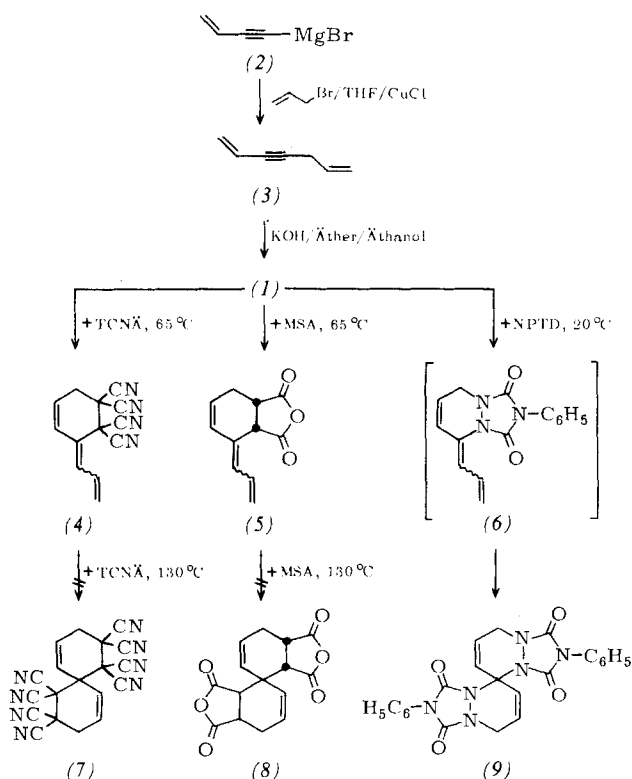


3-Buten-1-ynylmagnesiumbromid (2)^[5] wurde mit Allylbromid in Gegenwart katalytischer Mengen Kupfer(I)-chlorid in Tetrahydrofuran zu 1,6-Heptadien-3-in (3) verknüpft (74 %)^[6]. Aus einer ätherischen Lösung von (3) erhält man durch Einwirkung einer gesättigten Lösung von Kaliumhydroxid in Äthanol neben den isomeren C₇H₈-Kohlenwasserstoffen *cis*- und *trans*-1,5-Heptadien-3-in das Divinylallen (1) in 61 % Ausbeute^[7]. Gaschromatographische Trennung auf einer Carbowax-Säule (70 °C) ergibt reines (1) als farblose, leichtflüchtige Flüssigkeit, K_p = 115 °C/760 Torr (*n*_D²⁰ = 1.5338)^[6]. Massenspektrum: Molekül-Ion bei *m/e* = 92 (C₇H₈); ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃/int. TMS): teilweise überlappende Multipletts im Vinyl- (6.64–5.12 ppm, 6H) und Allen-Bereich (5.12–4.74 ppm, 2H); Schwingungsspektrum (CCl₄): 3095 (m), 3018 (m), 1612 (st), 987 (st) und 905 (sst, terminale Doppelbindungen) sowie 1930 cm⁻¹ (st, disubstituierte Allenfunktion); Elektrenspektrum (Äthanol): λ_{max} = 224 (ε = 73 000) und 230 nm



(70 600). Divinylallen ist bei Raumtemperatur im geschlossenen Gefäß stundenlang haltbar, polymerisiert jedoch an der Luft rasch. Der Kohlenwasserstoff reagiert mit Tetracyanoäthylen (TCNÄ) bzw. Maleinsäureanhydrid (MSA) bei 65 °C in Benzol zu den 1:1-Addukten (4) bzw. (5)^[6], die auch bei 130 °C mit überschüssigem Dienophil nicht zu den Spirodienen (7) und (8) weiterreagieren – vermutlich weil die Substituenten am Cyclohexenring von (4) und (5) den Angriff des zweiten Dienophilmoleküls durch ihre Raumerfüllung vereiteln. Energetisch ist die Zweitaddition zudem ungünstig, da sie zur Aufhebung der konjugierten Trien-Systeme der Monoaddukte führt. Erst bei Verwendung (Raumtemperatur) des niedrigsubstituierten und hochreaktiven Dienophils *N*-Phenyl-triazolin-5-one (NPTD) wird das gewünschte Spiro-System (9) erhalten^[6]; das Monoaddukt (6) wurde in diesem Falle nicht isoliert.

In einem weiteren Experiment wurde zur Isomerisierung von (3) eine gesättigte Lösung von (–)-Natrium-mentholat in (–)-Menthol benutzt. Das isolierte Divinylallen war optisch aktiv ($[\alpha]_D^{20} = -6 \pm 2^\circ$), jedoch ist die optische Ausbeute dieser Umlagerung wahrscheinlich sehr klein; ein schraubenförmiges Molekül wie (1) sollte eine höhere spezifische Drehung aufweisen.

Eingegangen am 28. April 1975 [Z. 240]

- [1] Alkine und Kumulene, 5. Mitteilung. Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozenten-Tagung in Düsseldorf, April 1975. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 4. Mitteilung: K. J. Drachenberg u. H. Hopf, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3267.
- [2] L. A. Hulshof u. H. Wynberg, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 2191 (1974), diskutieren die Bildung von (1) bei der Pyrolyse von Spiro[3.3]hepta-1,5-dien. Obwohl dessen Ringöffnung symmetriee erlaubt ist, wird im Pyrolyseprodukt kein (1) gefunden.
- [3] W. R. Roth, G. Ruf u. P. W. Ford, *Chem. Ber.* 107, 48 (1974); zit. Lit.
- [4] Zum Schwingungsspektrum des in (1) als Untereinheit enthaltenen 1,2,4-Pentatriens (Vinylallen) siehe P. Klaboe, T. Torggrimsen, D. H. Christensen, H. Hopf, A. Eriksson, G. Hagen u. S. J. Cyvin, *Spectrochim. Acta* 30 A, 1527 (1974).
- [5] L. Brandsma: *Preparative Acetylenic Chemistry*. Elsevier, Amsterdam 1971, S. 122.
- [6] Die neuen Verbindungen wurden durch ihre spektroskopischen Eigenschaften und Elementaranalyse charakterisiert.
- [7] Unter drastischeren Reaktionsbedingungen (Kalium-tert.-butanolat in tert.-Butanol bei Raumtemperatur, Natrium-methanolat in Methanol bei 80 °C) sind die isomeren 1,5-Heptadien-3-ine alleinige Umlagerungsprodukte. Präparativ erwies es sich am einfachsten, die (3) → (1)-Isomerisierung NMR-spektroskopisch zu verfolgen und zum geeigneten Zeitpunkt abzubrechen (je nach Konzentration der Äther-Lösung von (3) nach 10–60 min bei Raumtemperatur).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Den UV-Spektren und angeregten Zuständen von Formaldehyd ist eine Übersicht von D. C. Moule und A. D. Walsh gewidmet. Im Vordergrund stehen die Molekülstruktur von H₂CO in den niedrigsten elektronisch angeregten Singulett- und Triplettzuständen; dabei interessiert besonders, in welchen Zuständen das Molekül nicht eben ist. Einige Daten der leicht zugänglichen isotopen Moleküle HDCO und D₂CO sind ebenfalls aufgenommen. [Ultraviolet Spectra and Excited States of Formaldehyde. *Chem. Rev.* 75, 67–84 (1975); 104 Zitate]

[Rd 780 –L]

Die Verwendung von Natriumcyanotrihydridoborat, NaBH₃CN, als ausgeprägt selektives Reduktionsmittel für organische Gruppen behandelt C. F. Lane in einer Übersicht. Nach der Herstellung sowie den chemischen und physikalischen Eigenschaften werden die Anwendungsmöglichkeiten des Reagens an Beispielen besprochen. Die Stabilität von NaBH₃CN in protonischen Lösungsmitteln bei niedrigem pH-Wert erlaubt Reduktionen unter Bedingungen, bei denen NaBH₄ rasch hydrolysiert. Amide, Äther, Lactone, Nitrile, Nitroverbindungen und Epoxide reagieren nicht mit NaBH₃CN. Im einzelnen werden behandelt: Die Reduktion von Aldehyden und Ketonen zu Alkoholen, von Oximen zu *N*-Alkylhydroxylaminen und von Enaminen über das Iminium-Salz zu gesättigten Aminen; die reduktive Aminierung von Aldehyden und Ketonen, die reduktive Alkylierung von Aminen und Hydrazinen, die reduktive Eliminierung von Jod, Brom und der Tosyloxygruppe (wobei Tetrabutylammoniumcyanotrihydridoborat noch stärker selektiv wirkt) sowie die

Desoxygenierung von Aldehyden, Ketonen und Sulfoxiden. [Sodium Cyanoborohydride – A Highly Selective Reducing Agent for Organic Functional Groups. *Synthesis* 1975, 135 bis 146; 43 Zitate] [Rd 781 –M]

Die Chemie des Sehens ist Thema eines Heftes der „Accounts of Chemical Research“. Der Einführung von *D. S. Kliger* und *E. L. Menger* (S. 81–84, 18 Zitate) folgt ein Beitrag von *W. L. Hubbell* über die Charakterisierung des isolierten Sehpigments Rhodopsin in synthetischen Systemen, z. B. Detergenten und synthetischen Membranen (S. 85–91, 55 Zitate). *B. Honig*, *A. Warshel* und *M. Karplus* befassen sich mit theoretischen Untersuchungen von 11-*cis*-Retinal, dem Chromophor von Rhodopsin (S. 92–100, 76 Zitate). Über dynamische Prozesse in den Sehpigmenten der Stäbchen in der Netzhaut von Säugetieren und in den Membranen dieser Strukturen berichtet *E. W. Abrahamson* (S. 101–106, 91 Zitate). Der Dynamik von Opsin, der Proteinkomponente von Rhodopsin, ist der abschließende Beitrag von *T. P. Williams* gewidmet (S. 107–112, 24 Zitate). [Special Issue on the Chemistry of Vision. *Accounts Chem. Res.* 8, 81–112 (1975)] [Rd 782 –L]

Wie man die Nitrosylgruppe in Koordinationsverbindungen einführt, ist Gegenstand einer Übersicht von *K. G. Caulton*. Anders als CO ist NO ein Oxidationsmittel, und es ist bei hohem Druck und hoher Temperatur instabil, den Bedingungen, die man gerne bei kinetisch trägen Reaktionen anwendet. Um NO trotzdem in Metallkomplexe einführen zu können, wurden zahlreiche Methoden entwickelt, die statt NO das Ion NO⁺, Nitrosylhalogenide, *N*-Nitrosoamide, koordiniertes NO, NH₂OH, NO₂ in saurer Lösung, Alkylnitrite oder HNO₃ verwenden. Eine weitere Möglichkeit ist die Umwandlung von koordiniertem NO₂ in NO. [Synthetic Methods in Transition Metal Nitrosyl Chemistry. *Coord. Chem. Rev.* 14, 317–355 (1975); 253 Zitate] [Rd 783 –H]

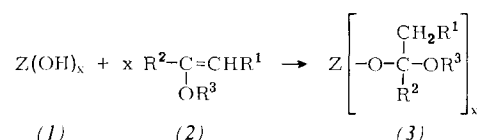
Mit Metrizamid, einem neuen Medium für Dichtegradienten, befassen sich *D. Rickwood* und *D. G. Birnie*. Bei den bisher verwendeten Medien, im wesentlichen CsCl, Saccharose und Ficoll, treten experimentelle Schwierigkeiten auf, die sich bei Verwendung von Metrizamid (2-[3-Acetamido-5-(*N*-methylacetamido)-2,4,6-trijodbenzamido]-2-desoxy-D-glucose) umgehen lassen. Die Substanz ist nicht ionisch und unter sterilen Bedingungen chemisch stabil; die Löslichkeit reicht zur Erzeugung genügend dichter Lösungen aus, die dabei aber wenig viskos sind. Ein Nachteil ist die UV-Absorption, welche die photometrische Protein- und Nucleinsäurebestimmung stört. Da Metrizamid biologische Makromoleküle im Gegensatz zu etwa CsCl nicht dehydratisiert und kaum in Wechselwirkung mit ihnen tritt, findet man niedrigere Schwebeschichten

als bisher und kann sogar subzelluläre Partikel, Viren und ganze Zellen durch isopyknische Zentrifugation voneinander trennen. [Metrizamide, a New Density Gradient Medium. *FEBS Lett.* 50, 102–110 (1975); 42 Zitate] [Rd 786 –R]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Verkappede Polyole der Formel (3) werden aus Polyolen (1) durch Umsetzung mit einem ungesättigten Äther (2), z. B. Methylisopropenyläther, hergestellt. Die Verbindungen (3) haben eine niedrigere Viskosität als die Polyole (1) und dienen

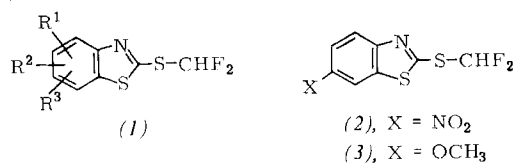


Z = mehrwertiger Rest eines Polyols Z(OH)_x; R¹, R² = H, Kohlenwasserstoffrest (C₁–C₆) oder R¹–R² = –(CH₂)₄–; R³ = Kohlenwasserstoffrest (C₁–C₆); X = 2–8

zusammen mit Polyisocyanaten zur Herstellung von Eintopf-Überzugsmassen, die bei Raumtemperatur härtbar sind. Die Vernetzung tritt infolge der durch die Luftfeuchtigkeit bewirkten hydrolytischen „Entkappung“ von (3) ein. [DOS 2424 522; The Dow Chemical Co., Midland, Mich. (USA)]

[PR 272 –D]

2-(Difluormethylthio)benzothiazole (1), die man aus 2-Mercapto-benzothiazolen und Difluorhalogenmethanen erhält, sind stark wirksame Akarizide, die sowohl gegen Spinnmilben als auch gegen Zecken eingesetzt werden können. Besonders hervorgehoben werden die Verbindungen (2) und (3). In (1)



bedeuten R¹, R² und R³ Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Trifluormethyl, Phenyl, Alkoxy, Phenoxy oder Nitro. [DOS 2334 356; Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt/M.]

[PR 274 –S]

NEUE BÜCHER

Elektroorganische Chemie. Von *F. Beck*. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1974. 1. Aufl., XVI, 391 S., 76 Abb., 47 Tab., geb. DM 88.—

Die Absicht des Autors, die Vielgestaltigkeit des aktuellen Grenzgebietes umfassend und in moderner Sicht darzustellen, ist überzeugend und vollendet gelungen. Aus der gegenwärtigen Flut von Monographien über das Gebiet ragt das Buch in seiner Klarheit, Ausgewogenheit und Praxisnähe deutlich heraus.

Kapitel 1 beginnt mit einer knappen Einführung in das Schichtenmodell an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt und die Mechanismen der Elektrodenreaktion (Durchtrittsreaktion, Folgereaktion, reaktive Zwischenstufen). Die techno-

logischen Vorteile der Elektrosynthese (Steuerung des Produktspektrums, Vermeidung von Coprodukten) werden, belegt mit eindrucksvollen Zahlen aus der Technik, aufgezeigt. Kapitel 2 behandelt anschaulich die wesentlichen Beziehungen zwischen Potential, Stromdichte, Konzentration und Zeit (cyclische Voltammetrie, Polarographie, rotierende Scheibenelektrode). Die elektroanalytischen Kriterien für die Elektrodenmechanismen sind für einen raschen Zugang tabellarisch zusammengestellt. Es fehlen lediglich Literaturhinweise auf die Tieftemperaturelektrolyse (*Reilly*, *Anal. Chem.* 44, 142 (1972)) und auf neuere Entwicklungen zur elektrochemisch kombinierten ESR-Spektroskopie (*Bard*, *J. Phys. Chem.* 75, 3281 (1971)). Kapitel 3 charakterisiert praxisnah die Zellbauteile (z. T. mit