

$[(CH_3)_3Sn]_3N$, gelöst in 50 ml CH_2Cl_2 , unter Röhren zutropfen. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur (1 h) wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Aus dem gelbroten, festen Rückstand gehen bei 45 °C/ca. 0.01 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[†]

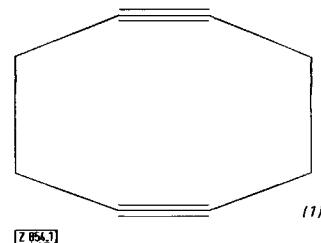
Bei Untersuchungen an Butatrien konnten wir in geringer Menge die stark gespannte, bisher unbekannte Verbindung 1,5-Cyclooctadiin (1) isolieren. Sie kristallisiert in farblosen Prismen, Zers.-Pkt. 105 °C, die unter Luftausschluß bei 0 °C stabil sind.

Der monocyclische Kohlenwasserstoff (1) ist durch folgende spektroskopische Daten charakterisiert: ¹H-NMR: Ein Singulett bei $\delta = 2.62$ ($CDCl_3/TMS$), 2.53 (CCl_4/TMS), 2.21 ppm (C_6D_6/TMS). ¹³C-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-LaRoche & Co. AG und Sandoz AG unterstützt.



TMS) = 20.2 (t, $J_{CH} \approx 140$ Hz), 95.8 ppm (s). MS: m/e = 104.0611 ± 0.002 (ber. 104.0626), 103, 78, 52; m* = 58.5 für 104 → 78 + 26. IR(CCl_4): 2910, 2865, 2832, 2237 (schwach), 2175 (schwach), 1436, 1423, 1115, 552, 434 cm⁻¹. UV (n-Pentan): Endabsorption $\lambda < 230$ nm. Photoelektronenspektrum: 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 Bernsteinäsäure.

Der endgültige Beweis der Struktur von (1) ist durch eine Röntgen-Strukturanalyse von Römming^[11] erbracht worden. Das Molekül besitzt ein Symmetriezentrum, und der Kohlenstoff-Ring weicht nur um einen geringfügigen Betrag von der Planarität ab (0.023 Å von der Regressionsebene durch die C-Atome). Interatomare Abstände: C1-C2 1.185, C2-C3 1.459, C3-C4 1.530 und C1-C6 2.569 Å; Bindungswinkel: α C1-C2-C3 159.1 und α C2-C3-C4 110.8° (Standardabweichungen ≤ 0.005 Å bzw. 0.3°).

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

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

RUNDSCHEAUF

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 Einschiebungen 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]

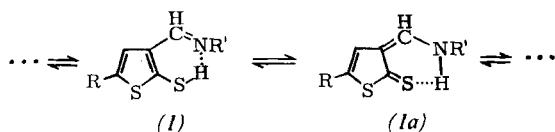
[Rd 618 –M]

Die Chemie von vierwertigem Niob und Tantal sowie von dreiwertigem Zirconium 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

dieser Stoffe widersprüchliche Angaben in der Literatur zu finden sind. Diese werden ohne Wertung zitiert. [The Chemistry of d¹ Complexes of Niobium, Tantalum, Zirconium, and Hafnium. Coord. Chem. Rev. 9, 107–143 (1972); 95 Zitate]

[Rd 635 –H]

Synthesen und Eigenschaften von neuen komplexbildenden Thiophenderivaten – Mercapto-, Dimercapto- und 3-Alkyliminomethyl-2-mercaptopthiophenen – beschreiben Ya. L. Gol'dfarb und M. A. Kalik. Laut NMR-Spektren liegen die Verbindungen (1) hauptsächlich als (1a) vor. Die



Autoren gehen auch auf die Chelatbildung dieser Thiophenderivate und die Reaktionen der Metallchelate ein. [The Synthesis and Properties of New Complex-Forming Thiophen Derivatives. Russ. Chem. Rev. 41, 360–370 (1972); 100 Zitate]

[Rd 628 –Q]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Zur Spaltung von Thioacetalen zur Carbonylverbindung werden die Thioacetale in Gegenwart von Wasser und ggf. einem basischen Mittel wie Alkalimetall- oder Erdalkalimetallcarbonat mit einem Alkylierungsmittel wie Methyljodid umgesetzt. Beispiele sind die Spaltung von 3-Hydroxy-6,6-äthylenedithioandrostan, 3-Hydroxy-20,20-äthylenedithio-5-pregn und 24,24-Äthylenedithiocholan. [DOS 2204116; Roussel-Uclaf, Paris]

[PR 111–B]

Hochschlagzähe, thermoplastische Ppropfcopolymerisate vom ABS- und MBS-Typ (ABS = Acrylnitril/Butadien/Styrol, MBS = Methylmethacrylat/Butadien/Styrol) können auf folgende Weise nach einem Masse- oder Massesuspensions-Polymerisationsverfahren hergestellt werden: Man löst vorgebildetes kautschukartiges Polymerisat A und vorgebildetes Polymerisat B in einer Mischung von Ppropfmonomeren, polymerisiert diese Mischung unter Bewegung bis zu einem Umsatz von 10 bis 40% zu einer Dispersion, in welcher die Polymeren A und B in einer Lösung eines Polymerisates der Ppropfmonomeren in den restlichen Ppropfmonomeren dispergiert sind; man polymerisiert letztere in der Masse oder in wäßriger Suspension weiter bis zu einem Umsatz von mindestens 50%. Das Polymerisat ist ein Polydienol mit hohem 1,4-Gehalt, das Polymerisat B ein 1,3-Butadienpolymerisat. Dieses ist ausgewählt aus Homopolymerisaten von

1,3-Butadien mit mindestens 50% 1,2-Verknüpfung und Copolymerisaten des 1,3-Butadiens mit weniger als 50 Gew.-% eines copolymerisierbaren Monomeren. Die Ppropfmonomeren umfassen Mischungen aus Styrol oder einem Styrolhomologen mit Acrylnitril, seinen Homologen, Methylmethacrylat oder seinen Homologen. – Der wirtschaftliche Masse- und Massesuspensionsprozeß war bislang den schlagzähen Polystyrolharzen vorbehalten, während ABS- und MBS-Harze mit guten Eigenschaften nur über die aufwendigere Emulsionspropfcopolymerisation zugänglich waren. [DOS 2063291; Polymer Corp., Sarnia, Ontario]

[PR 69 –S]

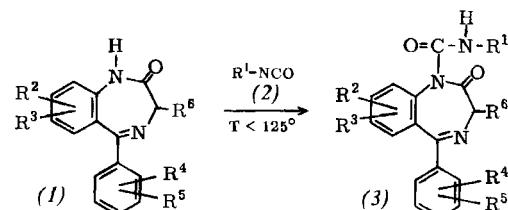
Neue Verbindungen vom Typ (1) mit Wasserstoff-Bindung erhält man durch Umsatz von wenigstens 1% einer Polyhydroxyverbindung mit zwei oder mehr OH-Gruppen, wie Propylenglykol, Glycerin oder Polyoxyäthylenglykol (MG 200–1000), mit einem Jodophor (Jod-Addukt), wie Polyvinylpyrrolidon-Jod oder Nonylphenoxy-poly(äthyleneoxy)-äthanol-Jod. (1) wird in Hautreinigungsmitteln mit

[RJ, X (1) R = Jodophor, X = Polyhydroxyverbindung

scheuernder Wirkung verwendet, die neben dem desinfizierend wirkenden (1) ein Detergens, wie Alkylsulfon-säureester, Na-N-Cyclohexyl-N-palmitoyltaurat, Na-N-Fettsäure-N-methyltaurat, Na-N-Methyl-N-palmitoyltaurat oder Na-Laurylsulfat, einen Stoff mit Reibwirkung, wie Bims, Kaolin oder Sand mit einer Teilchengröße von 100–1000 µm, sowie einen pharmazeutisch verträglichen Trägerstoff, z. B. Polyoxyäthylenglykol (MG 1500–6000), enthalten. Die Reinigungsmittel sind zur Heilbehandlung von mit Krankheitserregern verunreinigten Akne-Wunden brauchbar. [DOS 2105057; Mundipharma AG, Rheinfelden]

[PR 107–Z]

Benzodiazepin-carboxamide (3) und ihre pharmakologisch verträglichen Säureadditionssalze eignen sich als Tranquillizer und Sedativa für Säugetiere und Vögel. Sie lassen sich durch Umsetzung der Benzodiazepine (1) mit überschüssigem Isocyanat (2) in inertnen organischen Lösungs-



R¹ = Alkenyl (C₃–C₈), Cycloalkyl (C₃–C₆), Halogenalkyl (C₂–C₆); R², R³, R⁴, R⁵ = H, F, Cl, Br, CN, CF₃, Alkyl (C₁–C₃); R⁶ = H, Alkyl (C₁–C₃)

mitteln, vorzugsweise Äthern, darstellen. Einige Säure-additionssalze lassen sich auch als Mottenmittel (z.B. die Hexafluorosilicate) oder Herbicide (z.B. die Trichloracetate) verwenden. [DOS 2149326; The Upjohn Co., Kalamazoo, Mich.]

[PR 92 –N]