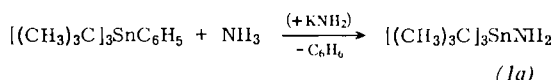


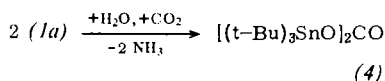
Stannylaminen (3), wobei das wahrscheinlich zunächst entstehende primäre Amin (1) unter Ammoniakabspaltung kondensiert.

Hingegen konnte bei der entsprechenden Reaktion von Tri-tert.-butylphenylzinn bei 0 °C nun erstmalig Tri-tert.-butylstannylamin (1a) isoliert werden.



Nebenprodukte des Typs (2) oder (3) wurden nicht beobachtet. Offenbar verhindern die sperrigen tert.-Butylgruppen eine Kondensation von (1a). Auf analoge Weise gelingt die Synthese von Tri-tert.-butylstannyl-*N*-deuterioamin (1b) mit KND₂ in ND₃.

Die primären Stannylamine (1a) und (1b) sind farblose Flüssigkeiten, die schon durch Spuren Feuchtigkeit rasch zu Tri-tert.-butylzinnhydroxid neben wenig Hexa-tert.-butyldistannoxan hydrolysiert werden; bei 100 °C verläuft die Hydrolyse quantitativ zum Distannoxan. Mit CO₂ reagieren beide zu Bis(tri-tert.-butylstannyl)carbonat (4), wenn die Umsetzung mit einer Hydrolyse einhergeht.



Im Gegensatz zum Verhalten anderer Stannylamine^[5] wird die Sn—N-Bindung in (1a) und (1b) durch CCl₄ nicht gespalten.

Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen (1a) und (1b) wurden durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung sowie Massen- und Schwingungsspektren (Tabelle 1) gesichert. Massenspektrum von (1a) (Auswahl): m/c(rel. Intensität) = 250(5.8%) (C₄H₉)₂SnNH₂, 194(3.6%) C₄H₉(H)SnNH₂, 177(4.5%) C₄H₉Sn, 136(8.4%) SnNH₂,

120(1.6%) Sn. Die Fragmente sind hier nur für ¹²⁰Sn angegeben. Das Molekül-Ion m/e = 307 für (C₄H₉)₃SnNH₂ wurde nicht beobachtet.

Tabelle 1. IR- und Raman-Daten der primären Stannylamine (1a) und (1b) in cm⁻¹ [a, b].

	(t-Bu) ₃ SnNH ₂		(t-Bu) ₃ SnND ₂	
	IR	Raman	IR	Raman
ν _{as} NH ₂ (D ₂)	3380 s	3385 ss (dp?)	2479 s	2482 ss (dp?)
ν _s NH ₂ (D ₂)	3326 s	3327 s (p)	2433 s	2436 s (p)
δNH ₂ (D ₂)	1573 m	—	1118 m	—
νSn—N	564 m	567 m (p)	527 st	530 s (Sch) (p)

[a] IR-Spektren: Gitterspektrometer Perkin-Elmer Mod. 325.

[b] Raman-Spektren: Cary 82 (Varian).

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten unter rigorosem Feuchtigkeits- und CO₂-Ausschluß (Schutzgas Ar): 4.25 g (0.012 mol) (t-Bu)₃C₆H₅Sn^[6] in 30 ml Diäthyläther werden in einer Zweischenkel-Druckapparat^[4] mit 2.0 g (0.036 mol) KNH₂ in 50 ml flüssigem NH₃ bei 0 °C umgesetzt. Während der Reaktion (ca. 24 h) wird das Gemisch häufig geschüttelt. Nach Abziehen von NH₃ und Äther erhält man durch Vakuumdestillation des Rohprodukts (1a) als farblose Flüssigkeit, K_p = 53–54 °C/0.15 Torr; Ausb.: 2.2 g (62%). (1b) ist analog mit KND₂ in ND₃ darstellbar: K_p = 60–61 °C/0.2 Torr.

Eingegangen am 27. September 1973 [Z 951]

[1] H. Bürger, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1, 11 (1965); N. Wiberg u. W. Uhlenbrock, Chem. Ber. 104, 2643 (1971).

[2] C. A. Kraus u. C. B. Wooster, J. Amer. Chem. Soc. 52, 372 (1930).

[3] K. Sisido u. S. Kozima, J. Org. Chem. 29, 907 (1964); R. E. Highsmith u. H. H. Sisler, Inorg. Chem. 8, 996 (1969).

[4] O. Schmitz-DuMont, H.-J. Götze u. H. Götze, Z. Anorg. Allg. Chem. 366, 180 (1969); H.-J. Götze, J. Organometal. Chem. 47, C 25 (1973).

[5] A. Marchand, C. Lemerle u. M.-T. Forel, J. Organometal. Chem. 42, 353 (1972).

[6] H.-J. Götze, Chem. Ber. 105, 1775 (1972).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die biologische Wirkung von Vitamin E und Selen diskutieren A. T. Diplock und J. A. Lucy anhand von Versuchen an Rattenleber. Vitamin E verhindert offenbar die Oxidation von selenidhaltigen Nüchthäm-Eisenproteinen der Mitochondrien und des endoplasmatischen Reticulums, die für Detoxikationsvorgänge verantwortlich sind. An Molekülmodellen läßt sich zeigen, daß Vitamin E mit hochungesättigten Lipiden, die aus der Nahrung stammen, innerhalb der Zellmembran spezifische Komplexe bilden könnte. Vitamin-E-freie Membranen sind in vivo sehr empfindlich gegen Phospholipasen, in vitro gegen

Dialursäure und Wasserstoffperoxid, was wohl auf ihre hohe Permeabilität zurückgeht. [The Biochemical Modes of Action of Vitamin E and Selenium: a Hypothesis. FEBS Lett. 29, 205–210 (1973); 37 Zitate]

[Rd 677–R]

Den Stoffwechsel von Hormonen, Medikamenten und anderen Substanzen im Darm bespricht K. Hartala. Diese Stoffe können durch nichtsynthetische Reaktionen wie Oxidation, Reduktion und Hydrolyse oder durch synthetische Reaktionen, etwa durch Konjugation mit anderen Resten, für die Zwecke des Körpers modifiziert werden. Besondere Abschnitte sind der Aktivität der intestinalen Mikroorganismenflora, dem Steroidstoffwechsel und der Adaptationsfähigkeit des Darms gewidmet. [Metabolism of Hormones, Drugs and Other Substances by the Gut. Physiol. Rev. 53, 496–534 (1973); 372 Zitate]

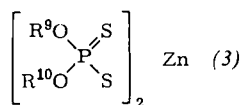
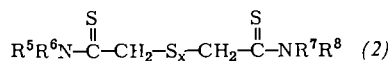
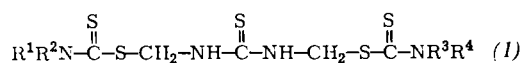
[Rd 673–R]

Die Kohlenhydratkomponenten der Oberflächen-Glykoproteine von virus-transformierten Zellen verglichen *L. Warren, J. P. Fuhrer* und *C. A. Buck* mit denen von normalen Zellen. Transformierte Zellen enthalten im Gegensatz zu Kontrollzellen während des Wachstums ein sialinsäure-reiches Material von niedrigem Elutionsvolumen in der Gelfiltration, dessen Bildung auf der Anwesenheit einer Sialyltransferase beruht. Bei einer temperaturempfindlichen Virusmutante waren das sialinsäure-reiche Material und die Transferase nur bei niedriger Temperatur, bei der auch die Transformation stattfindet, in größeren Mengen nachzuweisen. [Surface Glycoproteins of Cells before and after Transformation by Oncogenic Viruses. Fed. Proc. 32, 80–85 (1973); 32 Zitate] [Rd 684 -R]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Als Beschleuniger für die Vulkanisation von EPDM-Elastomeren wird eine Mischung aus a) 25–75 Gew.-% eines Thioharnstoffs (1) und b) 75–25 Gew.-% einer schwefelhaltigen Verbindung verwendet. Als solche eignen sich 1. Polysulfide (2), 2. Tetramethylthiuramdisulfid allein oder gemischt mit Bis(3-oxa-pentamethylen)thiuramdisulfid, 3. Zinksalze (3) und 4. Zinksalze eines Produktes aus $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$, CH_2O



$\text{R}^1\text{—R}^4, \text{R}^5, \text{R}^7$ = Alkyl ($\text{C}_1\text{—C}_8$) oder Phenyl; R^6, R^8 = Alkyl ($\text{C}_1\text{—C}_8$); $\text{R}^5\text{—R}^6$ und $\text{R}^7\text{—R}^8$ bilden mit dem N-Atom einen Piperidin-, Pyrrolidin- oder Morpholin-Ring; $\text{R}^9, \text{R}^{10}$ = Alkylreste ($\text{C}_1\text{—C}_8$), $x=2\text{—}6$.

R^1, R^7 = z. B. J, (cyclisches) Acylamino; R^2 = z. B. H, niedriges Alkyl; $X = \text{z. B. C—O—N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{—Alkylene-}$, einfache Bindung.

und CS_2 . Durch Verwendung der Mischung wird ein unerwünschtes Ausschwitzen an der Oberfläche des Vulkanisates vermieden. [DOS 2206648; Pennwalt Corp., Philadelphia, Pa.] [PR 99 -E]

Bei einem verbesserten Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäureestern setzt man Phosphorhalogenide (1) mit (Thio)phenolen (2) in Gegenwart eines Carbamatkatalysators bei Temperaturen bis 250°C um. Das N-Atom des Carbamats soll mit dem P-Atom von (1) einen Komplex bilden; geeignet sind z. B. Äthylcarbammat, Äthyl-N-phenylcarbammat, Ammoniumcarbammat oder Silberdithiocarbamat. Man erhält hohe Ausbeuten ohne Verunreinigung der Phosphorsäureester durch Nebenprodukte. Durch Wahl der Temperatur kann man Mono-, Di- oder Trisubstitution von (1) erreichen. Aus



$X = \text{O, S}$; $\text{R} = (\text{Cyclo})\text{alkyl}$, $(\text{Cyclo})\text{alkenyl}$, $(\text{Cyclo})\text{alkinyl}$, Aryl, Heterocyclus, Aryl-X, Alkyl-X; $n = 1\text{—}3$; $m = 0\text{—}2$; $n + m = 3$; $Z = \text{Cl, Br}$

POCl_3 und Kresol erhält man z. B. in Gegenwart von Äthylcarbammat bei $105\text{—}110^\circ\text{C}$ Kresyldichlorophosphat. Gibt man

Phenol zu und erhitzt auf $135\text{—}150^\circ\text{C}$, so entsteht Kresylphenylchlorophosphat, das mit weiterem Phenol bei 200 bis 210°C in Kresyldiphenylphosphat übergeht. [DOS 2230912; Monsanto Co., St. Louis] [PR 125 -V]

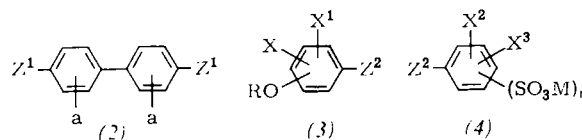
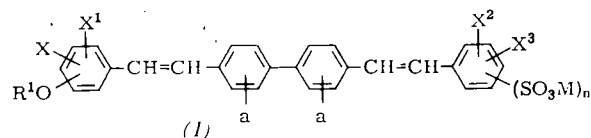
Um organische Verbindungen mit markierten Atomen herzustellen, bringt man Ausgangsverbindungen, von denen mindestens eine ein markiertes Atom enthält, mit Faserstrukturen in Berührung, die ein Enzym umschließen, welches die Synthese der gewünschten Verbindung katalysiert. Zu derartigen faserbildenden Polymerisaten gehören z. B. Celluloseester, Polyolefine, (Misch)polymerisate von Acrylnitril, (Meth)acrylaten, Vinylchlorid, Styrol oder Polyamide. Die durch das Umhüllen unlöslich gemachten Enzymreagentien können leicht zurückgewonnen und wiederverwendet werden. Man erhält z. B. $[\beta\text{—}^{14}\text{C}]\text{—L-Tryptophan}$ aus $[\beta\text{—}^{14}\text{C}]\text{—DL-Serin}$ mit einem Enzym, das aus *E. coli*-Zellen erhalten wurde und durch Cellulosetriacetat umschlossen ist. Aus NAD^+ und $[1,1\text{—D}_2]\text{—Äthanol}$ kann man mit Alkoholdehydrogenase, umhüllt von Cellulosetriacetat, stereospezifisch durch Deuterium markiertes reduziertes Nicotinamadeninucleotid synthetisieren. [DOS 2225797; Snam Progetti S. p. A., Mailand]

[PR 128 -V]

Magnetische Datenträger, in die die magnetisierbaren Teilchen im Trägermaterial direkt eingearbeitet werden, so daß das Band eine homogene Masse darstellt, werden hergestellt aus Polypropylenpolymerisaten mit einem Molekulargewicht von 100000 bis 5 Millionen und mit 15 bis 30 Gew.-% in siedendem Heptan löslichen Anteilen. Neben Polypropylen können auch Copolymerisate des Propylens mit Äthylen, Vinylacetat und (Meth)acrylsäureester sowie Mischungen von Polypropylen mit Copolymerisaten aus Äthylen-Propylen oder Äthylen-Vinylacetat verwendet werden. Die genannten Polymerisate besitzen eine gute Pigmentverträglichkeit und hervorragende mechanische Eigenschaften. Die Beladung des Polymerisats mit Magnetpigment erfolgt in der Regel im Gewichtsverhältnis 40:60 bis 15:85. [DOS 2116760, Badische Anilin & Soda-Fabrik, Ludwigshafen]

[PR 130 -E]

Bis-stilbenverbindungen wie (1) werden als optische Aufheller von organischen Materialien eingesetzt; Waschmittel können 0,01–2 Gew.-% mindestens einer dieser Verbindungen (1)



R^1 = Alkyl ($\text{C}_5\text{—C}_{18}$), substituiertes Alkyl ($\text{C}_2\text{—C}_{20}$), Alkenyl (C_3, C_4); $\text{X}^1 = \text{H}$, Alkoxy ($\text{C}_1\text{—C}_4$), Halogen, Alkenyl (C_3, C_4), Alkyl ($\text{C}_1\text{—C}_4$); $\text{X}^2 = \text{H}$, Halogen, Alkenyl (C_3, C_4), Alkyl ($\text{C}_1\text{—C}_4$); $a = \text{H}$, Halogen, Alkyl ($\text{C}_1\text{—C}_4$), Alkoxy ($\text{C}_1\text{—C}_4$); $M = \text{H}$, Alkalimetall, Erdalkalimetall, NH_4 , NHR_3 , $n = 1, 2$; $\text{X}^2, \text{X}^3 = \text{H}$, Halogen, Alkyl ($\text{C}_1\text{—C}_4$), Alkoxy ($\text{C}_1\text{—C}_4$); Z^1, Z^2 = eines ist CHO , das andere $\text{—CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$, $\text{—CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OR})\text{R}$, $\text{—CH}_2\text{P}(\text{O})\text{R}_2$ oder CH=PR_3 ; R = substituiertes Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl- oder Aralkylrest

enthalten. Die Herstellung erfolgt durch Umsetzung äquivalenter Mengen (2)–(4) in Gegenwart einer stark basischen Alkalimetallverbindung und eines vorzugsweise hydrophilen, stark polaren Lösungsmittels. [DOS 2209221; Ciba-Geigy AG, Basel]

[PR 148 -J]