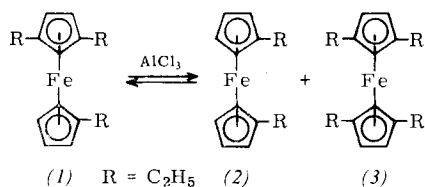


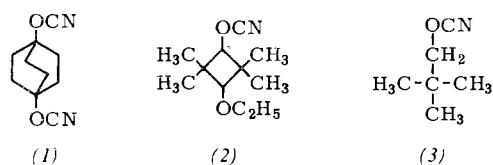
Eine Ringwanderung und Transalkylierung in alkylierten Ferrocenen beobachtete *D. E. Bublitz*. Alkylferrocene erleiden in Gegenwart von AlCl_3 oder GaCl_3 in siedendem CH_2Cl_2 unter N_2 Disproportionierung zu Ferrocen und 1.1'-Dialkylferrocenen. Beispiele: Im Gleichgewicht mit 1.1'-3-Triäthyl-



ferrocen (1) befinden sich 1.1'-Diäthyl (2) und 1.1'.3.3'-Tetraäthylferrocen (3). 1.1'-Diäthylferrocen setzt sich mit Äthylferrocen (3,88%) und 1.1'.2-Triäthylferrocen (2,70%) ins Gleichgewicht. In geringem Maße findet partielle Entalkylierung statt. / *Canad. J. Chem.* 42, 2381 (1964) / -Ma.

[Rd 205]

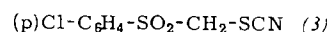
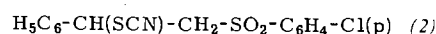
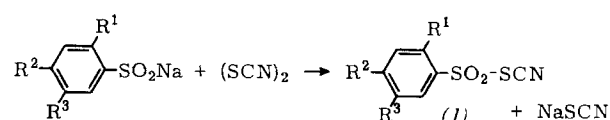
Die Synthese aliphatischer Cyanate, ROCN , gelang *J. C. Kauer* und *W. W. Henderson*. Es sind nur solche Cyanate zu erhalten, deren aliphatische Gruppe R durch ausreichende Raumerfüllung die leicht eintretende Trimerisierung verhindert, und bei denen das Carbonium-Ion R^+ energiereich genug ist,



um die Solvolyse zurückzudrängen. Beispielsweise geben 1.4-Dihydroxybicyclo[2.2.2]octan, 3-Äthoxy-2.2.4.4-tetramethyl-1-cyclobutanol und Neopentylalkohol bei Einwirkung von NaH (oder Butyl-Li) und ClCN die Cyanate (1), Fp 155 bis 156°C (41% Ausbeute), (2), $\text{Kp} = 63^\circ\text{C} / 0,1 \text{ Torr}$ (30%) bzw. (3), $\text{Kp} = 123^\circ\text{C} / 185 \text{ Torr}$ (4,4%). Das Dicyanat (1) lagert sich mit BF_3 -Ätherat in das Diisocyanat um, $\text{Fp} = 111,5$ bis 112°C . / *J. Amer. chem. Soc.* 86, 4732 (1964) / -Ma.

[Rd 207]

Arylsulfonylthiocyanate erhielten *J. Goerdeler* und *P. Rosenthal* bei 0°C durch Eintragen des Na- oder Ag-Salzes einer Sulfinsäure in eine Dirhodan-Lösung in CCl_4 . Die Verbindungen sind thermisch wenig stabil. Nucleophile Agentien spalten bevorzugt die S-S-Bindung. Diazomethan wird eingeschoben; dabei entsteht z. B. (3). Die Sulfonylthiocyanate (1) addieren sich leicht an $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen zu β -Rhodansulfonen, z. B. (2), wobei Radikalbildner beschleunigend wirken.



Beispiele ($\text{R}^3 = \text{H}$): $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{Fp} = 28\text{--}29^\circ\text{C}$, Ausbeute 49%; $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{Fp} = 35\text{--}36^\circ\text{C}$, 84%; $\text{R}^1 = \text{CH}_3\text{O}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{Fp} = 47\text{--}48^\circ\text{C}$, 71%; $\text{R}^1 = \text{Cl}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{Fp} = 76$ bis 77°C , 75%. / *Tetrahedron Letters* 1964, 3665 / -Ma.

[Rd 203]

LITERATUR

Organische Chemie. Von *L. F. Fieser* und *Mary Fieser*, übersetzt und bearbeitet von *H. R. Hensel*. Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. 1965. 1. deutsche Aufl., XXVII, 1927 S., 111 Abb., 114 Tab., Kunstst. DM 99.-.

Um den großen Erfolg ihres Lehrbuches der Organischen Chemie vor der modernen Entwicklung zu rechtfertigen, haben *L.* und *M. Fieser* ihr Buch gründlich überarbeitet und durch theoretische Kapitel ergänzt 1961 als „Advanced Organic Chemistry“ erscheinen lassen. Der Titel ist etwas irreführend, denn auch dort wird die Organische Chemie aus den elementarsten Anfängen entwickelt. Dagegen behandeln die „Topics in Organic Chemistry“ (1963) fast ausschließlich moderne Arbeitsgebiete, die noch im vollen Flusse sind, z. B. Steroide, Terpene und Kunststoffe.

Nun liegt eine gestraffte Zusammenfassung dieser beiden Bücher in der bewährten Übersetzung von *H. R. Hensel* vor, die das bisherige Lehrbuch der Organischen Chemie ablöst.

Fünf Pfennige für eine Seite Organische Chemie erscheinen zwar angemessen, aber fast 2000 Seiten und DM 100.- erschrecken doppelt und fordern zu einer besonders kritischen Beurteilung heraus.

Die Anlage des Buches folgt dem klassischen Schema: Von den insgesamt 40 Kapiteln sind 33 nach Stoffgruppen benannt („Alkohole“, „Halogenverbindungen“, „Arylamine“ usw.) und in empirisch beschreibender Form dargestellt. Nach einer allgemeinen Charakterisierung der betreffenden Verbindungsklasse sind die wichtigsten Vertreter mit einigen physikalischen Eigenschaften in übersichtlichen Tabellen zusammengefaßt. Dann werden Synthesen und Reaktionen ausführlich

erläutert, und zwar fast ausschließlich unter präparativen Aspekten. So entsteht in 24 Kapiteln ein recht umfassendes Bild der Organischen Chemie unter Ausschluß der Naturstoffe und Einbeziehung der aromatischen Heterocyclen. Die Gliederung der Kapitel ergibt sich fast zwangsläufig aus der Absicht der Autoren, die Ergebnisse der Chemie mit ihrem Werden am Labortisch und mit der Person des jeweiligen Bearbeiters eng zu verknüpfen. So finden sich zahlreiche (oft zu weit gehende) experimentelle Einzelheiten, vor allem aber charakteristische „Entwicklungsgeschichten“ einzelner Verbindungen. Damit wird dem Leser vor Augen geführt, daß die Entfaltung der Organischen Chemie nicht einer Kette leichter Erfolge zu verdanken ist, sondern einem wechselhaften Zusammenspiel von Planung und Zufall in den Laboratorien mehrerer Forscher. Der letzte Punkt verdient besonders hervorgehoben zu werden, kommt doch in diesem amerikanischen Buch der internationale Charakter der Chemie voll zum Ausdruck; mehr noch: von den etwa 2400 genannten Forschern (17 Seiten Register!) sind rund ein Drittel mit kurzen Angaben ihres Lebenslaufes bedacht.

Bei dieser Art der Darstellung ist es selbstverständlich, daß sich die Autoren mit Deutungen von Reaktionsabläufen sehr zurückhalten. Damit vermeiden sie den Fehler, nur noch mechanistisch schematisierbare Reaktionen zu berücksichtigen, müssen aber leider oft darauf verzichten, den Erkenntniswert und die Konsequenzen eines bestimmten Reaktionsgeschehens herauszuarbeiten. Die manchmal noch beibehaltene Umrahmung der – stöchiometrisch gesehen – austretenden Substituenten sollte besser unterbleiben, um nicht falschen Vorstellungen über den Reaktionsablauf Vorschub zu leisten.

Die starke Untergliederung der einzelnen Kapitel ermöglichte überall den Einbau neuerer Ergebnisse, die durch die Stichworte Harnstoffeinschlußverbindungen, π -Komplexe, Nachbargruppeneffekt, hochgespannte Ringe, Wittig-Reaktionen und nichtbenzoide Aromaten gekennzeichnet seien. An zahlreichen Stellen sind charakteristische Ergebnisse aus den Jahren 1960–1962 aufgenommen. Bei fast allen Reaktionen der funktionellen Gruppen finden sich Beispiele aus der Steroidreihe, die den sterischen Einfluß auf den Reaktionsablauf besonders gut wiedergeben. Der ungeübte Leser wird hier anfangs Schwierigkeiten haben, wenn er nicht die drei einführenden Kapitel „Die Natur organischer Verbindungen“, „Strukturelemente“ und besonders „Stereochemie“ sorgfältig liest. Das Begreifen der räumlichen Verhältnisse an gesättigten cyclischen Verbindungen wird jedoch stets durch perspektivische Formeln unterstützt. Allerdings hätten hier die Zeichenvorlagen den plastischen Charakter bisweilen stärker herausarbeiten sollen. Die Anknüpfung von axialen bzw. endo-Substituenten durch punktierte Linien erscheint wenig glücklich, zumal das Symbol nicht konsequent durchgehalten wird und es gleichzeitig bei Übergangszuständen auftaucht. Viele photographische Abbildungen von Modellen sind leider wenig überzeugend.

Als weitere Konsequenz der strengen Gliederung der genannten 24 Kapitel nach Stoffklassen finden sich einige Verbindungen an zunächst unerwarteter Stelle: z. B. Purine bei den aliphatischen Aminen, Benzine bei den Phenolen, während die prägnant abgehandelte Carbenchemie bei der Besprechung der Cycloalkane in dem vielseitigen Kapitel „Ringbildung und Stabilität“ erscheint. Die Radikale schließlich sind über mehrere Kapitel verstreut. Das stabile Di-*t*-butylnitroxyl-Radikal ist wohl versehentlich zu den aromatischen Aminen geraten sowie das Dimethylsulfoxid zu den aromatischen Schwefelverbindungen.

Den Glanzpunkt des Fieserschen Stils stellen zweifellos die Naturstoffkapitel „Kohlenhydrate“ (60 S.), „Lipide“ (54 S.), „Proteine“ (97 S.), „Alkaloide“ (54 S.), „Terpenoide Verbindungen“ (62 S.) und „Steroide“ (65 S.) dar. Hier entfaltet sich der wissenschaftliche Erzählerstil zu ganzer Größe, zumal man immer wieder an die vorderste Front der Forschung geführt wird und das oftmals auf mehreren Wegen. Bei aller Vielfalt ist das Material geschickt ausgewählt und gegliedert, so daß ein lebhaftes Bild der Naturstoffchemie entsteht. Die persönliche Färbung kommt hier dem Text besonders zugute (Morphin), und manchen Abschnitt liest man nicht ohne Herzklopfen (Cortison). Soweit sie Naturstoffe behandeln, sind die Kapitel „Chinone und Arenone“ sowie „Mehrkernige Kohlenwasserstoffe“ in gleicher Weise zu nennen. Denselben Schwung spürt man auch in den Kapiteln „Vitamine“ (30 S.) und „Chemotherapie“ (34 S. einschließlich Antibiotica), wobei es lediglich fraglich ist, ob die recht unterschiedlichen Verbindungen unter dem Gesichtspunkt dieses Buches eines besonderen Kapitels bedürfen. Das vorletzte Kapitel „Synthetische Polymere“ (28 S.) führt ebenfalls an die neueste Entwicklung heran. Die Gliederung in Kondensations- und Additionspolymerisation statt Polykondensation und Polymerisation erscheint wenig glücklich, zumal die Polyaddition fehlt und die Polyurethane unter Kondensationspolymerisation erscheinen. Das Schlußkapitel „Farbstoffe“ (66 S.) dringt zwar ebenfalls bis zum neuesten Stand vor (Reaktivfarbstoffe), bleibt aber, z. B. bei den Triphenylmethan- und

Cyaninfarbstoffen, zu stark im Historischen stecken, da das Problem von Konstitution und Farbe nur angedeutet wird.

Nun bleiben noch einige Worte über die mehr theoretischen Kapitel zu sagen. Diese sind zwar geschickt in den Text eingebaut, aber als Konsequenz der Gesamtanlage des Buches bleiben sie doch ein Fremdkörper. Eine Ausnahme macht die bis zur *R-S*-Nomenklatur und zur Konstellation (statt Konformation) führende „Stereochemie“ (45 S.), die später durch die Konstellationsanalyse ergänzt wird. Diese Inhalte tauchen bei zahlreichen chemischen Problemen immer wieder auf und werden dadurch lebendig. Lediglich die Atropisomerie bleibt ohne Zusammenhang mit dem Konstellationsphänomen. Das leicht verständliche Kapitel „Austauschreaktionen“ (27 S., S_N , S_E , Umlagerungen usw.) führt bis zu den nichtklassischen Carboniumionen (Norbornylreihe), die aber fälschlicherweise als Übergangszustände bezeichnet werden (S. 387). Außerdem fehlt auf S. 386 das Formelbild des Norcamphens. Leider wird diese Problematik nicht bei der Wagner-Meerwein-Umlagerung aufgenommen (S. 1546): Das gleichartige Carboniumion, welches vom α -Pinen und Camphen ausgehend formuliert wird, macht die spezifische Bildung von Bornyl- bzw. Isobornylderivaten nicht verständlich. Die kurz erwähnten Lösungsmittelleffekte (S. 371) dürfen wohl nicht mehr allein auf DK-Unterschiede zurückgeführt werden. Schon auf S. 27 werden Energiediagramme für ein- und zweistufige Reaktionen als Schema eingeführt, aber sie tauchen bei der „eigentlichen“ Chemie nicht mehr auf, obwohl die ausführliche Besprechung der Tautomerie des Phenylnitromethans (S. 147) und der Sulfonierung des Naphthalins (S. 1080) gute Gelegenheit dazu bietet. Im Abschnitt „Resonanz“ (2 S.) wird zwar ausdrücklich auf den fiktiven Charakter der Grenzstrukturen hingewiesen, aber an mehreren Stellen (z. B. S. 230, 835) wird der Eindruck erweckt, daß diese „am Gleichgewicht beteiligt“ seien. Der Hinweis auf die Orbitaltheorie (S. 749) in dieser Form ist sicherlich zu knapp.

Bedauerlich ist die Gewichtsverteilung bei den analytischen Methoden: Während die Elementaranalyse in allen Einzelheiten geschildert wird (8 S.), bleiben z. B. die Gaschromatographie und Massenspektrometrie unberücksichtigt. Der Lichtabsorption sind vor allem mit Bezug auf Steroide 6 Seiten gewidmet (keine Polyen- und Cyaninregel), dagegen werden IR-Daten ohne Erläuterung nur gelegentlich verwendet und die Stichworte Kernmagnetische und Elektronenspin-Resonanz sucht man vergeblich. Ähnliches gilt für Rotationsdispersion und Zirkulardichroismus. Der Uneingeweihte ahnt also nicht, welche Rolle diese Hilfsmittel gerade bei den so elegant beschriebenen modernen Forschungsergebnissen gespielt haben. Der Student wird sich also über bestimmte Grundprinzipien und methodische Hilfsmittel an anderer Stelle orientieren müssen.

Dem Fieserschen Buch entspringt ein umfassendes Bild der präparativen organischen Chemie und deren Bedeutung für Nachbarggebiete. Es ist kein Lernbuch, sondern ein Studienbuch, in dem auch der versierte Organiker noch Neues entdecken kann. Diesem Charakter kommt das ausführliche Literaturverzeichnis am Schluß jeden Kapitels sehr zugute, während der dort ebenfalls befindlichen Aufgabensammlung (mit Lösungen) nicht die Bedeutung wie in anderen Lehrbüchern zukommen dürfte.

Alles in allem: Auch der neue „Fieser“ wird seinen Weg machen.

S. Hünig [NB 403]

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: 69 Heidelberg, Ziegelhäuser Landstr. 35; Ruf: 2 49 75; Fernschreiber 04-61 855 foerst heidelbg.

© Verlag Chemie, GmbH., 1965. 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. — Die Herstellung einzelner photomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt.

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: Dr. W. Jung und Dipl.-Chem. Gerlinde Kruse, Heidelberg. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel. — Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher Sammelnummer 3635 · Fernschreiber 04 55 16 vchwh d; Telegramm-Adresse: Chemie-Verlag Weinheimbergstr. — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg.