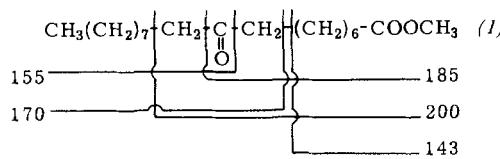


an. Butadien und Dimethylbutadien beispielsweise gehen mit $\text{F}_5\text{S}-\text{C}\equiv\text{CH}$ Diels-Alder-Reaktionen zu substituierten 1,4-Cyclohexadienen ein, welche man zu F_5S -substituierten Benzolderivaten dehydrieren kann. / J. org. Chemistry 29, 3567 (1964) / -Jg.

[Rd 241]

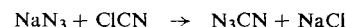
Die massenspektrometrische Lokalisierung der Doppelbindung in einer olefinischen Kette gelang G. W. Kenner und E. Stenhagen: Das Olefin wurde mit Monoperphthalsäure in das Epoxid umgewandelt und mit NaJ zu einem Gemisch zweier Ketone isomerisiert. Dazu wurden 5 mg Epoxyd in 2 ml DMF/2 ml CH_3J mit 40 mg NaJ erhitzt. Jedes Keton lieferte im Massenspektrum die Fragmente der α -Spaltung ($\text{R}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{O}^\oplus$ und $\text{R}'-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{O}^\oplus$) und der β -Spaltung ($[\text{R}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2]^\oplus$ und $[\text{R}'-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2]^\oplus$) sowie gelegentlich noch ein ebenfalls aus einer β -Spaltung hervorgehendes Fragment vom Typ RCH_2^\oplus . 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:



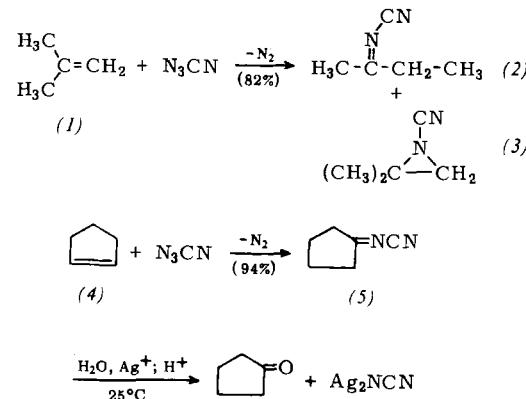
Fünf analoge Massen-Signale wurden aus (2) erhalten. Insgesamt sind also zehn Fragmente für das Gemisch (1)/(2) und damit für Ölsäuremethylester charakteristisch. Das gleiche Massenspektrum erhielt man aus Elaidinsäuremethylester. Die Massenzahlen sind nur mit einer Doppelbindung zwischen C-9 und C-10 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 aprotischen 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, $\text{Fp} = 193-195^\circ\text{C}$, 88%. Mit Olefinen, z. B. (1) oder (4), werden bei $0-35^\circ\text{C}$ Alkylidencyanamide wie (2) oder (5) und/oder N-Cyanaziridine (3) gebildet. Alkyldencyanamide lassen sich bei Raumtemperatur in Gegenwart von



Ag^+ -Ionen mit wässriger Säure rasch zu Ketonen hydrolysiert. 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 Metalkatalysatoren 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 Bezeichnung 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