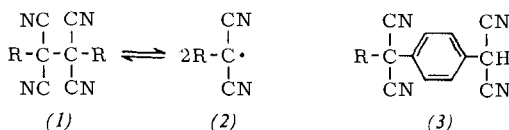


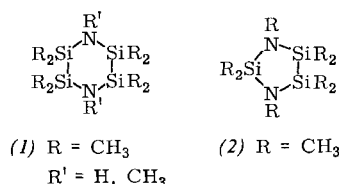
Polycyan-Radikale wie (2) untersuchte *H. D. Hartzler*. Das aus Phenylmalonsäuredinitril und tert. Butylperoxid oder aus sym. Tetracyan-diphenyläthan (1) gebildete α,α -Dicyanbenzyl-Radikal (2) dimerisiert zu *p*-(α,α -Dicyanbenzyl)-phenylmalonsäuredinitril (3). (2) reagiert nicht mit O_2 , wohl aber mit NO_2 , NO , Br_2 und 2,2-Diphenyl-pikrylhydrazyl.



R = C_6H_5

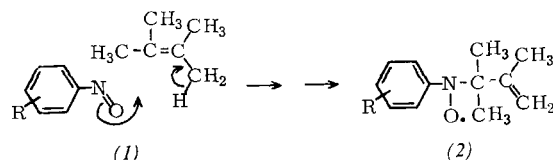
Es entzieht THF Wasserstoff, initiiert aber nicht die Styrolpolymerisation. In Lösungen von 1,2-Bis-(4-nitrophenyl)-tetracyanäthan, sym.-Dicyantetraphenyläthan und Hexacyanäthan entstehen bei Raumtemperatur ebenfalls Radikale, die sich mit 2,2-Diphenyl-pikrylhydrazyl abfangen lassen. Die Reaktionen von Polycyanäthanen wie (1) sind am besten unter Annahme einer leicht eintretenden homolytischen Dissoziation zu deuten. 9-Cyan-9-tricyanmethyl-fluoren erleidet eine viel langsamere homolytische Spaltung als die genannten Verbindungen. / *J. org. Chemistry* 31, 2654 (1966) / -Ma. [Rd 614]

Über neue Sechs- und Fünfringsysteme aus Silicium und Stickstoff berichten *U. Wannagat* und *O. Brandstätter*. Das zuvor unbekannte substituierte 1,4-Diaza-tetrasilacyclohexan (1) ($R' = H$, Fp = $1^\circ C$; $R' = CH_3$, Fp = $23^\circ C$) konnte durch Reaktion von Ammoniak oder Methylamin mit 1,2-Dichlor-tetramethyldisilan dargestellt werden.



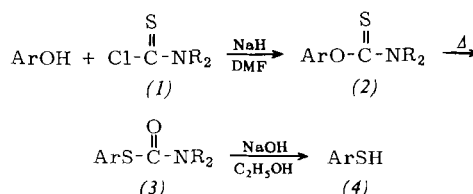
Aus 1,2-Dichlortetramethyldisilan und *N,N'*-Dilithiumbis(methylamino)dimethylsilan wird das neue 1,3-Diaza-trisilacyclopentan-Derivat (2) aufgebaut (Fp = $-12^\circ C$). / *Mh. Chem.* 97, 1352 (1966) / -WG. [Rd 635]

Sehr stabile Nitroxid-Radikale entstehen aus Nitrosoaromaten-Olefin-Addukten. Die Nitrosoaromaten reagieren mit den Olefinen in einer Art Diels-Alder-Reaktion gemäß (1) zu *N,N*-disubstituierten Hydroxylaminen, die von überschüssiger Nitrosoverbindung zum Radikal (2) oxidiert werden.



Um möglichst einfache ESR-Spektren zu erhalten, setzte *A. B. Sullivan* 2,3-Dimethyl-2-buten ein (0,01 N in Benzol). Die zersetzlichen Nitroxid-Radikale konnten nicht gefaßt werden; jedoch konnte durch Reduktion mit Natrium in *n*-Butanol das *N*-(Trimethylprop-2-enyl)anilin isoliert werden. Die Radikale bilden sich in einer Reaktion 2. Ordnung. Die Kopplungskonstanten a_N für eine Reihe *m*- und *p*-substituierter Verbindungen (z.B. R = Cl, CH_3 , OCH_3 , OC_6H_5) lassen sich in lineare Beziehung zu den Hammettschen σ -Werten setzen. Die Substituenteneinflüsse auf die ESR-Spektren sind die gleichen wie bei den Nitrobenzol-Radikalanionen. / *J. org. Chemistry* 31, 2811 (1966) / -Bu. [Rd 622]

Die Umwandlung von Phenolen in Thiophenole gelingt allgemein nach *M. S. Newman* und *H. A. Karnes* durch die Reaktionsfolge (1)-(4). Der entscheidende Schritt ist die thermische Umlagerung von *O*-Aryldialkylthiocarbamat (2) in *S*-Aryldialkylthiocarbamat (3). Sie verläuft bei $130-300^\circ C$



(abhängig von Ar) mit hohen Ausbeuten. Die Reaktion wurde bei zahlreichen Phenolen und Hydroxyheterocyclen angewendet. 2- und 4-Pyridylester lassen sich bei $25^\circ C$ mit sauren Agentien umlagern. / 152. Meeting Amer. chem. Soc. 1966, S 111 / -Ma. [Rd 608]

LITERATUR

Advances in Structure Research by Diffraction Methods, Vol. 2. — Fortschritte der Strukturforschung mit Beugungsmethoden, Bd. 2^[*]. Herausgeg. von *R. Brill* und *R. Mason*. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig — Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, Inc., New York-London-Sydney 1966. 1. Aufl., III, 166 S., 73 Abb., 11 Tab., geb. DM 34.-.

Fortschrittsberichte dieser Art erfüllen eine sehr wichtige Aufgabe im wissenschaftlichen Schrifttum: Sie geben die neuesten Ergebnisse auf Spezialgebieten einer Forschungsrichtung zusammenfassend und ohne allzu große Verzögerung wieder. Das Buch enthält vier Artikel, die sämtlich von erstklassigen Fachleuten geschrieben wurden.

Auf den Seiten 1 bis 33 diskutiert *G. E. Bacon* die Untersuchung magnetischer Strukturen durch Neutronenbeugung. Entsprechend dem großen technischen Interesse liegen sehr viele Publikationen vor; der Autor gibt einen guten allgemeinen Überblick.

Eine wichtige Frage behandelt der Artikel von *R. Mason* und *G. B. Robertson* (Diffraction Methods and Quantum Chem-

[*] Bd. 1 vgl. *Angew. Chem.* 77, 184 (1965).

istry). Er zeigt, wie genaue Röntgenstrukturanalysen (insbesondere genaue Abstands- und Winkelmessungen) experimentelle Unterlagen zu quantenchemischen Rechnungen liefern können.

Der längste Artikel (*D. C. Phillips*: Advances in Protein Crystallography) behandelt eines der aktuellsten Kapitel der Röntgenstrukturanalyse. Er ist freilich auch ein Beweis dafür, wie schnell derartige Artikel veralten. Er enthält beispielsweise die neuen Untersuchungen von *Phillips* über Lysozym noch nicht, ist seines methodischen Inhalts wegen trotzdem sehr wertvoll.

Der letzte, kurze Artikel von *P. Corradini* (New Results of Structural Researches on High Polymers) behandelt im wesentlichen die neueren Arbeiten der italienischen Schule über Hochpolymere.

W. Hoppe [NB 572]

Advances in Free-Radical Chemistry, Vol. 1. Herausgeg. von *G. H. Williams*. Logos Press — Academic Press, London 1965.

1. Aufl., XI, 291 S., mehrere Abb. u. Tab., geb. \$ 12.00; 75 s.

Die Chemie freier Radikale entwickelte sich von der Physikalischen Chemie (Gasphasenreaktionen) und der Organischen Chemie (Lösungsreaktionen; stabile Radikale) aus unab-