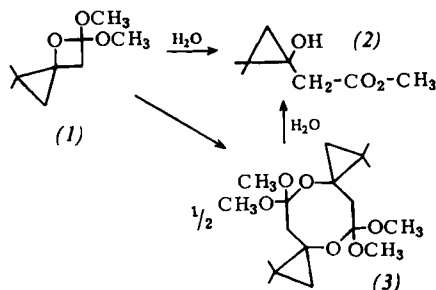
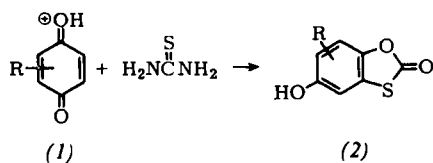


Aus 2,2-Dimethylcyclopropanon und 1,1-Dimethoxy-äthylen erhielten N. J. Turro und J. R. Williams einen neuartigen Orthoester (1), den ersten seiner Art mit viergliedrigem Ring (90% Ausbeute). (1) geht mit Wasser in (2) über. Beide Verbindungen zersetzen sich bei mehrstündigem Stehen. Bei zweiwöchigem Stehen von (1) in Hexan bei Raumtemperatur



tritt eine ungewöhnliche Dimerisierung zu (3) ein (39% Ausbeute). (3) geht mit Wasser ebenfalls in (2) über. / Tetrahedron Letters 1969, 321 / -Ma. [Rd 974]

Eine einstufige Synthese von 5-Hydroxy-benz[d]-[1,3]oxathiol-2-onen (2) geben P. T. S. Lau und M. Kestner an. Viele Derivate von (2) lassen sich in ausgezeichneter Ausbeute aus Chinonen und überschüssigem Thioharnstoff durch Erhitzen in wäßriger HCl und Essigsäure erhalten. Gute Ergebnisse werden auch mit H₂SO₄ oder Trifluoressigsäure erzielt.



Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über eine Thioharnstoff-Addition an das protonierte Chinon (1) unter Bildung eines S-(2,5-Dihydroxyaryl)thiuroniumsalzes, das zu 5-Hydroxy-benz[d]-[1,3]oxathiol-2-imin cyclisiert, dessen Hydrolyse (2) liefert. / J. org. Chemistry 33, 4426 (1968) / -Ma. [Rd 975]

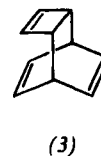
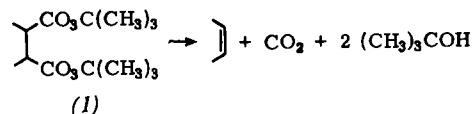
Ester der Fluorsulfinsäure mit niederen Alkoholen (Alkylfluorosulfite) FS(O)OR stellten F. Seel, J. Boudier und W. Gombler durch Destillation der entsprechenden Chlorsulfinsäureester mit Kaliumfluorosulfit her, und zwar in Gefäßen aus Materialien, die gegen Fluorsulfinsäureester beständig sind (z.B. Polytetrafluoräthylen). Zappel^[1] hatte mit dieser Methode (in Glasgefäßen) bereits den 1-Äthoxycarbonyl-

[1] A. Zappel, Chem. Ber. 94, 873 (1961).

äthylester der Fluorsulfinsäure gewonnen. Die unangenehm riechenden, thermisch recht stabilen Ester reagieren mit Wasser zu HF, SO₂ und ROH. Methylfluorosulfit liefert mit Trimethylamin [N(CH₃)₄]SO₂F und mit Lewis-Säuren wie BF₃ [OSOCH₃]⁺ [BF₄]⁻, das in SO₂, CH₃F und BF₃ zerfällt. Glaspulver wird von Methylfluorosulfit u.a. zu SiF₄, SO(OCH₃)₂, SO₂ und CH₃F zersetzt. Beispiele: FSO₂CH₃, K_p = 46,5°C, Ausbeute ≈ 75%; FSO₂-CH₂-CH(CH₃)₂, K_p = 99°C, Ausbeute ≈ 40%. / Chem. Ber. 102, 443 (1969) / -Kr. [Rd 985]

Die Reaktion von Acetylenen mit Difluorammin untersuchte K. Baum. 3-Hexin ergab hierbei 3-Hexanon, 3,3-Bis(difluoramino)hexan, 3-Difluoramino-3-fluorhexan und N-(α-Difluoramino)propylpropionamid, wenn die Reaktion durch den BF₃-Komplex der Phosphorsäure katalysiert wurde. 1-Hexin lieferte analog 2-Hexanon, 2,2-Bis(difluoramino)hexan, 2-Difluoramino-2-fluorhexan und N-(Difluoramino)methylvaleramid. Mit H₂SO₄ als Katalysator entstanden aus 3-Hexin, 1-Hexin und Propargylchlorid 3,3-, 2,2-Bis(difluoramino)hexan bzw. 1-Chlor-2,2-bis(difluoramino)propan. Die Reaktionen wurden bei der Siedetemperatur von Difluorammin, -23°C, durchgeführt. Sie verlaufen wahrscheinlich über die Vinylidifluorammin-Verbindungen. / J. Amer. chem. Soc. 90, 7089 (1968) / -Ma. [Rd 973]

Eine neue Alken-Synthese aus vic.Dicarbonsäuren durch Zersetzung ihrer Perester geben E. N. Cain, R. Vukov und S. Masamune an. Einwirkung von tert.-Butylperoxid auf Dicarbonsäure-dichloride in neutraler nichtwäßriger Lösung gibt Di-tert.-butylperester (1), die sich thermisch, z.B. in tert.-Butylbenzol durch Erhitzen auf 110–135°C im N₂-Strom, oder photolytisch bei Raumtemperatur in O₂-freiem Benzol durch Bestrahlen mit einem Hg-Mitteldruckbrenner



zu den Alkenen zersetzen. Cyclohexen wurde thermisch in 38% Ausbeute gewonnen, Norbornen thermisch in 34 und photolytisch in 30% Ausbeute. Der Kohlenwasserstoff (2) entstand photolytisch in 40% Ausbeute, während er beim Versuch der Thermolyse des entsprechenden Peresters zu (3) isomerisierte. / Chem. Commun. 1969, 98 / -Ma. [Rd 989]

LITERATUR

The Organic Compounds of Zinc and Cadmium. Von N. I. Sheverdina und K. A. Kocheshkov. Aus der Reihe Methods of Elemento-Organic Chemistry. Herausgeg. von A. N. Nesmeyanov und K. A. Kocheshkov. Vol. 3. North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1967. 1. Aufl., X, 252 S., zahlr. Abb., Hfl. 36.—.

Im vorliegenden Werk wird die klassische präparative Chemie der metallorganischen Verbindungen des Zinks auf 120 Seiten und des Cadmiums auf 77 Seiten umfassend behandelt. Der Reformatzky-Reaktion ist ein eigenes Kapitel gewidmet (K. A. Kocheshkov und L. V. Abramova, 43 S.). Die Aufgabe, die sich die Autoren gestellt haben, kann mit den Begriffen „Darstellung von ...“ und „Umsetzungen mit ...“ umrissen werden; nach diesen Gesichtspunkten haben sie das umfang-

reiche Material klar geordnet. Jedes Kapitel hat ein eigenes Literaturverzeichnis. Die Chemie der Zinkalkyle wurde zuletzt vor 30 Jahren, die der Cadmiumalkyle noch nie in einer Monographie zusammengefaßt. Es ist sehr zu begrüßen, daß sich erfahrene Autoren, seit Jahren in der metallorganischen Chemie bekannt und geschätzt, dieser Aufgabe unterzogen.

Die Literatur ist soweit berücksichtigt, wie sie bis zum 1. Juli 1963 im russischen Referatenorgan (Ref. Ž. Chim.) erwähnt wurde. Zahlreiche Stichproben ergeben, daß Arbeiten bis etwa Mitte 1961 erfaßt sind; Zitate von 1962 oder 1963 erscheinen vereinzelt und betreffen vorwiegend russische Arbeiten. Beispielsweise sind von den 176 Zitaten im Verzeichnis auf S. 233–239 22 von 1959, 13 von 1960, und keines von

1962 und 1963. Verständlich ist, daß die Leistungen russischer Chemiker breiter gewürdigt werden.

Die Analytik der behandelten Verbindungen wird in kurzen Abschnitten behandelt, sie erschöpft sich in Elementaranalysen sowie kurzen Tabellen mit Schmelz- und Siedepunkten. Moderne Analysenverfahren, z.B. die Spektroskopie, sind nicht erfaßt.

Der modernen Strukturchemie sowie dem neuerdings auch im Gebiet der metallorganischen Chemie stark gestiegenen Interesse an Reaktionsmechanismen wird, im Hinblick auf die rein präparative Ausrichtung des Werkes, nicht Rechnung getragen. Gelegentlich wird auf Dissoziationsenergien, IR-, Raman- und NMR-Spektren hingewiesen.

Wie schon bei anderen Bänden dieser Reihe^[1] hätte man für manchen Benutzer den bedeutenden Wert des Werkes durch ein ausführlicheres Register steigern können. Dem Rezensenten erscheinen zusätzliche Stichworte wünschenswert, z.B. Bond Energies, Bond Lengths, Dipole Moments, Dissociation, Infrared, Mechanism, NMR, Raman, Reaction, Spectroscopy, Stereochemistry. Auch hätte man beim Übersetzen der Literaturverzeichnisse die Zitate aus dem russischen Referateorgan (Ref. Ž. Chim.) (bei japanischer Literatur und Patenten), die wohl vielen Lesern nicht dienlich sind, durch Zitate aus dem Chemischen Zentralblatt oder den Chemical Abstracts ersetzen können.

Das Buch ist – nicht zuletzt wegen des Kapitels über Reformatzky-Reaktionen – nicht nur für den Metallorganiker von Nutzen, sondern auch für den präparativ interessierten Chemiker bedeutet es ein wertvolles Nachschlagewerk, das eine Lücke schließt.

W. P. Neumann [NB 789]

Reagents for Organic Synthesis. Von L. F. Fieser und M. Fieser. John Wiley and Sons, Inc., New York-London-Sydney 1967. 1. Aufl., IX, 1457 S., geb. 241 s.

Vorläufer dieses umfangreichen Werkes war ein Kapitel aus dem Buch „Experiments in Organic Chemistry“ der gleichen Autoren. Im vorliegenden Buch sind in alphabetischer Reihenfolge 1120 Reagentien aufgenommen, die für den experimentell arbeitenden Organiker von Bedeutung sind.

Für die Beschreibung der Reagentien wurde folgende Anordnung gewählt: Strukturformel, Molekulargewicht, physikalische Konstanten, wichtigste Methoden zur Herstellung und Reinigung, Lieferfirma sowie charakteristische Beispiele für die Anwendung des Reagens, wobei meistens Hinweise auf die optimalen Mengenverhältnisse, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zu finden sind. All diese Angaben werden durch Literaturzitate ergänzt. Die Beispiele für die Anwendung des Reagens sind in der Regel so gewählt, daß sie ein Maximum an Informationen geben. 17% der Literaturzitate beziehen sich auf Vorschriften aus „Organic Syntheses“.

Die Autoren haben bewußt darauf verzichtet, in gleicher Weise auch die gebräuchlichen Lösungsmittel und deren Reinigung aufzunehmen, denn sie sind der Meinung, daß hierfür genügend brauchbare Literatur zur Verfügung steht. Es sind lediglich Bezugsquellen für Lösungsmittel in diesem Werk zu finden.

Um den Aufbau und die Brauchbarkeit dieses Buches zu erläutern, sei als Beispiel das Stichwort „Phosgene“ angeführt: Man findet Strukturformel, Molekulargewicht, Siedepunkt, Schmelzpunkt, Hinweise auf Giftwirkung und Bezugsfirmen. Es folgen Angaben über die Reinigung und besonders über den Nachweis und die Entfernung von Chlor. Bei „Anwendung von Phosgen“ findet man Methoden zur Herstellung von Kohlensäurehalbesterchloriden. Die Methode von Barton – Überführung von primären Alkoholen über Kohlensäurehalbesterchloride und deren Umsetzung mit Dimethylsulfoxid – schließt sich an. Dann folgt die Verwendung von Phosgen zur Herstellung von Isocyanaten aus primären Aminen, wobei auch hier die wichtigsten experimentellen Angaben gegeben werden, sowie die Herstellung von Isonitrilen aus Alkylformamiden mit Phosgen und Triäthylamin.

[1] Vgl. Angew. Chem. 80, 764 (1968).

Die Dehydratation von Amiden mit Phosgen und Pyridin, die Herstellung cyclischer Kohlensäureester sowie gemischter Anhydride der Kohlensäure und schließlich die Herstellung von Benzylestern von α -Aminosäuren über die Stufe der Oxazolidine, die aus α -Aminosäuren und Phosgen gewonnen werden, sind weitere Anwendungsbeispiele für Phosgen. Insgesamt finden sich unter diesem Stichwort 18 Literaturangaben und zahlreiche Strukturformeln zur Erläuterung der Reaktionen.

Neben dem Sach- und Autorenregister sind am Ende des Buches die Herstellerfirmen und die im Text abgebildeten Apparaturen zusammengestellt. Als besonders wertvoll erweist sich ein alphabetisches Register über Reaktionen und Reaktionsarten mit Angabe der für diese Reaktionen benötigten Reagentien.

Das Buch ist eine der wichtigsten Neuerscheinungen für den in Forschungsinstituten und in der Industrie arbeitenden Organiker. Es schließt zweifellos eine Lücke und wird sicher in kurzer Zeit zu den Standardwerken gehören.

Gegenüber den großen Vorzügen dieses Buches fallen einige Mängel kaum ins Gewicht. Für den Nicht-Amerikaner ist es z.B. von Nachteil, daß als Bezugsquellen nur amerikanische Firmen aufgeführt werden. Dann fällt auf, daß die ausgewählten Literaturstellen sich häufig zu sehr auf spezielle Beispiele beziehen. In manchen Fällen entbehren die angeführten Beispiele jeder allgemeineren Bedeutung. Das gilt z.B. für die auf S. 449 erwähnte Reaktion von Hydrazin mit 1,3-Cyclohexandion. Dagegen fehlt hier der Hinweis auf Säurespaltung und Reduktion alkylierter 1,3-Cyclohexandione in einem Schritt zu den reduzierten Carbonsäuren. Eine kritische Überprüfung der Literaturangaben im Hinblick auf ihre allgemeinere Bedeutung dürfte bei einer Neuauflage sicher zweckmäßig sein.

H. Stetter [NB 784]

Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry. Herausgeg. von H. A. O. Hill und P. Day. Interscience Publishers, London-New York-Sidney 1968. 1. Aufl., XII, 627 S., zahlr. Abb. und Tab., geb. ca. DM 74.–.

Es werden in diesem Band physikalische Methoden beschrieben, die dem anorganisch arbeitenden Chemiker wertvolle Informationen vermitteln. Das Buch enthält elf Abschnitte:

1. Beugungsmethoden (C. K. Prout), 2. Röntgenspektroskopie (C. Bonelle), 3. Photoelektron-Molekül-Spektroskopie (D. W. Turner), 4. Absorptionselektronenspektroskopie (H. H. Schmidtke), 5. Rotationsdispersion und Circulardichroismus (R. D. Gillard), 6. Schwingungsspektroskopie (M. J. Ware), 7. Paramagnetische Elektronenresonanz (EPR) (E. König), 8. Mössbauer-Spektroskopie (J. Danon), 9. Kernquadrupolresonanz (NQR) (H. Sillescu), 10. Kernmagnetische Resonanz (NMR) (D. R. Eaton) und 11. Thermochemie anorganischer Lösungen (J. J. Christensen und R. M. Izatt).

Um auf wenig mehr als 600 Seiten so viel bieten zu können, ist eine kluge Einteilung jedes Abschnittes erforderlich. Die Autoren geben keine Zusammenfassungen aller Theorien, Apparate und Ergebnisse, sondern erläutern nach den theoretischen Grundlagen mit vielen praktischen Beispielen die Anwendung ihrer Methoden. Die Literaturzusammenstellung erleichtert dem Leser ein Vertiefen in die Materie. Im zwölften Abschnitt (Allgemeine Schlußfolgerungen) zeigen die Herausgeber an einigen Beispielen, wie weit die Aussagen der elf besprochenen Methoden bei kritischer Wertung zu einem einheitlichen Bild der Struktur eines Moleküls führen können, auch wenn diese Aussagen sich mitunter zu widersprechen scheinen.

Ein für alle Abschnitte gemeinsames Verzeichnis von etwa 750 Stichwörtern am Ende des Bandes ist sehr nützlich, auch wenn einige Autoren nur wenig dazu beigetragen haben (z.B. für den 2. Abschnitt nur 10 Stichworte). Außer Methode 11 sind alle beschriebenen Methoden zur Aufklärung der atomaren oder elektronischen Struktur einzusetzen. Ein anderer Titel des Buches, in dem das Wort „Struktur“ vorkommt, hätte verständlich gemacht, warum alle elementaranalytischen Methoden ebenso fehlen wie kinetische (etwa Relaxa-