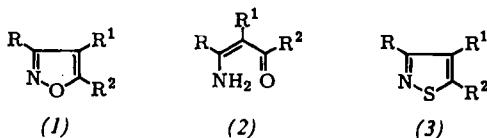
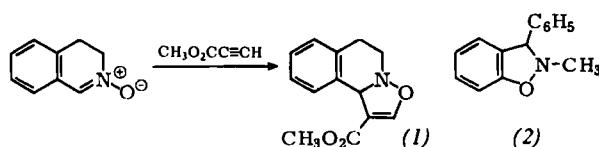


Die Synthese substituierter Isothiazole durch Umwandlung von Isoxazolen beschreiben D. N. McGregor, U. Corbin, J. E. Swigor und L. C. Cheney. Der Isoxazolring (1) wird durch Reduktion mit Raney-Ni-H₂ (in CH₃OH, C₂H₅OH; ca. 3 atm) geöffnet und das gebildete Enaminketon (2) durch



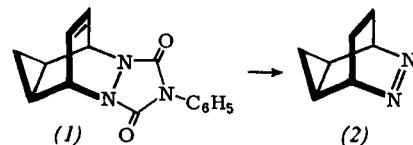
Behandeln mit P₂S₅ und anschließende Oxidation, z.B. mit Chloranil, ins Isothiazol (3) übergeführt. Die Ausbeuten liegen zwischen 38 und 90%. / Tetrahedron 25, 389 (1969) / -Ma. [Rd 1000]

Isoxazol-4-in-Derivate wie (1) wurden erstmals von H. Seidl, R. Huisgen und R. Knorr, durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Nitronen an Alkin-carbonsäureester, z.B. Propiolsäuremethylester, Phenylpropiolsäureäthylester und Acetylendicarbonsäuredimethylester synthetisiert. Die primär entstehenden fünfgliedrigen Heterocyclen können sich auf verschiedene Weise stabilisieren. So geht das thermolabile (1), Fp = 53–55 °C, in siedendem Eisessig unter Spaltung des fünfgliedrigen Ringes in ein Betain über. In der Annahme einer Stabilisierung des Isoxazol-4-in-Ringes durch Einbeziehung



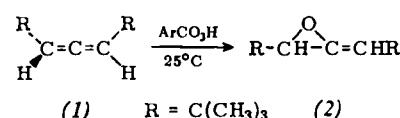
der Doppelbindung in einen Benzolring wurden die bisher unbekannten Benz[d]isoxazoline aus Nitronen und Arinen, z.B. Dehydrobenzol, synthetisiert. (2), Ausbeute 100%, schmilzt bei 59–59,5 °C. / Chem. Ber. 102, 904 (1969) / -Ma. [Rd 999]

Synthese und Thermolyse von 6,7-Diaza-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en (2) untersuchten M. Martin und W. R. Roth. Die Synthese gelingt aus 1,3,5-Cycloheptatrien und 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion durch Diels-Alder-Addition zum Addukt (1), das durch katalytische Hydrierung, alkalische Verseifung, Decarboxylierung und Oxidation mit CuCl₂ einen beständigen Cu-Komplex liefert, aus dem sich bei 0 °C



mit wässrigem NH₃ die Verbindung (2) freisetzen lässt (Ausbeute 45%). Lösungen von (2) zerfallen bei Raumtemperatur allmählich in 1,4-Cycloheptadien und N₂, ebenso bei photochemischer Anregung in Äther bei –60 °C. / Chem. Ber. 102, 811 (1969) / -Ma. [Rd 1]

Ein Allenoxid, 2-tert.-Butyl-3-(2,2-dimethylpropyliden)oxiran (2), synthetisierten R. L. Camp und F. D. Greene als ersten Vertreter einer als Zwischenstufe angenommenen, jedoch niemals isolierten Molekülspartes. Die Reaktion von überschüssigem 2,2,4,4-Tetramethyl-2,3-pentadien (1) mit m-Chlorperbenzoësäure in Hexan, Destillation und gaschromatographische Trennung lieferten als Hauptfraktion eine Flüssigkeit, der aufgrund von Massen- und NMR-Spektrum



Konstitution (2) zukommt. Erhitzen auf 100 °C bewirkt Isomerisierung zu 2,3-Di-tert.-butylcyclopropanon. / J. Amer. chem. Soc. 90, 7349 (1968) / -Ma. [Rd 2]

LITERATUR

Hochauflösende ESR-Spektroskopie, dargestellt anhand aromatischer Radikal-Ionen. Von F. Gerson. Band 1 der „Chemischen Taschenbücher“, herausgeg. von W. Foerst und H. Grünwald. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1967. 1. Aufl., 210 S., 42 Abb., 14 Tab., geh. DM 16,-.

Der erste Band einer neuen Serie von Monographien, den mit möglichst geringem äußerem Aufwand herausgebrachten „Chemischen Taschenbüchern“ des Verlags Chemie, bildet einen verheißenwollen Anfang. Das Thema, die hochauflösende Elektronenspinresonanz, ist hierzu besonders geeignet. Diese wichtige physikalische Methode ermöglicht bei Radikalen überraschend genaue Aussagen über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons an den einzelnen Atomen. Die Aufgabe des Taschenbuches, dem fortgeschrittenen Studenten sowie dem schon fertig ausgebildeten Chemiker verhältnismäßig leicht eine Einarbeitung in dieses Spezialgebiet zu ermöglichen, wird ausgezeichnet erfüllt.

Im allgemeinen Teil bringt der Autor zunächst die Grundlagen der ESR-Spektroskopie, wobei er auf die Quanteneigenschaft des Elektrons und die Wechselwirkung seines Spins mit einem Magnetfeld aufbaut. Er zeigt dann, wie bei organischen Radikalen die Wechselwirkung des ungepaarten

Elektrons und den Atomen, die einen Kernspin besitzen, zur Hyperfeinstruktur der ESR-Spektren führt. Während auf die chemische Darstellung von Radikalen und ihre Messung im ESR-Spektrometer nur kurz eingegangen wird, liegt der Schwerpunkt auf dem Verständnis der theoretischen Deutung der Hyperfeinstrukturspektren und ihrer Beziehung zu den aus der HMO-Theorie und ihren Verfeinerungen entnommenen Vorstellungen über die Elektronenstruktur organischer Radikale.

Hierzu beschränkt sich der Autor fast ganz auf die besonders gut untersuchten Radikal-Anionen und -Kationen aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Azaderivate. Das Buch gewinnt hierdurch sehr an Klarheit und Prägnanz, zumal der Autor selbst durch eigene Forschungsarbeiten dieses Gebiet hervorragend beherrscht. Mehrere an diesen Verfahren auftretende Probleme, etwa über das Zustandekommen einer endlichen Spindichte an den in der Knotenebene des ungepaarten π-Elektrons stehenden H-Atomen des Benzolringes durch π-σ-Spin-Polarisation, das Auftreten negativer Spindichten durch π-π-Spin-Polarisation, die Entstehung relativ großer Kopplungskonstanten von β-H-Atomen durch Hyperkonjugation u.a. wurden zunächst ohne mathematischem Aufwand sehr klar theoretisch gedeutet.

Es folgt ein relativ kurzer Anhang 1, in dem quantitative Rechnungsverfahren für die Abschätzung der $\pi-\sigma$ - und $\pi-\pi$ -Spin-Polarisation vorgelegt werden; hier werden allerdings beträchtliche Kenntnisse des quantenmechanischen Rechenformalismus vorausgesetzt, die dem Normalchemiker häufig fehlen dürften.

Im speziellen Teil wird an stickstofffreien und stickstoffhaltigen aromatischen Radikalionen gezeigt, wie weit die Aussagefähigkeit der ESR-Spektroskopie reicht und wie weit die Ergebnisse der quantenmechanischen Berechnungen mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Die Beispiele sind hervorragend geeignet, um an konkreten Fällen die außergewöhnlich große Aussagekraft der ESR-Spektroskopie zu demonstrieren.

Das Buch ist knapp und ohne unnötige Wiederholungen geschrieben. Es verlangt ein konzentriertes Lesen, stellt aber keine Anforderungen, die ein mit der HMO-Theorie einigermaßen vertrauter Student nicht ohne weiteres erfüllen kann. Ausgezeichnete Abbildungen von typischen ESR-Spektren, die meisten von der Zürcher Schule selbst stammend, sehr klare schematische Zeichnungen und ein sauberer, angenehmer, photomechanisch vervielfältigter Schreibmaschinensatz machen das hervorragende Buch auch zu einem ästhetischen Genuss. Ein Literaturverzeichnis, die Literatur bis Ende 1965 umfassend, mit über 300 Zitaten, erleichtert das vertiefende Studium.

Man kann dem Buch eine weite Verbreiterung wünschen und nur hoffen, daß auch die weiteren Bücher der Serie ebenso gut gelingen.

K. Dimroth [NB 809]

Synthesen mit Kohlenmonoxid. Von J. Falbe. Aus der Reihe Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Bd. 10. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1967, 1. Aufl., VII, 212 S., 20 Tab., DM 48.—.

Der Autor hat versucht, eine umfassende Monographie über die „Synthesen mit Kohlenmonoxid“ zu schreiben, und man kann sagen, daß ihm dies – bis auf wenig Lücken – gelungen ist und selbst ein Fachmann in diesem Buch noch Neues entdecken kann. Unabhängig von ihrer technischen Bedeutung berichtet der Verfasser ausführlich über Hydroformylierung, Carbonylierung, Kochsynthese und Carbonylierung mit Pd-Katalysatoren. Es ist selbstverständlich, daß es bei einer so umfassenden Übersicht nicht möglich ist, zu allen zitierten Arbeiten Stellung zu nehmen und die unterschiedliche Bedeutung einzelner Arbeiten immer klar herauszustellen.

Es wird im Vorwort darauf hingewiesen, daß die Reppe- und Roelen-Reaktionen nach dem Krieg vor ihrer gründlichen Erforschung der ganzen Welt durch die FIAT-, BIOS- und CIOS-Reports zur Verfügung gestellt wurden. Bei der nun folgenden intensiven Bearbeitung im Ausland nahmen die Autoren in den Veröffentlichungen aber kaum auf die Vorarbeiten Bezug, wie es eigentlich selbstverständlich gewesen wäre, und vieles wurde zweimal „entdeckt“. Dies hätte durch entsprechenden Aufbau des Buches noch besser zum Ausdruck gebracht werden können.

Bei der Diskussion der Reaktionsmechanismen wird die schon vor Jahren ad acta gelegte Dreiring- und Ketentheorie

noch einmal erwähnt. Auf andere wichtige, schon sehr frühzeitig postulierte Hypothesen über Zwischenprodukte der Hydroformylierung und Carbonylierung (FIAT, Houben-Weyl) wird hingegen nur in Fußnoten hingewiesen. Bedeutend jüngere, diesen Hypothesen formal auffallend ähnliche Mechanismen werden hingegen ausführlich abgehandelt.

Dies ändert jedoch nichts daran, daß es sich beim vorliegenden Buch um eine sehr gute Arbeit handelt, die man deshalb jedem, der über dieses Gebiet arbeitet, nur empfehlen kann.

H. Kröper [NB 791]

Carbocyclic Ring Expansion Reactions. Von C. D. Gutsche und D. Redmore. Supplement 1 aus Advances in Alicyclic Chemistry. Herausgeg. von H. Hart und G. J. Karabatos. Academic Press, New York-London 1968. 1. Aufl., VIII, 243 S., geh. \$ 13.50.

Wissen Sie, was MLOC ist? Die Erklärung finden Sie in der Vorrede zu diesem Buch. Es ist das „Magnificent Land of Organic Chemistry“. Dazu gehören auch die carbocyclischen Ringerweiterungsreaktionen. Einstmals ein „Dörfchen“ im großen Land der OC, die CRER (Carbocyclic Ring Expansion Reactions), heute eine ausgedehnte „Stadt“, deren Studium das Interesse vieler Chemiker gefunden hat und noch finden wird. Der Sinn des vorliegenden Buches ist es, dem Leser einen chemischen „Guide Michelin“ für das Gebiet der CRER zu geben.

Das Buch gliedert sich in neun Abschnitte: 1. Wagner-Meerwein-Umlagerungen von Cycloalkancarbonyl-Systemen; 2. Pinakol-Typ-Umlagerungen von Cycloalkancarbonyl-Systemen; 3. Diazoalkan-Ringerweiterungen von Cycloalkanen; 4. Ringerweiterungen über anionische Zwischenprodukte; 5. Ringerweiterung über Carbene oder radikalische Zwischenprodukte; 6. Photochemisch induzierte Ringerweiterungen; 7. Ringerweiterungsreaktionen über Bicyclo[n.1.0]alkane als Zwischenprodukte; 8. Ringerweiterung um zwei Kohlenstoffatome; 9. Ringerweiterung um drei oder mehr Kohlenstoffatome.

Es ist den Autoren gelungen, auf relativ knappem Raum in einer prägnanten, leicht lesbaren und von historischem Beiwerk freien Abhandlung alles Wesentliche über Verlauf, Mechanismen, Substituenten-Einflüsse und sterische Faktoren dieser Reaktionen im Zusammenhang darzustellen, wobei sie auch auf die praktische Anwendbarkeit eingehen. Die Besprechung ihres eigenen Arbeitsgebietes ordnen die Autoren völlig in diesen Rahmen ein und verlieren sich dabei nicht in Einzelheiten. Zu zahlreichen der z. T. sehr verschiedenartigen Reaktionen werden übersichtliche Formelschemata gegeben.

Die ausführlichen, vor allem neueren Literaturzitate (bis 1967) ermöglichen im Zusammenhang mit dem Text jedem Interessierten, sich binnen kurzer Zeit eine gute Kenntnis der besprochenen Reaktionstypen anzueignen. Einige Druckfehler (z. B. 2-methyl-4- statt 2-methyl-5-isopropyl-cyclohexanone und 2-methyl-6- statt 3-methyl-5-isopropyl-cycloheptanone auf S. 92, 93) schmälern nicht den Wert des Buches, das uneingeschränkt allen organisch-chemisch Arbeitenden empfohlen werden kann.

E. Müller [NB 797]

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

Redaktion: 6900 Heidelberg 1, Ziegelhäuser Landstraße 35; Ruf: (06221) 45075; Fernschreiber 461855 kemia d.

© Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1969. Printed in Germany.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält sich der Verlag vor. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: Dipl.-Chem. Gerlinde Kruse, Heidelberg. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel. — Verlag Chemie, GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 6940 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher (06201) 3635, Fernschreiber 465516 vchwh d — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg.