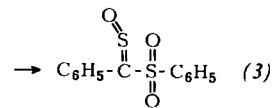
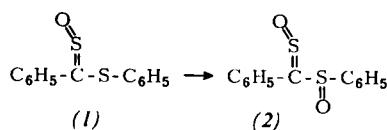


Die Existenz des Perbromations wies E. H. Appelman auf mehreren Wegen nach: Durch β -Zerfall von $^{83}\text{SeO}_4^{2-}$ entsteht $^{83}\text{BrO}_4^-$, das in Gegenwart von ClO_4^- und BrO_3^- mit Rb-Salzen ausgefällt wurde. Die elektrolytische Oxidation von $^{82}\text{BrO}_3^-$ in einer geteilten Zelle unter Kühlung ergab ebenfalls BrO_4^- ; 2% der 36-Std.- ^{82}Br -Aktivität ließen sich gemeinsam mit RbClO_4 , aber nicht mit $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ ausfällen. Auch die chemische Oxidation von NaBrO_3 mit XeF_2 in wäßriger Lösung führte zu Perbromat. – Das Massenspektrum der Perbromsäure untersuchte M. H. Studier. Alkaliperbromatlösungen wurden mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert, bei Zimmertemperatur eingedampft und in einem modifizierten Flugzeit-Massenspektrometer untersucht. Wie erwartet treten die Ionen HBrO_4^+ , HBrO_3^+ , BrO_3^+ , HBrO_2^+ und BrO_2^+ auf. / J. Amer. chem. Soc. 90, 1900, 1901 (1968) / –Kr. [Rd 870]

Ein Sulfinyl- und ein Sulfonylsulfin beschreiben B. Zwanenburg, L. Thijss und J. Strating. Durch Oxidation des Sulfins (1) mit 0,75 Äquivalenten Monoperoxyphthalsäure bei 0°C



einem Äquivalent Monoperoxyphthalsäure gab *trans*-Benzolsulfonyl-phenylsulfin (3) ($\text{Fp} = 150-154^\circ\text{C}$, Ausbeute 59%). Beide Verbindungen sind im Gegensatz zum Methansulfonylmethylsulfon stabil. / Tetrahedron Letters 1968, 2871 / –Kr. [Rd 874]

LITERATUR

1,4-Cycloaddition Reactions. Von I. Hamer. Volume 8 der Reihe „Organic Chemistry“. Herausgeg. von A. T. Blomquist. Academic Press, New York-London 1967. 1. Aufl., XII, 500 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. \$ 22.00.

In 13 Kapiteln werden von 17 Autoren die 1,4-Cycloadditionsreaktionen behandelt, die zu heterocyclischen Fünf- und Sechsringen führen. Anwendbarkeit und Grenzen der Reaktionen, Substituentenabhängigkeit und mechanistische Aspekte werden ebenso diskutiert wie weiterführende und Neben-Reaktionen. Zahlreichen Tabellen sind die Reaktionsbedingungen, die Ausbeuten und die physikalischen Eigenschaften der Cycloaddukte zu entnehmen. Zum Teil sind explizite Arbeitsvorschriften angegeben.

Den sehr vielen übersichtlichen und instruktiven Formelbildern und Reaktionsschemata wird großzügig Raum gewidmet. Jedes Kapitel ist in sich abgeschlossen. Die Literatur ist fast stets bis 1964, z.T. bis 1965 berücksichtigt und am Ende der Kapitel zusammengestellt. Insgesamt sind ca. 1150 Literaturzitate angegeben. Die deutsche Literatur ist mit rund 300 Zitaten erfreulich stark berücksichtigt. Das Ziel des Buches, einen instruktiven Überblick der thermischen und photochemischen 1,4-Cycloadditionen zur Bildung heterocyclischer Fünf- und Sechsringssysteme zu vermitteln, ist vollauf erreicht.

Der Herausgeber I. Hamer gibt in Kapitel 1 (11 S.) eine Einführung in das Buch. Aufbau und später nicht behandelte Systeme werden kurz beleuchtet. S. D. Turk und R. L. Cobb zeichnen für das Kapitel 2 (44 S.), in dem auf fünfgliedrige, cyclische Sulfone eingegangen wird. Außer für SO_2 werden Beispiele für SCl_2 und SeO_2 als Dienophile angegeben.

Kapitel 3 (50 S.) von L. D. Quin bringt die Umsetzungen von Dihalogenphosphinen, Phosphortrihalogeniden und Dihalogenphosphorsäureestern mit Dienen und α -Dicarbonylverbindungen. Die ionische Formulierung der Addukte wird bevorzugt. Über die Synthese von Pyridinderivaten mit Dicyan und Nitriilen als Dienophile berichtet G. J. Janz in Kapitel 4 (30 S.); die Literatur reicht hier nur bis 1959. Die 1,4-Cycloadditionen mit Iminoverbindungen sind von M. Lora-Tamayo und R. Madranero in Kapitel 5 (15 S.) zusammengestellt.

Von B. T. Gillis stammt das Kapitel 6 (34 S.) über die Umsetzung von Azoverbindungen mit acyclischen, cyclischen und aromatischen Systemen, die zu Pyridazinen führt. Über 170 Synthesebeispiele mit Darstellungsbedingungen, Ausbeuten und Literaturhinweisen sind tabellarisch aufgeführt. In Kapitel 7 (25 S.) behandeln M. Lora-Tamayo und J. L. Soto zwei Stickstoffatome enthaltende offenkettige und cyclische konjugierte Systeme, die als Diene Verwendung fanden. In Kapitel 8 berichten I. Hamer und J. A. Turner auf

16 Seiten über die nur wenig untersuchte Verwendung von Carbonyl- und Thiocarbonylverbindungen als Dienophile. Die Dimerisationsreaktionen der α,β -ungesättigten Carbonyle und deren Anwendbarkeit als Diene [C-Vinyl-, O-Vinyl- und N-Vinyl- (Enamine, Carbamate und Harnstoffderivate)-Verbindungen] sind die Themen in Kapitel 9 (38 S.) von J. Colonge und G. Descotes.

Von K. Gollnick und G. O. Schenck stammt das 90 Seiten umfassende Kapitel 10 über Sauerstoff als Dienophil. Nach einer kurzen Einführung in die theoretischen und präparativen Aspekte werden die photosensibilisierte Cycloaddition von O_2 an konjugierte Diene, die photochemische Cycloaddition an Aromaten sowie an arylsubstituierte carbo- und heterocyclische Pentadiene behandelt. Rund 150 transannulare Peroxide sind tabellarisch zusammengestellt (350 Zitate). In Kapitel 11 (74 S.) berichten G. Pfundt und G. O. Schenck über Cycloadditionen an *o*-Chinone, 1,2-Diketone und einige ihrer Derivate. Dabei können 1,4-Dioxine, 1,3,2-Dioxathiole, 1,3,2-Dioxaphosphole, 1,3-Dioxole und Oxazole erhalten werden. Auch die 1,5-Addition von Ketenen an *o*-Chinondiazide sowie die Thermolyse der Addukte zu 1,3-Dioxolen oder Indazolen wird ausführlich referiert. Die Diels-Alder-Reaktionen der Nitrosoverbindungen zur Synthese von Oxazinderivaten sind von I. Hamer und M. Ahmad in Kapitel 12 (33 S.) zusammengestellt. Im abschließenden Kapitel 13 (19 S.) berichtet G. Kresze über die dienophile Reaktion von *N*-Sulfinylverbindungen.

Besonders hervorzuheben ist das sorgfältig bearbeitete Autorenregister, in dem auch alle Coautoren namentlich aufgeführt sind. Die drucktechnische Aufmachung des Buches ist hervorragend. Es wurde lediglich ein Druckfehler gefunden. Der heterocyclisch und auf dem Gebiet der Diels-Alder-Reaktionen arbeitende Chemiker wird das Werk gern in seine Bibliothek einreihen. Aufgrund der anschaulichen Darstellung kann es auch dem Lernenden sehr empfohlen werden.

W. Ried [NB 717a]

Cyclobutadiene and Related Compounds. Von M. P. Cava und M. J. Mitchell. Volume 10 der Reihe „Organic Chemistry“. Herausgeg. von A. T. Blomquist. Academic Press, New York-London 1967. 1. Aufl., XIII, 503 S., geb. \$ 22.00.

Die vorliegende Monographie ist die zehnte in der Sammlung „Organic Chemistry“. Wie bei den bisherigen Bänden gelang es dem Herausgeber, als Autoren zwei Experten zu finden, die selber entscheidende Beiträge zur Chemie des (Benzo-)Cyclobutadiens geliefert haben.

Der Inhalt ergibt sich aus den Überschriften der zwölf Kapitel: Cyclobutadiene, The cyclobutadiene-metalcomplexes,

Cyclobutadiene divalent ions, Cyclobutadienequinone, Methylene analogs of cyclobutadienequinone, Benzo-cyclobutadiene, Benzocyclobutadienequinone, Methylene analogs of 1,2-benzocyclobutadienequinone, Higher aromatic analogs of benzocyclobutadiene, Biphenylene, The benzobiphenylenes und Theoretical aspects of the cyclobutadiene problem (dieses von H. E. Simmons und A. G. Anastassiou).

Von einer guten Monographie erwartet man Vollständigkeit, Aktualität, Übersichtlichkeit und kritische Einstellung. Dies alles findet man in vorliegendem Buch. Die Vollständigkeit erstreckt sich nicht nur auf die Erfassung der Original-Zeitschriften. Vielmehr haben die Autoren ihrem Text zusätzlich Dissertationen, Diplomarbeiten und persönliche Mitteilungen zu Grunde gelegt, die sie durch Umfragen bei den auf diesem Gebiet tätigen Fachkollegen gesammelt haben. Die Literatur ist bis 1964 verarbeitet, darüber hinaus enthält ein „Appendix“ die 1965 und 1966 erschienenen Publikationen. Die einzelnen Kapitel zeigen eine vernünftige Untergliederung und sind so abgefaßt, daß jedes für sich ohne Kenntnis der vorhergehenden gelesen werden kann. Von Strukturformeln ist verschwenderisch Gebrauch gemacht. Hervorzuheben sind die geschichtlichen Einführungen sowie Abschnitte über vergebliche Versuche zur Synthese der jeweils behandelten Verbindungen.

Die Chemie des Cyclobutadiens ist ein kleines, aber faszinierendes Teilgebiet der organischen Chemie. Nicht nur diejenigen, die selber über kleine Kohlenstoffringe arbeiten, sondern alle Chemiker können aus dem mit ungewöhnlicher Gründlichkeit abgefaßten Buch viele Anregungen schöpfen. Es sollte zumindest in jeder Bibliothek vorhanden sein.

R. Criegee [NB 717b]

An Introduction to the Alkaloids. Von G. A. Swan. Blackwell Scientific Publications, Oxford-Edinburgh 1967. 1. Aufl., VIII, 326 S., geb. 63 s.

Durch die Neigung, chemische und physikalische Methoden an immer kleineren Molekülen zu beschreiben, entfernen sich manche Lehrbücher der organischen Chemie von den Naturstoffen, an denen viele dieser Methoden entwickelt wurden. Naturstoffe sind aber nicht nur im ursprünglichen und wörtlichen Sinne Forschungsziel der „organischen“ Chemie, sondern auch ein guter Ausbildungsgegenstand für Studenten. Mit ihren Strukturen und biologischen Funktionen bieten sie eine Fülle methodisch und theoretisch gehaltvoller Probleme. In besonderem Maße gilt das für die Alkaloide, die in der Einführung von Swan eine ausgezeichnete, für den Hochschulunterricht geeignete Darstellung gefunden haben. In dem Buch wird an einer kompetenten Auswahl chemischer, biogenetischer und pharmakologischer Erkenntnisse beschrieben, was die Alkaloide in Vergangenheit und Gegenwart zu einem faszinierenden Forschungsobjekt werden ließ. So bilden u.a. die mit vorzüglichen Formeln erläuterte Stereochemie des Yohimbins und des Morphins, Woodards Strychnin-Synthese, die Massenspektrometrie der Indolalkaloide, die Biosynthese von Tropan-, Opium- und Indol-Alkaloiden, sowie die medizinische Nutzung von Chinin und Re-

serpin eine spannende Lektüre. Dazu trägt auch die gelegentliche Auflockerung des konzentrierten, wissenschaftlichen Textes durch amüsante Informationen bei. Man erfährt, wie die spanischen Jesuiten im 17. Jahrhundert den Preis für Chinarinde kalkulierten, oder daß die Spinnen nach LSD-Genuß regelmäßiger Netze webt. Der Inhalt ist in übersichtlicher Weise nach den heterocyclischen Grundgerüsten in 21 Kapitel aufgeteilt. Praktisch ist der auf jeder Seite für ergänzende Notizen freigehaltene, breite Rand. Die Literatur wurde mit fast 900 Zitaten bis 1966 berücksichtigt. Die Zahl der Druckfehler ist gering.

Das Buch verdient die beste Empfehlung als abgerundete, modern orientierte Einführung in das Gebiet der Alkaloide für fortgeschrittene Studenten und andere Interessenten mit Grundkenntnissen über Heterocyclen. Auch der niedrige Preis wird seine rasche Verbreitung fördern.

B. Franck [NB 718]

L'Analyse Cinétique de la Transformation Chimique, Band 1.

Von J. C. Jungers und L. Sajus, unter Mitarb. von J. de Aguirre und D. Decroq. Edition Techniq, Paris 1967. 1. Aufl., 604 S., 224 Abb., 163 Tab., geb. F 145.—.

Der Titel des Buches enthält eine Einschränkung: es geht nicht um die Kinetik um ihrer selbst willen.

Das geht auch aus dem Vorwort hervor: man habe zuerst Gasreaktionen behandelt, dann Reaktionen in extrem verdünnten Lösungen, während man in Laboratorium und Industrie mit möglichst konzentrierten Systemen arbeite. Weiter wird zurecht darauf hingewiesen, daß in der Auswahl der Reaktionssysteme selbst bereits Vereinfachungen lagen.

Das vorliegende Buch strebt Analyse und Kontrolle komplexer Umsetzungen in konzentrierten Systemen an, so wie sie in der Praxis vorkommen. Die Stärke des Buches liegt in der Behandlung eines großen Materials experimentell untersuchter Reaktionen, viele aus dem Laboratorium der Autoren. Das macht detaillierte Angaben in einem Ausmaß zugänglich, wie man sie in keinem anderen Werk vorfindet; das geht gelegentlich bis zu den technischen Verfahren mit Fließschema und Photographien ausgeführter Anlagen.

Vermisst könnte man eine stärkere theoretische Orientierung, zumindest wohl hinsichtlich des Einflusses der Abweichungen vom idealen Verhalten. Da der zweite Teil mit den Kapiteln Studium des Milieus; Schema und Mechanismus; Korrelation Reaktivität-Struktur noch fehlt, wäre es aber wohl unfair, an dieser Stelle schon Kritik zu üben.

Bei aller stark empirischen Orientierung ist es das einzige dem Rezensenten bekannte Werk, in welchem empirische Daten für die grundsätzlich interessanten polynären Systeme I. Ordnung^[1] zusammengetragen sind. Das Buch wird für alle die von Wert sein, deren Interesse in der besprochenen Richtung liegt.

W. Jost [NB 697]

[1] Theoretische Behandlung: W. Jost, Z. Naturforsch. 2a, 159 (1947); J. Wei u. C. D. Prater, Advances Catalysis related Subjects 13, 203 (1962); A. I. Ch. E. Journal 9, 79 (1963).

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: 6900 Heidelberg 1, Ziegelhäuser Landstraße 35; Ruf: (06221) 24975; Fernschreiber 461855 kemia d.

© Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr., 1968. 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. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: Dipl.-Chem. Gerlinde Kruse, Heidelberg. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel. — Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 6940 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher (06201) 3635, Fernschreiber 465516 vchwh d — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg.