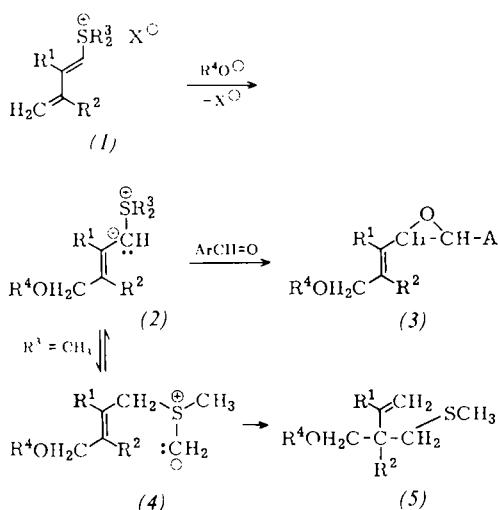


**Zwei unübliche Schwefelfunktionen:
Butadienylsulfoniumsalze und Schwefeldiimide**

Von Günter Kresze^[*]

1. *trans*-1,3-Butadienyl-sulfoniumsalze wie (1) werden am günstigsten durch Reaktion von *trans*-1,4-Dihalogen-2-butenen mit Dialkylsulfiden und Behandlung der dabei entstehenden 1,4-Bis(dialkylsulfonio)-2-but-en-dihalogenide mit Natriummethanolat dargestellt.

Die Thermolyse der Butadienylsulfoniumsalze (1) ermöglicht eine günstige Synthese von *trans*-1-Alkylthiobutadienen. Bei der nucleophilen Addition von Alkoholaten werden als Zwischenprodukte Sulfoniumylide (2) erhalten, die



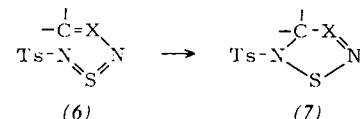
mit aromatischen Aldehyden 2-Aryl-3-(3-alkoxy-1-propenyl)oxirane (3) liefern und außerdem (im Fall der Dimethylsulfoniumverbindungen, $R^3 = CH_3$) mit Alkylsulfonium-

[*] Prof. Dr. G. Kresze
Organisch-Chemisches Laboratorium der
Technischen Universität
8 München, Arcisstraße 21

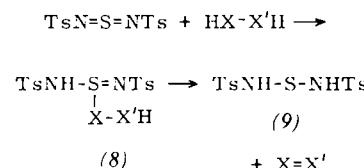
methyliden (4) im Gleichgewicht stehen, deren sigmatrope Umlagerung zu 3-Butenylsulfiden (5) führt.

2. Auch Schwefeldiimide $RN=S=NR$ zeigen in manchen Reaktionen ylid-ähnlichen Charakter: Von primären Vinylaminen, Hydrazonen oder Hydrazinderivaten von Carbonsäuren abgeleitete α,β -ungesättigte NSN-Verbindungen vom Typ (6) haben meist nur Zwischenproduktcharakter; sie cyclisieren zu (7) entsprechend dem Übergang (4) \rightarrow (5).

Ditosylschwefeldiimid zeigt neben den üblichen Additionen (z. B. von Alkoholen oder sek. Aminen) an eine SN-Bindung in einer Reihe von Fällen die Fähigkeit, unter Bildung von



Bis(tosylamino)sulfan (9) dehydrierend zu wirken. So werden in aprotischen Medien erhalten: aus Hydrazobenzolen Azobenzole, aus Hydrochinonderivaten Chinone, aus Thiophenol Diphenylsulfid, aus Benzylmalonester Benzylidenmalonester und aus 1,2- sowie 1,4-Dihydro-naphthalinen Naphthaline. Der erste Schritt dieser Dehydrierungen ist als Addition (gegebenenfalls En-Reaktion) zu formulieren, der zweite kann [infolge des Ylidcharakters



der SN-Bindung im Addukt (8)] als Eliminierung aus einem Sulfoniumsalz oder – in einigen Fällen – auch als 1,5-H-Verschiebung aufgefaßt werden.

[GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden,
am 29. Juni 1972 in Mainz] [VB 352]

RUNDSCHEAUF

Reviews

**Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und
Übersichtsartikel**

Analytische Methoden des Nachweises von Drogen und Giftstoffen diskutiert M. Riedmann. Zur schnellen orientierenden Prüfung auf Drogen sind die aufwendigen Methoden der Massenspektrometrie, Kernresonanz, Spektrofluorimetrie, IR- und UV-Spektroskopie nicht erforderlich.

Vorzugswise eignen sich Dünnschicht- und Gaschromatographie, besonders letztere, da sie bereits nach wenigen Minuten Ergebnisse liefert, was bei akuten Vergiftungen und bei der Bewältigung einer großen Probenzahl (Dopingkontrolle bei Sportveranstaltungen!) von entscheidender Bedeutung ist. Der Nachweis von Dopingmitteln (und Drogen wie Opiaten, Phenylalkylaminen, Indolalkaloiden, Benzilsäureestern, Barbituratoren, Methadon und Lysergiden) erfolgt mit einem N-empfindlichen Flammenionisationsdetektor, der hohe Selektivität aufweist. Bei positiver Anzeige wird die Identifizierung des Dopingmittels durch die gaschromatographische Retentionszeit gesichert. Zur Analyse von Cannabisprodukten wie Haschisch und Ma-

rihuana dienen UV-Spektroskopie, Dünnschicht- und Gaschromatographie. Der Autor geht ferner auf die Identifizierung von Opiumalkaloiden und Barbituraten sowie auf die Bedeutung der Prüfung auf Drogenmißbrauch ein. [Analytische Methoden des Nachweises von Drogen und Giftstoffen. Naturwissenschaften 59, 306–310 (1972); 19 Zitate]

[Rd 595 –M]

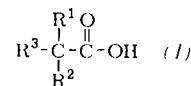
Die Isotopentrennung durch Ionenwanderung in Salzschmelzen ist das Thema einer Übersicht von V. N. Lyubimov. Nach einer gründlichen Darstellung der Theorie des Prozesses werden Anwendungsmöglichkeiten dieser Methode zur Trennung stabiler Isotope vorgestellt. Man verwendet Salzschmelzen, weil hier der Masseneffekt größer als in wässrigen Lösungen ist. Der Autor beschreibt Apparate, Meßmethoden und experimentelle Bedingungen sowohl für Untersuchungen im Labormaßstab als auch für die Produktion in Großanlagen. Die umfangreichen Untersuchungsergebnisse für 20 Elemente sind tabellarisch angegeben. Als Nebenresultate dieser Arbeiten werden behandelt: Bestimmung der Ionenbeweglichkeiten in Salzschmelzen, Struktur von Salzschmelzen und Mechanismus der Ionenwanderung im elektrischen Feld. [Separation of Isotopes by Electrical Migration and Determination of Ionic Mobilities in Molten Salts. Russ. Chem. Rev. 41, 222–249 (1972); 341 Zitate]

[Rd 587 - Q]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Filmbildende Polymermassen, die sich wegen ihrer Löslichkeit und filmbildenden Eigenschaften als Harzgrundlage für Haarfestigungspräparate eignen, bestehen aus Vinylacetat, Crotonsäure und mindestens einem Vinylester einer α -verzweigten, gesättigten, aliphatischen Monocarbonsäure mit 5–10 Kohlenstoffatomen in der Carbonsäureeinheit der allgemeinen Formel (I), in der R¹ und R²



Alkyl und R³ Wasserstoff, Alkyl oder Aryl bedeuten. Das Terpolymer besteht, auf das Gesamtgewicht bezogen, zu etwa 7 bis 89% aus Vinylacetat, zu etwa 6 bis 13% aus Crotonsäure und zu etwa 5 bis 80% aus Vinylester und zeigt gute Löslichkeit sowohl in den für Haarsprühmittel typischen organischen Lösungsmitteln als auch in den für Haarwellfestigungsmittel typischen wässrigen Lösungsmittelsystemen. Außerdem verträgt sich das Terpolymer sehr gut mit den für Haarsprühmittel typischen Kohlenwasserstoff-Treibmitteln. [DOS 1745208; National Starch and Chemical Corp., New York]

[PR 36 –E]

NEUE BÜCHER

Physical Chemistry – An Advanced Treatise. Vol. I. Herausgeg. von H. Eyring, D. Henderson und W. Jost. Academic Press, New York–London 1971. 1. Aufl., XXII, 659 S., geb. £ 13.—.

Dieser Band des auf insgesamt 11 Bände veranschlagten Gesamtwerkes, von dem bereits eine Reihe von Einzelbänden in den letzten Jahren erschienen ist^[1], behandelt die thermodynamischen Grundlagen in zwölf Einzelabschnitten, die von neun Autoren bearbeitet wurden. Durch diese Aufteilung ist garantiert, daß die Einzelabschnitte grundlegend und zugleich doch an den neuesten Forschungsergebnissen orientiert sind.

Es kommen deshalb die verschiedensten Anwendungsbiete zur Sprache wie die Grenzflächenthermodynamik, Behandlung von mehreren simultanen Gleichgewichten, Thermodynamik extremer Drücke und Temperaturen, irreversible Thermodynamik und die Thermodynamik in äußeren Feldern. Ein grundlegender Abschnitt behandelt den zweiten Hauptsatz vom Carathéodoryschen Standpunkt; es werden in dem Band aber auch andere prinzipielle Fragen wie das Problem der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes und der Formalismus negativer Temperaturen besprochen.

[1] Vgl. Angew. Chem. 83, 628 (1971).

Bei dieser Vielseitigkeit darf es nicht überraschen, daß manche an sich für die Anwendungen bedeutungsvollen Dinge etwas zu kurz kommen. Dazu gehören z.B. die thermodynamischen Phänomene in Schwerkeldern, die in der Meteorologie und sogar in der Theorie vom Aufbau der Sterne eine Rolle spielen. Gewisse Teile der Thermodynamik werden dagegen von verschiedenen Autoren mehrfach behandelt. Es ist oft eine Überforderung des Herausgebers, Überschneidungen dieser Art auszuschalten; außerdem läßt sich ein Einzelabschnitt nur schwer lesen, wenn zu häufig auf andere Kapitel verwiesen werden muß.

Die Darstellung ist naturgemäß in den Einzelbeiträgen unterschiedlich, aber doch in allen Fällen soweit verständlich, daß dem Gang der Entwicklung mit etwas Mitarbeit zu folgen ist. Der Vorteil der Darstellung liegt vor allem darin, daß der Leser bis an die Front der heutigen Forschung herangeführt wird und ein ausführliches Literaturverzeichnis es ihm erleichtert, sich dort weiter zu informieren, wo für genauere Ausführungen der Platz fehlt. Das Werk kann deshalb all denen bestens empfohlen werden, die an einer genaueren Kenntnis der Thermodynamik, insbesondere für eigene Forschungsarbeiten, interessiert sind.

Klaus Schäfer [NB 75]