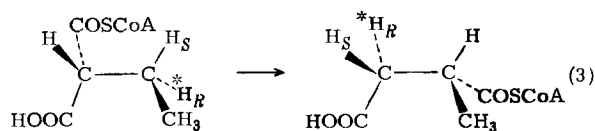


das Signal bei 2.70 ppm, so daß es sich um (2R, 3S) – [3-²H]-Methylbernsteinsäure handeln mußte.

Aus diesem Ergebnis folgt, daß die Substitution an C-2 des Äthylmalonyl-CoA unter Retention verläuft.

Um das stereochemische Bild abzurunden, benötigte man noch eine in der Methylengruppe stereospezifisch deuterierte Äthylmalonyl-CoA-Probe. Ausgehend von (R)-[1-²H]-Äthanol^[9], welches enzymatisch erhalten wurde^[10], synthetisierte man (3S)-[3-²H]-Äthylmalonsäure durch Alkylierung von Diäthylmalonat mit dem entsprechenden Äthyltosylat. Die bei der Substitution erwartete Inversion der Konfiguration wurde durch Decarboxylierung der deuterierten Äthylmalonsäure zu (3S)-[3-²H]-Buttersäure und Aufnahme von deren ORD-Kurve^[11] bestätigt.

Das Mono-Coenzym-A-Derivat (1b) der so hergestellten und charakterisierten (3S)-[3-²H]-Äthylmalonsäure wurde mit Methylmalonyl-CoA-Mutase in (2R)-2-Methylsuccinyl-CoA umgewandelt, welches nach Hydrolyse und Behandlung der Säurekomponente mit Diazomethan als Dimethylester (2b) massen- und NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Das Massenspektrum bestätigte eine vollständige Beibehaltung des Wasserstoffisotops im Laufe der enzymatischen Umsetzung, während dessen Stellung in der Methinposition aus dem NMR-Spektrum hervorging.



Daraus folgt, daß von der Methylmalonyl-CoA-Mutase aus *Propionibacterium shermanii* das 3-H_R-Atom des Äthylmalonyl-CoA beansprucht wird und die Substitution auch an C-3 unter Retention stattfindet [Gl. (3)].

Eingegangen am 22. Mai 1973 [Z 855]

[1] M. Sprecher, R. L. Switzer u. D. B. Sprinson, J. Biol. Chem. 241, 864 (1966).

[2] J. Rétey, A. Umani-Ronchi u. D. Arigoni, Experientia 22, 72 (1966); B. Zagalak, P. A. Frey, G. L. Karabatsos u. R. H. Abeles, J. Biol. Chem. 241, 3028 (1966).

[3] M. Sprecher, M. J. Clark u. D. B. Sprinson, Biochem. Biophys. Res. Commun. 15, 581 (1964); J. Rétey, zitiert durch D. Arigoni u. E. L. Eliel, Top. Stereochem. 4, 203 (1969).

[4] P. A. Frey u. R. H. Abeles, J. Biol. Chem. 241, 2732 (1966); J. Rétey u. D. Arigoni, Experientia 22, 783 (1966); G. J. Cardinale u. R. H. Abeles, Biochim. Biophys. Acta 132, 517 (1967); H. A. Barker, Biochem. J. 105, 1 (1967).

[5] P. Overath, E. R. Stadtman, G. M. Kellerman u. F. Lynen, Biochem. Z. 336, 77 (1962).

[6] R. W. Kellenmeyer, S. H. G. Allen, R. Stjernholm u. H. G. Wood, J. Biol. Chem. 239, 2562 (1964); R. W. Kellenmeyer u. H. G. Wood, Methods in Enzymol. 13, 207 (1969); B. Zagalak u. J. Rétey, unveröffentlicht.

[7] A. Fredga, J. P. Jennings, W. Klyne, P. M. Scopes, B. Sjöberg u. S. Sjöberg, J. Chem. Soc. 1965, 3928.

[8] J. Rétey u. F. Lynen, Biochem. Biophys. Res. Commun. 16, 358 (1964); Biochem. Z. 342, 256 (1965).

[9] R. U. Lemieux u. J. Howard, Can. J. Chem. 41, 308 (1963); H. Weber, J. Seibl u. D. Arigoni, Helv. Chim. Acta 49, 741 (1966).

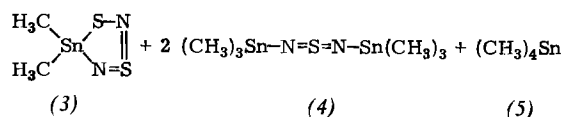
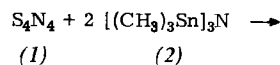
[10] H. Günther, F. Biller, M. Kellner u. H. Simon, Angew. Chem. 85, 141 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 146 (1973); H. Günther, M. A. Alizade, M. Kellner, F. Biller u. H. Simon, Z. Naturforsch., im Druck. Wir danken Prof. H. Simon für die Überlassung des Manuskriptes vor der Veröffentlichung.

[11] L. Bücklers, A. Umani-Ronchi, J. Rétey u. D. Arigoni, Experientia 26, 931 (1970).

(CH₃)₂SnS₂N₂ – ein fünfgliedriger Zinn-Schwefel-Stickstoff-Ring^[**]

Von Herbert W. Roesky und Hartmut Wiezer^[*]

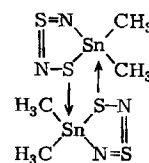
Tetraschwefeltetranitrid^[1] (1) reagiert mit Tris(trimethylstannyl)amin (2) im Molverhältnis 1:2 nahezu quantitativ zu 5,5-Dimethyl-1,3λ⁴,2,4,5-dithiadiazastannol (3), N,N'-Bis(trimethylstannyl)schwefeldiimid^[2] (4) und Tetramethylstannan (5).



Nach IR-Untersuchungen bilden sich aus (1) und (2) zunächst jedoch nur (4) und Schwefel. Bei Vakuumsublimation der Primärprodukte (45°C/ca. 0.01 Torr) entstehen daraus (3) und (5). Nucleophiler Angriff des Schwefels an einem Sn-Atom von (4) führt dabei unter Wanderung einer Methylgruppe zum Ringschluß.

Die bei Raumtemperatur feste, gelbe Verbindung (3) zersetzt sich bei 198°C und läßt sich aus CH₂Cl₂ umkristallisieren. Sie wurde durch Elementaranalyse und durch das Massenspektrum charakterisiert: m/e=242 Molekül-Ion (rel. Int. 58%), 227 M – CH₃, (100), 212 M – 2CH₃ (5), 196 (CH₃)₂SnSN (4), 181 CH₃SnSN (16), 166 SnSN (12), 135 CH₃Sn (33), 120 Sn (23), 46 SN (42); die zinnhaltigen Fragmente sind nur mit ¹²⁰Sn angegeben.

Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (gef. 489) und die osmometrische in Chloroform (gef. 479) ergeben – im Gegensatz zur Gasphase – für (3) in Lösung die doppelte relative Molekülmasse, woraus wir auf eine Dimeren-Struktur entsprechend



schließen. Nach dem ¹H-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur (TMS ext.) sind die Methylgruppen äquivalent: δ = –0.95 ppm; J_{H–¹²⁵Sn} = 66.3, J_{H–¹¹⁹Sn} = 69.3 Hz. Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) zeigt Absorptionen bei 2960s, 2880s, 1393s, 1186s, 1064st, 1034sst, 901st, 778st, 737s, 702st cm^{–1}.

Arbeitsvorschrift:

Zur Suspension von 2.1 g (1.14 mmol) S₄N₄ in 150 ml CH₂Cl₂ läßt man bei –20°C 11.5 g (2.28 mmol)

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky und Dipl.-Chem. H. Wiezer
Anorganisch-chemisches Institut I der Universität
6 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7–9

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{N}$, gelöst in 50 ml CH_2Cl_2 , unter Rühren zutropfen. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur (1 h) wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Aus dem gelbrotten, festen Rückstand gehen bei $45^\circ\text{C}/\text{ca. } 0.01 \text{ Torr}$ 1.8 g (86 %) (5) in eine Kondensationsfalle über, 8.3 g (94 %) (4) scheiden sich an einem Sublimationsfinger ab, und aus dem Rest lassen sich durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 2.5 g (91 %) (3) isolieren.

Eingegangen am 30. Mai 1973 [Z 858]

[1] H. W. Roesky u. M. Dietl, *Angew. Chem.* 85, 453 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 424 (1973).

[2] H. W. Roesky u. H. Wiezer, unveröffentlicht.

1,5-Cyclooctadiin^[***]

Von Else Kloster-Jensen und Jakob Wirz^[*]

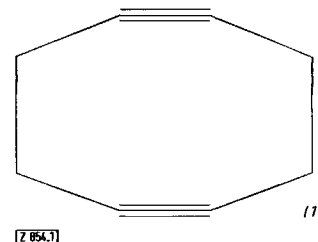
Bei Untersuchungen an Butatrien konnten wir in geringer Menge die stark gespannte, bisher unbekannte Verbindung 1,5-Cyclooctadiin (1) isolieren. Sie kristallisiert in farblosen Prismen, Zers.-Pkt. 105°C , die unter Luftausschluß bei 0°C stabil sind.

Der monocyclische Kohlenwasserstoff (1) ist durch folgende spektroskopische Daten charakterisiert: $^1\text{H-NMR}$: Ein Singulett bei $\delta = 2.62$ (CDCl_3/TMS), 2.53 (CCl_4/TMS), 2.21 ppm ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ (bezüglich

[*] Dr. E. Kloster-Jensen [**] und Dr. J. Wirz
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)

[**] Ständige Adresse: Chemisches Institut der Universität Oslo
Blindern, Oslo 3 (Norwegen)

[***] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.477.71), von der Ciba-Geigy AG, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG und Sandoz AG unterstützt.



TMS) = 20.2 (t, $J_{\text{CH}} \approx 140 \text{ Hz}$), 95.8 ppm (s). MS: $m/e = 104.0611 \pm 0.002$ (ber. 104.0626), 103, 78, 52; $m^* = 58.5$ für $104 \rightarrow 78 + 26$. IR (CCl_4): 2910, 2865, 2832, 2237 (schwach), 2175 (schwach), 1436, 1423, 1115, 552, 434 cm^{-1} . UV (n-Pentan): Endabsorption $\lambda < 230 \text{ nm}$. Photoelektronen-Spektrum: Drei überlagerte π -Banden im Intervall 9.0 bis 10.0 eV, eine vierte π -Bande bei 10.1 eV. Katalytische Hydrierung von (1) ergibt nach Aufnahme von vier Äquivalenten H_2 nahezu quantitativ Cyclooctan. Ozonolyse von (1) und nachfolgende alkalische Hydrolyse liefert als einziges Produkt in guter Ausbeute Bernsteinsäure.

Der endgültige Beweis der Struktur von (1) ist durch eine Röntgen-Strukturanalyse von Römning^[1] erbracht worden. Das Molekül besitzt ein Symmetriezentrum, und der Kohlenstoff-Ring weicht nur um einen geringfügigen Betrag von der Planarität ab (0.023 \AA von der Regressions-ebene durch die C-Atome). Interatomare Abstände: C1-C2 1.185, C2-C3 1.459, C3-C4 1.530 und C1-C6 2.569 \AA ; Bindungswinkel: $\angle \text{C1-C2-C3}$ 159.1° und $\angle \text{C2-C3-C4}$ 110.8° (Standardabweichungen $\leq 0.005 \text{ \AA}$ bzw. 0.3°).

Eingegangen am 23. Mai,
ergänzt am 28. Mai 1973 [Z 854]

[1] Vorläufige Daten. Dr. Chr. Römning, persönliche Mitteilung.

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und
Übersichtsartikel

Über Fortschritte in der Isocyanatchemie von 1960–1971 berichtet S. Ozaki. Von den mehr als 25 Methoden zur Isocyanat-Synthese hat die Phosgenierung von Aminen oder deren Salzen die größte Bedeutung. Ein neues, einstufiges Verfahren ist die Umsetzung von Nitroverbindungen mit Kohlenmonoxid in Gegenwart von Edelmetallverbindungen. Neben den häufig angewendeten nucleophilen Additionen der Isocyanate wurden neuerdings Additionen an Doppelbindungen, Polymerisationen, Cyclisierungen und Einschleibungen der Isocyanatgruppe in Si–N-, N–B-, C–O- und andere Bindungen eingehend untersucht. [Recent Advances in Isocyanate Chemistry. *Chem. Rev.* 72, 457–496 (1972); 496 Zitate]

[Rd 616 –M]

Kupplungsreagentien für die Peptidsynthese behandeln Y. S. Klausner und M. Bodansky. Ungesättigte Äther wie α -Chlorvinyl-äthyläther überführen N-geschützte Aminosäuren zunächst in das Chlorid. – Durch Zusatz von nucleophilen Hydroxyverbindungen, z. B. Pentachlor- und Pentafluorphenol, wird die Racemisierung bei der Aktivierung von Acylpeptiden mit Dicyclohexylcarbodiimid verringert. Sehr brauchbar sind die aus 1,2-Oxazoliumsalzen und Carbonsäuren zugänglichen Enolester, die mit Aminosäureestern reagieren. Weitere Kupplungsreagentien sind u. a. Cyanamide, Ketenimine, Ketene, Inamine und Acyloxyphosphonium-Ionen. [Coupling Reagents in Peptide Synthesis. *Synthesis* 1972, 453–463; 86 Zitate]

[Rd 618 –M]

Die Chemie von vierwertigem Niob und Tantal sowie von dreiwertigem Zirkonium und Hafnium behandeln D. A. Miller und R. D. Bereman. Allen einschlägigen Verbindungen gemeinsam ist die extreme Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit; das bedingt, daß über viele