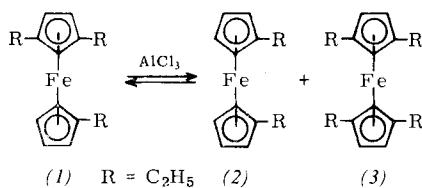


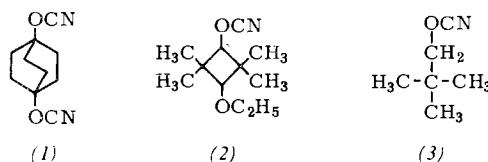
Eine Ringwanderung und Transalkylierung in alkylierten Ferrocenen beobachtete D. E. Bublitz. Alkylferrocene erleiden in Gegenwart von AlCl_3 oder GaCl_3 in siedendem CH_2Cl_2 unter N_2 Disproportionierung zu Ferrocen und 1.1'-Dialkylferrocenen. Beispiele: Im Gleichgewicht mit 1.1'.3-Triäthyl-



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]

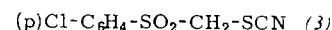
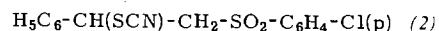
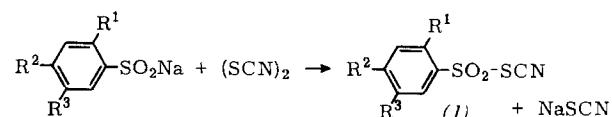
Die Synthese aliphatischer Cyanate, ROCN , gelang J. C. Kauer und W. W. Henderson. Es sind nur solche Cyanate zu erhalten, deren aliphatische Gruppe R durch ausreichende Raumersfüllung die leicht eintretende Trimerisierung verhindert, und bei denen das Carbonium-Ion R^+ energiereich genug ist,



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), $\text{Fp} = 155$ 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 Dithiodan-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 C = C-Bindungen zu β -Rhodansulfonen, z. B. (2), wobei Radikalbildner beschleunigend wirken.



Beispiele ($\text{R}^3 = \text{H}$): $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{Fp} = 28$ – 29°C , Ausbeute 49 %; $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{Fp} = 35$ – 36°C , 84 %; $\text{R}^1 = \text{CH}_3\text{O}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{Fp} = 47$ – 48°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, Terpenoide 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 Verbindungs-klasse 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.