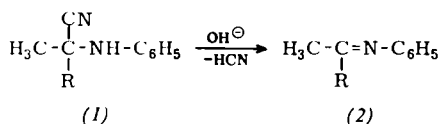
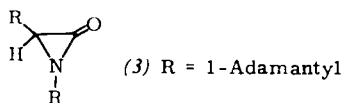
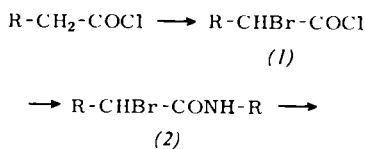


Ketanile und Ketimine lassen sich nach J. S. Walia, L. Heindl, H. Lader und P. S. Walia vorteilhaft über α -Cyanamine (1) herstellen, die in ausgezeichneter Ausbeute durch Reaktion von Ketonen mit Anilin und CN^\ominus -Ion in Gegenwart von Essigsäure erhalten werden. Reaktion von (1) mit methanolischer KOH bei Raumtemperatur gibt die Ketanile (2). Die Reaktion verläuft vermutlich über basenkatalysierte Eliminierung von HCN aus (1). Beispiele: R = C_6H_5 , (1), 87%,



(2), 94%; R = *p*-Chlorphenyl, 98%, 99%; R = 2-Thiophenyl, 82%, 95%; R = 2-Pyridyl, 89%, 72%; R = Styryl, 97%, 80%. / Chem. and Ind. 1968, 155 / -Ma. [Rd 836]

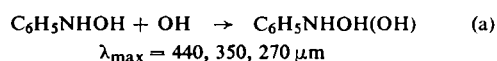
Ein ungewöhnlich stabiles α -Lactam, das sich von Adamantan ableitet, erhielten E. R. Talaty, A. E. Dupuy jr. und A. E. Cancienne jr. 1-Adamantyllessigsäurechlorid gibt das Bromderivat (1), das mit 2 mol 1-Amino-Adamantan das Bromamid (2) bildet. Reaktion von (2) mit K-tert.-Butanolat in Äther bei 0°C führt zum α -Lactam (3), Fp $\approx 180^\circ\text{C}$, 72%



Ausbeute. (3) sublimiert bei $105\text{--}110^\circ\text{C}/0,025$ Torr, trägt Erhitzen in siedendem Xylol und wird in siedendem Methanol erst nach 30 Std. völlig gespalten. / J. heterocyclic. Chem. 4, 657 (1967) / -Ma. [Rd 835]

Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0) als Initiator für radikalische Polymerisationen schlagen C. H. Bamford, G. C. Eastmond und K. Hargreaves vor. Es wird mit einer organischen Halogenverbindung (z. B. CCl_4) kombiniert. Da die Aktivierungsenergie zum Start der Polymerisation von Methylmethacrylat nur 11,2 kcal/mol beträgt, ist die Kombination zwischen 80°C und unterhalb Zimmertemperatur wirksam. Der ungewöhnlich niedrige Wert des Frequenzfaktors wird mit sterischer Hinderung bei der Bildung eines Übergangskomplexes mit Monomerem oder Lösungsmittel erklärt. Bei hohen Halogenkonzentrationen tritt keine Inhibition ein. / Trans. Faraday Soc. 64, 175 (1968) / -Hz. [Rd 838]

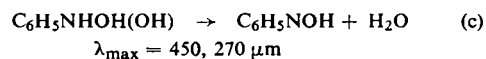
Die Oxidation des Phenylhydroxylamins durch OH-Radikale in N_2O -gesättigter verdünnter (ca. $5 \cdot 10^{-4}$ M) Lösung wurde von A. Wigger, A. Henglein und K.-D. Asmus pulsradiolytisch verfolgt. Aus der Zeitabhängigkeit der Absorptionsspektren (0 bis 20 μsec nach dem Puls) bestimmt, lassen sich folgende Reaktionen und Daten mitteilen:



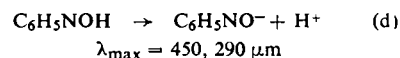
($k = 1,2 \cdot 10^{10}$ bis $1,5 \cdot 10^{10} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, pH-unabhängig von 3,7–11,5)



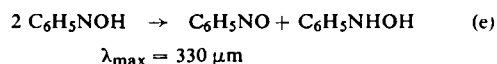
($k = 1,4 \cdot 10^9$ bis $1,8 \cdot 10^9 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, also langsamer als für eine diffusionsbedingte Reaktion zu erwarten)



($k = 1,8 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$; $\tau_{1/2} \approx 5 \mu\text{sec}$ bei pH = 4,5 bis 7, $\approx 1 \mu\text{sec}$ bei pH = 2 und 10)



($\text{p}K_a = 11,7$)



($k_{\text{max}} = 4 \cdot 10^7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ bei pH = 11,5). / Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 513 (1967) / -Jg. [Rd 813]

LITERATUR

Organic Photochemistry. Herausgeg. von O. L. Chapman. Marcel Dekker. Inc., New York 1967. Vol. 1. 1. Aufl., 339 S., zahlr. Abb., geb. \$ 15.75.

Die ständig wachsende Zahl der jährlich erscheinenden Originalarbeiten im Bereich der organischen Photochemie zeigt, welche Bedeutung heute diesem Forschungsgebiet in präparativer und theoretischer Hinsicht zukommt. Die verwirrende Fülle neuer photochemischer Reaktionen macht es selbst dem auf diesem Gebiet tätigen Forscher nicht leicht, über die vielen neuen Tatsachen informiert zu sein. Es ist daher zu begrüßen, wenn der Versuch unternommen wird, in einer Serie „Organic Photochemistry“ die vielen Fakten aus den Originalarbeiten zu sammeln und unter einheitlichen Gesichtspunkten kritisch zu ordnen. Entsprechend dieser Zielsetzung ist der vorliegende erste Band kein Lehrbuch, sondern eine Zusammenstellung von Übersichtsartikeln, die sich in erster Linie an die präparativ arbeitenden Chemiker wenden.

Die Titel der sieben Beiträge lauten: Photochemical Transformations of Cyclohexadienones and Related Compounds (P. J. Kropp); Photochemical Transformations of Small-Ring Carbonyl Compounds (A. Padwa); Photo-Fries Reaction and Related Arrangements (V. I. Stenberg); Photochemistry of

Troponoid Compounds (D. J. Pasto); Photochemistry of Olefins (G. J. Fonken); The Photocyclization of Stilbenes (F. R. Stermitz) und Photocycloaddition Reactions (O. L. Chapman und G. Lenz).

Die Autoren, die alle durch eigene Arbeiten auf den von ihnen behandelten Gebieten hervorgetreten sind, gewährleisten eine kompetente Darstellung des Stoffes. Die Titel lassen jedoch bereits erkennen, daß die Einteilung sowohl nach Stoffklassen als auch nach Reaktionstypen erfolgte. Dadurch ist es zwangsläufig zu Überschneidungen gekommen. Die Umwandlung Carvon $\xrightarrow{h\nu}$ Carvoncampher wird nicht weniger als dreimal formelmäßig abgebildet (S. 82, 240, 296), ebenso die Photocycloaddition von 2-Cyclohexenon an Isobutylen (S. 81, 240, 299). Die Liste solcher Beispiele ließe sich erheblich erweitern (z. B. S. 79 \rightarrow S. 294; S. 80 \rightarrow S. 180; S. 216 \rightarrow S. 315).

Bei den heutigen Preisen für neue wissenschaftliche Bücher sind so zahlreiche Wiederholungen nicht zu akzeptieren. Für die Fortsetzung dieser Serie wünscht man sich, daß der Herausgeber die Beiträge der verschiedenen Autoren in Zukunft sorgfältiger koordiniert, um auf diese Weise der Reihe den Erfolg zu sichern, den sie verdient.

R. Steinmetz [NB 672]