

Tabelle 1. Reaktion von 1-Hexen mit Et₂MeSiH und CO [a].

Katalysator [mmol]	Ausb. [b] [%]	Produktverteilung [%]				Σ (2) [c] [%]
		(Z)-(1)	(E)-(1)	(Z)-(2)	(E)-(2)	
Ru ₃ (CO) ₁₂ (0.4)	40	4	7	44	45	89
RhCl(PPh ₃) ₃ (0.4)	41	9	9	58	24	82
RhCl(PPh ₃) ₃ (0.4) + Et ₃ N (1.0)	88	8	13	56	23	79
Co ₂ (CO) ₈ (0.4)	57	16	16	43	25	68
Co ₂ (CO) ₈ (0.4) + nBu ₃ P (1.0)	18	2	6	70	22	92
Co ₂ (CO) ₈ (0.4) + Ph ₃ P (1.0)	77	7	10	59	24	83

[a] 30 mmol 1-Hexen, 10 mmol Et₂MeSiH, 50 kp/cm² CO und Katalysator in 20 ml Benzol (140°C, 20 h).

[b] Gaschromatographisch bestimmte Gesamtausbeute.

[c] Gaschromatographisch bestimmter Anteil der geradkettigen Enoether (Z)-(2) plus (E)-(2) im Gesamtprodukt.

phenylphosphan eine Regioselektivität von 92 bzw. 83 % (vgl. Tabelle 1; die entsprechenden Anteile der geradkettigen Isomere am Gesamtprodukt der analogen Hydroformylierungsreaktionen von 1-Hexen betragen 89.6 bzw. 62.4 %^[5]).

Unsere Befunde machen deutlich, daß in wesentlichen Merkmalen eine weitgehende Übereinstimmung zwischen der Hydroformylierung von Olefinen und der katalysierten Reaktion mit Hydrosilanen und Kohlenmonoxid besteht.

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 3.7 ml (30 mmol) 1-Hexen, 1.02 g (10 mmol) Diethyl(methyl)silan, 0.1 g (1 mmol) Triethylamin und 0.37 g (0.4 mmol) Chlorotris(triphenylphosphan)rhodium in 20 ml Benzol läßt man in einem 100 ml-Autoklaven aus rostfreiem Stahl nach Spülung mit N₂ (50 kp/cm²) und CO (50 kp/cm²) unter Rühren 20 h bei 140°C mit 50 kp/cm² Kohlenmonoxid reagieren. Nach Abkühlen und Dekompression werden im Produkt durch GLC-Analyse (5 % Silicon OV-1 auf Unipor KS, 6 m, 115°C) mit internem Standard (*n*-Tetradecan, relative Retentionszeit RRT = 1) Enol-silyl-ether [(Z)-(1), RRT = 0.36; (E)-(1), 0.39; (Z)-(2), 0.45; (E)-(2), 0.60] und Disiloxan [(Et₂-MeSi)₂O, RRT = 0.19] in 88 bzw. 11 % Ausbeute nachgewiesen. Das Gemisch der isomeren Enoether kann nach fraktionierender Destillation (K_p = 105–115°C/12 Torr) wiederum durch präparative Gaschromatographie getrennt werden (vgl. Tabelle 1)^[6].

Eingegangen am 2. September 1977 [Z 847]

- [1] 4. Mitteilung über Übergangsmetall-Reaktionen von Silanen. – 3. Mitteilung: Y. Seki, S. Murai, I. Yamamoto, N. Sonoda, Angew. Chem. 89, 818 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 789 (1977).
- [2] Y. Seki, A. Hidaka, S. Murai, N. Sonoda, Angew. Chem. 89, 196 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 174 (1977); Y. Seki, S. Murai, A. Hidaka, S. Makino, N. Sonoda, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [3] J. Falbe: Carbon Monoxide in Organic Synthesis. Springer-Verlag, Berlin 1970; F. E. Paulk, Catal. Rev. 6, 49 (1972); L. Marko in R. Ugo: Aspects of Homogeneous Catalysis, Vol. 2. D. Reidel, Dordrecht 1974, S. 1.
- [4] D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1968, 3133.
- [5] E. R. Tucci, Ind. Engl. Chem. Prod. Res. Dev. 9, 516 (1970).

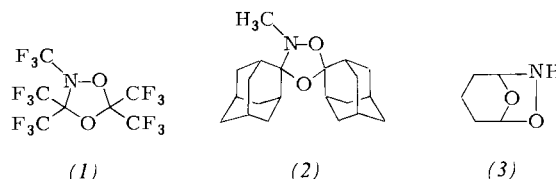
[6] IR- und ¹H-NMR-Daten (reine Substanz bzw. in CCl₄-Lösung): (Z)-(1), IR 1670 cm⁻¹ (C=C); NMR 1.48 (d, CH₃C=C), 2.00 (m, CH₂C=C), 5.90 (s, HC=C). (E)-(1), 1670 cm⁻¹ (C=C); 1.50 (d, CH₃C=C), 1.83 (m, CH₂C=C), 5.92 (s, HC=C). (Z)-(2), 1660 cm⁻¹ (C=C); 1.96 (m, CH₂C=C), 4.30 (dt, J = 6 und 8 Hz, CH=COSi), 6.02 (d, J = 6 Hz, C=CHOSi). (E)-(2), 1660 cm⁻¹ (C=C); 1.80 (m, CH₂C=C), 4.80 (dt, J = 12 und 6 Hz, CH=COSi), 6.08 (d, J = 12 Hz, C=CHOSi).

Bemerkung zur Veröffentlichung

„Synthese eines stabilen 1,3,4-Dioxazolidins“^[1]

Von Gewalt Zinner und Helmut Bläß^[*]

Die von Varwig und Mews^[1] beschriebene Substanz (1) ist nicht, wie die Autoren vermuten, das erste (stabile) Derivat



dieses Ringtyps, der richtig als 1,4,2-Dioxazolidin zu bezeichnen ist, da der Lokanten-Satz 1,4,2 niedriger ist als 1,3,4. Bereits vor 5 Jahren wurden das Adamantanon-Derivat (2)^[2] und das bicyclische Derivat (3)^[3] beschrieben.

Eingegangen am 8. November 1977 [Z 865]

[*] Prof. Dr. G. Zinner, H. Bläß
Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität,
Beethovenstraße 55, D-3300 Braunschweig

- [1] J. Varwig, R. Mews, Angew. Chem. 89, 675 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 646 (1977).
- [2] G. Zinner, B. Geister, Chem.-Ztg. 96, 693 (1972); zur Ergänzung der dort angegebenen Daten: MS (70 eV, 170°C) m/e = 329 M⁺ (10), 179 (100), 162 (100), 150 (90); für die Aufnahme danken wir Dr. H.-M. Schiebel, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, Braunschweig-Stöckheim.
- [3] G. Eikermann, W. Heimberger, G. Nonnenmacher, W. M. Weigert, Justus Liebig's Ann. Chem. 759, 183 (1972).

NEUE BÜCHER

Handbuch der Arzneimittel-Analytik. Von S. Ebel. Verlag Chemie GmbH, Weinheim-New York 1977. 1. Aufl., X, 417 S., 3 Abb., 354 Tab., Kst. DM 118.—.

Das neue Handbuch von Ebel unterscheidet sich von herkömmlichen Büchern über die Analytik von Arzneistoffen schon dadurch, daß hier nicht ein Analysengang mit anschließender Behandlung der in den Fraktionen anfallenden Substanzen im Vordergrund steht, sondern umfassende Informationen über analytisch wichtige Daten von etwa 600 Arznei-

substanzen vermittelt werden. Neuartig und vorteilhaft ist auch die Einteilung der behandelten Stoffe in pharmakologisch wichtige Gruppen: Der Benutzer kann sich nicht nur anhand der fast immer bekannten medizinischen Indikation eines Arzneimittels einen Überblick über die in Frage kommenden Substanzen verschaffen, sondern auch ohne zeitraubendes Suchen sofort erkennen, welche Identifizierungsmethode oder quantitative Bestimmung im gegebenen Fall am brauchbarsten ist. Die Zahl der wichtigen Querverweise könnte noch ver-