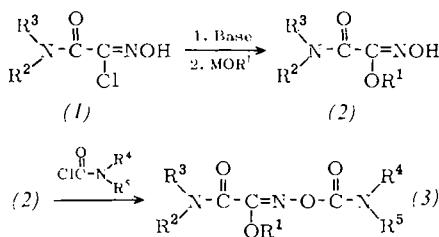
Mit der gegenseitigen Verträglichkeit von Polymeren beschäftigt sich ein Bericht von Sonja Krause. Unter Verträglichkeit wird dabei die Mischbarkeit von Homopolymeren und von statistischen Copolymeren im amorphen, nichtkristallinen Zustand verstanden. Die Arbeit gliedert sich in einen Abschnitt mit detaillierten experimentellen Daten über die Mischbarkeit von Polymerpaaren, wobei die Literatur bis März 1971 berücksichtigt wurde, sofern sie unter dem Stichwort „Polymer-Verträglichkeit“ erschien, und in einen theoretischen Abschnitt, in dem eine Schritt-für-Schritt-Anweisung gegeben wird, wie zuverfahren ist, wenn man die Mischbarkeit zweier Polymere vorauszuberechnen wünscht. [Polymer Compatibility. Rev. Macromol. Chem. 8, 251–314 (1972); 135 Zitate]

[Rd 530 -GT]

Patente

## Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

**Neue 1-Carbamoyl-N-carbamoyloxy-formimidate (3)** sowie Verfahren zu ihrer Herstellung und (3) enthaltende Schädlingsbekämpfungsmitel werden beansprucht. Die gemäß dem Formelschema als Zwischenprodukte erhältlichen



### **Bevorzugte Verbindungen:**

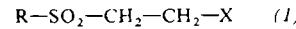
R<sup>1</sup> = (substituiertes) Alkyl, Allyl oder Alkenyl  
 R<sup>2</sup> = H, Alkyl oder Methoxy  
 R<sup>3</sup> = H oder Alkyl  
 R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> = H oder CH<sub>3</sub>  
 M = Alkalimetall

1-Carbamoyl-*N*-hydroxy-formimidate (2) werden ebenfalls beansprucht. Je nach R<sup>4</sup> und/oder R<sup>5</sup> werden die Verbindungen (2) mit Natriumcyanat und Chlorwasserstoff oder mit substituierten Isocyanaten oder mit Natriumhydrid unter Weiterbehandlung der erhaltenen Salze mit einem substituierten Carbamoylchlorid umgesetzt. Die neuen Formimidate (3) können gegebenenfalls unter Zusatz von oberflächenaktiven Mitteln und/oder anderen biologisch wirksamen Verbindungen zu Schädlingsbekämpfungsmitteln, z. B. gegen Insekten, Zecken, Milben und Nematoden verarbeitet werden. [DOS 2135251; E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington]

[PR 13 - N]

**Neue Aminoäthansulfonyl-Derivate** (1) werden als Arzneimittel, als Analgetica, Antihistamine sowie als hypocholesterinämische und entzündungshemmende Mittel verwendet.

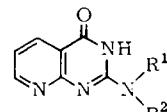
Die Verbindungen können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Verbindungen mit  $X = \text{NH}_2$  werden vorzugsweise durch Aminierung der Halogenide oder durch Desacylierung der Acylamino- (oder Acylimino-)Verbindungen erhalten.



R = 2-Thiazolylamino, 1-Pyrrolyl, 4-Methylpiperazyl oder 1-Indolyl; X = NH<sub>2</sub>. Falls R 2-Thiazolylamino ist, kann X auch Nicotinoylamino sein. [DOS 2 139 288; Naito Shinichi, Kyoto]

[PR 20-K]

**2-Amino-pyrido[2,3-*d*]pyrimidin-4(3*H*)-on-Derivate** haben diuretische und natriuretische Wirkung. Die nach bekannt-



$R^1$ ,  $R^2$  = (substituiertes) Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Furyl-alkyl, Thienylalkyl, Tetrahydrofurylalkyl  
 $R^1$  oder  $R^2$  = H

ten Methoden herstellbaren Verbindungen bewirken im Organismus eine verstärkte Ausscheidung von Natrium-Ionen, ohne die Ausscheidung der Kalium-Ionen zu beeinflussen. [DOS 2038035; Boehringer Mannheim GmbH, Mannheim-Waldhof]

PR 15-N

**Verzweigte Amid-Imid-Ester-Polymeren für nicht hydro-skopische, unbegrenzt lagerfähige Elektroisolierlacke erhält**  
man aus vier oder fünf Komponenten: a) 2-Amino-2-äthyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, Tris(2-hydroxyäthyl)isocyanurat oder 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propandiol, b) einem aromatischen oder alicyclischen Diamin, z.B. Bis(aminophenyl)methan, c) Trimellithsäureanhydrid oder dessen Gemischen mit bis zu 20% Isophthalsäure, Phenylindandicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Adipinsäure oder Sebacinsäure, oder mit bis zu 15% Pyromellithsäureanhydrid, Benzophenon-2,3,2',3'-tetracarbonsäuredianhydrid, 2,3;-6,7-Naphthalintetracarbonsäuredianhydrid oder 3,4;3',4'-Biphenyltetracarbonsäureanhydrid sowie d) einem titanhaltigen Vernetzungsmittel, z.B. Triäthanolamintitanat oder Glykoltitanat, und gegebenenfalls e) einem phenolisch blockierten Polyisocyanat, z.B. mit Kresol blockiertem trimerem Toluoldiisocyanat oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat. Die Polymeren, welche gelöst in Kresol oder dessen Gemischen mit bis zu 40% Kohlenwasserstoffen angewendet werden, liefern Überzüge mit sehr guter Flexibilität bei Hitze und Alterung. [DOS 2134479; Schenectady Chemicals Inc., Schenectady, N. J.]

[PR 31 -C]