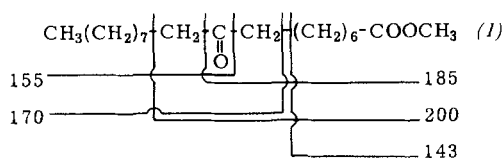


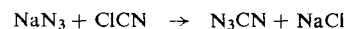
an. Butadien und Dimethylbutadien beispielsweise gehen mit $F_5S-C\equiv CH$ Diels-Alder-Reaktionen zu substituierten 1,4-Cyclohexadienen ein, welche man zu F_5S -substituierten Benzolderivaten dehydrieren kann. / J. org. Chemistry 29, 3567 (1964) / -Jg. [Rd 241]

Die massenspektrometrische Lokalisierung der Doppelbindung in einer olefinischen Kette gelang *G. W. Kenner* und *E. Stenhagen*: Das Olefin wurde mit Monoperphthalsäure in das Epoxyd umgewandelt und mit NaJ zu einem Gemisch zweier Ketone isomerisiert. Dazu wurden 5 mg Epoxyd in 2 ml DMF/2 ml CH_3J mit 40 mg NaJ erhitzt. Jedes Keton lieferte im Massenspektrum die Fragmente der α -Spaltung ($R-CH_2-C\equiv O^+$ und $R'-CH_2-C\equiv O^+$) und der β -Spaltung ($[R-CH_2-C(OH)=CH_2]^+$ und $[R'-CH_2-C(OH)=CH_2]^+$) sowie gelegentlich noch ein ebenfalls aus einer β -Spaltung hervorgehendes Fragment vom Typ RCH_2^+ . Aus Ölsäuremethylester wurden mit Monoperphthalsäure und NaJ 9-Oxo-octadecansäure-methylester (1) und 10-Oxo-octadecansäure-methylester (2) erhalten. Die Fragmentierung von (1) zeigt das nachstehende Schema:

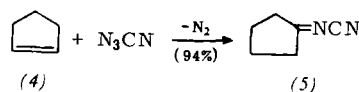
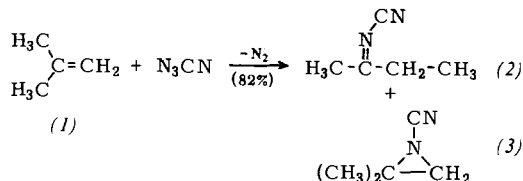


Fünf analoge Massen-Signale wurden aus (2) erhalten. Insgesamt sind also zehn Fragmente für das Gemisch (1)/(2) und damit für Ölsäuremethylester charakteristisch. Das gleiche Massenspektrum erhielt man aus Elaidinsäuremethylester. Die Massenzahlen sind nur mit einer Doppelbindung zwischen C-9 und C-10 vereinbar. Das Verfahren hat sich bisher an langkettigen Estern mit einer Doppelbindung bewährt. — Acta chem. scand. 18, 1551 (1964) / -Eb. [Rd 239]

Die Synthese von Cyanazid in nahezu quantitativer Ausbeute gelang *F. D. Marsh* und *M. E. Hermes* durch Reaktion von NaN_3 mit Chlorcyan in aprotonischen Lösungsmitteln, z. B. Acetonitril, bei Raumtemperatur:



Cyanazid ist ein farbloses Öl, das bei mechanischem oder thermischem Schock detoniert, aber in Lösung relativ sicher zu handhaben ist. Es verhält sich wie ein äußerst reaktionsfähiges organisches Azid. H_2S reduziert es zu Cyanamid (Ausbeute 80%), Triphenylphosphin bildet N-Cyantriphenylphosphinimid, $F_p = 193-195^\circ C$, 88%. Mit Olefinen, z. B. (1) oder (4), werden bei $0-35^\circ C$ Alkylidencyanamide wie (2) oder (5) und/oder N-Cyanaziridine (3) gebildet. Alkylidencyanamide lassen sich bei Raumtemperatur in Gegenwart von



Ag^+ -Ionen mit wäßriger Säure rasch zu Ketonen hydrolysieren. Die neue allgemeine Ketonsynthese verläuft ohne Umlagerung. / J. Amer. chem. Soc. 86, 4506 (1964) / -Ma.

[Rd 206]

LITERATUR

Advances in Heterocyclic Chemistry, Band 2. Herausgeg. von *A. R. Katritzky* unter Mitarb. von *A. J. Boulton* und *J. Lagowski*. Academic Press, New York-London 1963. 1. Aufl., XI, 458 S., zahlr. Tab., geb. \$ 14.-.

Die Aufsätze des vorliegenden 2. Bandes können in folgende Gruppen zusammengefaßt werden:

1. Gleichgewichtsfragen: Prototrope Tautomerien fünfgliedriger Ringe mit einem Heteroatom (25 S.), fünfgliedriger Ringe mit zwei und mehr Heteroatomen (55 S.) (*A. R. Katritzky* und *J. M. Lagowski*).
2. Reaktionen an heterocyclischen Systemen: Radikal-Substitutionen heteroaromatischer Verbindungen (48 S.) (*R. O. C. Norman* und *G. K. Radda*); Reaktionen von Diazomethan mit heterocyclischen Verbindungen (42 S.) (*R. Gompper*).
3. Reaktionen an einzelnen Systemen: Einwirkung von Metallkatalysatoren auf Pyridine (25 S.) (*G. M. Badger* und *W. H. F. Sasse*); Säurekatalysierte Polymerisation vom Pyrrolen und Indolen (24 S.) (*G. F. Smith*).
4. Neue Ringsysteme: Dreigliedrige Ringe mit zwei Heteroatomen (48 S.) (*E. Schmitz*).
5. Fortschrittsberichte über Einzelsysteme: Fortschritte in der Chinoxalin-Chemie (41 S.) (*G. W. H. Cheeseman*); 1,3-Oxazin-Derivate (33 S.) (*Z. Eckstein* und *T. Urnabski*); Zum Stand der Selenazol-Chemie (21 S.) (*E. Bulka*); Neue Entwicklungen in der Isoxazol-Chemie (58 S.) (*N. K. Kochetkov* und *S. D. Sokolov*).

Die Abhandlungen vermitteln durchweg den Eindruck von Vollständigkeit und Sachkenntnis. Von besonderer Wichtigkeit sind Aufsätze der 1. und 2. Kategorie, da naturgemäß Mo-

nographienreihen wie die von *Elderfield* und *Weissberger* solche Betrachtungen nicht bringen. Wie schwierig freilich eine Behandlung über das nur Registrierbare hinaus heute noch ist, zeigen die Bemühungen von *R. Gompper*. Die Kapitel über die Tautomerien (als Fortsetzung von Band 1) belegen klar die Überlegenheit der modernen physikalischen Methoden und die Fragwürdigkeit von Rückschlüssen aus chemischen Befunden. Bei den Fortschrittsberichten vermißt der Leser meist exakte Angaben über den referierten Zeitabschnitt. Ein zu weites Ausholen dürfte hier übrigens in den meisten Fällen überflüssig sein, ebenso ein ausführliches Behandeln — wie im Kapitel über Radikalreaktionen — von analogen Vorgängen bei den Homocyclen. Auf jeden Fall sollten aber frühere Übersichten zitiert werden; z. B. werden 1,3-Oxazine im „Elderfield“, Bd. 6, immerhin auf 17 Seiten behandelt!

Die Anordnung, die Gestaltung von Formeln und Bildern und die Bezifferung sind klar; sie orientieren auch den Eiligen. Der Band ist jedem, der sich forschend mit der Chemie der Heterocyclen befaßt, zu empfehlen. *J. Goerdeler* [NB 301]

Advances in Organometallic Chemistry, Band 1. Herausgeg. von *F. G. A. Stone* und *R. West*. Academic Press, New York-London 1964. 1. Aufl., XI, 334 S., 10 Abb., 44 Tab., geb. £ 4.4.0.

Das exponentielle Ansteigen der Veröffentlichungen auf metallorganischem Gebiet macht zusammenfassende Fortschrittsberichte für Fachgenossen und Außenstehende gleichermaßen unentbehrlich. *F. G. A. Stone* und *R. West* haben

jetzt in dankenswerter Weise die Gründung und Herausgabe der „Advances in Organometallic Chemistry“ beschlossen, deren erster Band jetzt vorliegt, während weitere im Abstand von etwa 12 Monaten erscheinen werden.

Die Themen in Band 1 sind der metallorganischen Chemie entsprechend vielseitig. Die Titel der einzelnen Beiträge lauten: „Diene Iron Carbonyl Complexes and Related Species“, von R. Pettit und G. F. Emerson (43 S., 134 Zitate), „Reactions of Organotin Hydrides with Organic Compounds“, von H. G. Kuivila (38 S., 84 Zitate), „Organic Substituted Cyclosilanes“, von H. Gilman und G. L. Schwebke (47 S., 107 Zitate), „Fluorocarbon Derivatives of Metals“, von P. M. Treichel und F. G. A. Stone (73 S., 156 Zitate), „Conjugate Addition of Grignard Reagents to Aromatic Systems“, von R. C. Fuson (16 S., 58 Zitate) sowie „Infrared and Raman Spectral Studies of π -Complexes Formed between Metals and C_nH_n -Rings“, von H. P. Fritz (75 S., 156 Zitate).

Der Stil der einzelnen Artikel ist deskriptiv-kritisch, teilweise erstaunlich detailliert und flüssig. Häufig finden sich auch Hinweise auf Unveröffentlichtes aus den Arbeitskreisen der Autoren. Das Buch ist im wesentlichen frei von Druck- und Sachfehlern. Textüberschnitten oder Wiederholungen sind nur selten, so auf S. 27–28, 35 und 195–198 und stören nicht. Alles in allem ist den Herausgebern somit gelungen, ein Forum für metallorganische Chemie zu schaffen, das sicher eine weite Verbreitung finden wird.

G. N. Schrauzer [NB 302]

Progress in Inorganic Chemistry, Band 5. Herausgeg. von F. A. Cotton. Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons Inc., New York-London 1963. 1. Aufl., VIII, 464 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. £ 5.5.0.

Der Fortschritt in der anorganischen Chemie, den immer neue Einzeldisziplinen – von der Festkörperphysik bis zur metallorganischen Chemie – ebenso kennzeichnen wie die wachsende Zahl der Original-Publikationen, hat neben die klassischen Referatenorgane die Artikelserien „Progress in Inorganic Chemistry“ [1] und „Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry“ [2] treten lassen. Bei dem vorhandenen Informationsbedürfnis steht der allgemeine Nutzen außer Frage, doch läßt gerade der vorliegende Band Wünsche offen.

Seine vier Beiträge beschäftigen sich mit weit auseinanderliegenden Gebieten: I. R. Beattie beschränkt sich in „Dinitrogen Trioxide“ vorwiegend auf die physikalischen Eigenschaften dieser einen Verbindung; den interessanten Beziehungen zu anderen Stickstoffoxyden wird nur wenig Raum gegeben. L. Mayer hat eine wertvolle, mit 527 (!) Literaturzitaten versehene Zusammenfassung über „Preparation and Properties of Primary, Secondary and Tertiary Phosphines“ geschrieben, deren übersichtliche Systematik sich bis in das alphabetisch geordnete Literaturverzeichnis erstreckt. A. A. Vlček bietet in „Polarographic Behavior of Coordination Compounds“ eine sorgfältige Einführung in Methoden und Möglichkeiten dieses Teilgebietes der Elektrochemie. Eine Originalarbeit von A. D. Liehr, „The Coupling of Vibrational and Electronic Motions in Degenerate and Nondegenerate Electronic States of Inorganic and Organic Molecules, Part III: Nondegenerate Electronic States“ beschließt das Buch; die zugehörigen Teile I und II finden sich in den Bänden 3 und 4 der Reihe [1].

Der zuletzt erwähnte Sachverhalt bestärkt in einer Bitte an den Herausgeber: Bei dem angemessenen Preis, vor allem aber bei der vorzüglichen Qualität der meisten Einzelbeiträge sollten die Möglichkeiten eines solchen mixtum compositum nicht zu stark strapaziert werden. Jede sachliche Koordination kann den Wert eines einzelnen Bandes nur steigern.

H. Bock [NB 303]

[1] Band IV vgl. Angew. Chem. 75, 1188 (1963).

[2] Band IV vgl. Angew. Chem. 75, 647 (1963).

Reagents and Reactions for Qualitative Inorganic Analysis.

Fifth Report. Herausgeg. von der International Union of Pure and Applied Chemistry, Analytical Chemistry Division, Commission on Analytical Reactions. Verlag Butterworths & Co. Publishers, Ltd., London 1964. 1. Aufl., X, 88 S., geb. £ 1.12.6.

Das Werk enthält eine Zusammenstellung von qualitativen Nachweisreaktionen für 51 Elemente und Atomgruppen. Meistens sind bewährte Farbreaktionen, z.T. auch Fällungs- und Kristallreaktionen angeführt. Die Ausführung geschieht mit einfachsten Mitteln (meist als Tüpfelreaktion auf Filterpapier oder auf der Tüpfelplatte, manchmal auch als Reagensglasversuch). Bei jeder Probe sind Erfassungsgrenze und Störungen angegeben.

Der Wert des Buches liegt vor allem darin, daß die Reaktionen kurz, klar und einheitlich beschrieben sowie in drei Laboratorien nachgeprüft worden sind. Andererseits dürften einige Nachweisreaktionen, z. B. eine Reaktion für Rhenium, die durch Molybdän gestört wird, oder eine Probe auf Vanadium, die von Eisen ebenfalls gegeben wird, in der Praxis kaum von Nutzen sein. Da in derartigen Fällen noch andere Nachweismöglichkeiten angegeben sind, ist dieser Einwand nicht schwerwiegend, und das Buch kann durchaus empfohlen werden.

R. Bock [NB 288]

Analytische Anwendungen von Ionenaustauschern. Von J. Inczédy. Verlag der Ungar. Akademie der Wissenschaften. Budapest 1964. 1. Aufl., 365 S., 84 Abb., 30 Tab., geb. DM 33.60.

Im Titel des Werkes wird eine Beschränkung auf analytische Anwendungen angekündigt, im Vorwort und Inhaltsverzeichnis findet der Leser den Rahmen aber sehr viel weiter gesteckt. Die Erwartungen erfüllen sich jedoch nur teilweise. Das Hauptgewicht liegt zweifellos auf der Analyse von Gemischen anorganischer Ionen (etwa 170 S.), während die „organische Analyse“ auf etwa 40 Seiten wesentlich weniger ausführlich behandelt wird. So besteht zum Beispiel der vielversprechende Abschnitt „Trennung von Aminosäuren, Peptiden und Eiweißstoffen“ lediglich aus einer Beschreibung der Trennung von Aminosäuregemischen. Die seit Jahren vielfach ausgeführten Peptidtrennungen werden hier ebenso wenig referiert wie die Analyse von Proteingemischen. Demgemäß werden an anderer Stelle die Ionenaustauscher auf Polysaccharid-Basis kaum berücksichtigt. Dafür führen aber Kapitel über Eigenschaften von Kunstharzaustauschern (16 S.), Theorie des Ionenaustauschs (27 S.) und Ionenaustauschersäulen in Theorie und Praxis (34 S.) bis hin zu den theoretischen Grundlagen, wobei die praktischen Belange, zum Beispiel auch bei den Prüfungsvorschriften für Kunstharzaustauscher (13 S.), durchaus gewahrt bleiben. Die Darstellungen werden sehr häufig durch klare Abbildungen und reichhaltige Tabellen ergänzt; so gibt eine 21 Seiten lange Tabelle Aufschluß über die chromatographische Trennung von anorganischen Ionen. Entsprechend zahlreich sind auch die Literaturzitate (1200) dieses vorzüglich ausgestatteten Handbuchs, das mit seinen zum Teil vom Autor erprobten Vorschriften jedem Analytiker in anorganischen Laboratorien warm empfohlen werden kann. Die Übersetzung ist, abgesehen von gelegentlicher Unbeholfenheit – vor allem das Ypsilon macht Schwierigkeiten –, gut gelungen.

H. Determann [NB 286]

The Chemistry of Cationic Polymerization. Herausgeg. von P. H. Plesch. Pergamon Press, Oxford-London-New York-Paris 1963. 1. Aufl., XV, 728 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. £ 10.0.0.

Ausgehend vom Reaktionsmechanismus als didaktischem Prinzip faßt der Herausgeber im vorliegenden Buch die kationisch induzierte Polymerisation einer Anzahl untereinander heterogener Monomere zusammen. Bei dieser um-