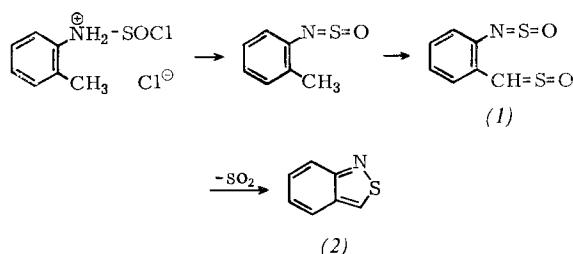


Tetrafluordiazaprisman (Bildung über das Dewar-Benzol-analogon?), Spaltung der N—N-Bindung und Rearomatisierung. / Chem. Commun. 1969, 1200 / —Ma. [Rd 133]

ersetzt. Mit stöchiometrischen Mengen HCl entstehen bei 23 °C fast quantitativ HOP(O)F<sub>2</sub> und PF<sub>2</sub>Cl. / J. Amer. chem. Soc. 91, 6211 (1969) / —Ma. [Rd 129]

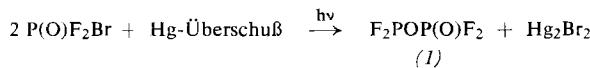
Eine neue Synthese von Benz[c]isothiazol und dessen Derivaten gelang M. Davis und A. W. White durch Umsetzung von o-Tolidin und substituierten o-Tolidinen mit Thionylchlorid in siedendem Xylool, Mesitylen oder Brombenzol. Die Ausbeuten betragen bis zu 80%. Es wird angenommen, daß die Bildung der unsubstituierten Verbindung (2) über



die Benzylidensulfinylverbindung (1) verläuft. 2-Amino-5-nitrotoluol gibt kein Benzisothiazol. / J. org. Chemistry 34, 2985 (1969) / —Ma. [Rd 132]

Distickstofftetrafluorid liegt nach erneuten Elektronenbeugungsuntersuchungen von M. C. Cardillo und S. H. Bauer unterhalb Raumtemperatur als Gemisch der zentrosymmetrischen *trans*-Form und des *gauche*-Rotameren im Verhältnis 53 : 47 vor; die *trans*-Konformation ist um ca. 300–500 cal/mol beständiger, und die Rotationsbarriere wird zu 3–7 kcal/mol abgeschätzt. Beide Rotamere haben gleiche Bindungslängen: d NN 1.489 ± 0.007, d NF 1.375 ± 0.004 Å; die Winkel betragen bei der *trans*-Form ≈ FNF 102.9 ± 0.75 und ≈ FNN 100.6 ± 0.6 °, bei der *gauche*-Form (Diederwinkel 67.1 ± 0.8 °) ≈ FNF 105.1 ± 1.5, ≈ FNN 100.1 ± 1.5 und ≈ F'NN 104.3 ± 1.0 °. / Inorg. Chem. 8, 2086 (1969) / —HB. [Rd 135]

*μ*-Oxo-difluorphosphoryl-difluorphosphin (1), ein Phosphoroxidfluorid mit P-Atomen verschiedener Oxidationszahl (+3 und +5), erhielt D. D. DesMarteau durch Photolyse ( $\lambda = 2537 \text{ Å}$ ) von P(O)F<sub>2</sub>Br in Gegenwart von Hg bei 23 °C mit 40% Ausbeute neben POF<sub>3</sub>, F<sub>2</sub>POP(F)<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F<sub>4</sub>, PF<sub>3</sub> u.a. (1) ist eine farblose, extrem feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit, K<sub>p</sub> = 48 °C, Fp = -31 °C, die sich bei 23 °C langsam



mit 40% Ausbeute neben POF<sub>3</sub>, F<sub>2</sub>POP(F)<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F<sub>4</sub>, PF<sub>3</sub> u.a. (1) ist eine farblose, extrem feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit, K<sub>p</sub> = 48 °C, Fp = -31 °C, die sich bei 23 °C langsam

Zwei cyclische Thiokohlensäureester, 1,3-Dioxolan-2-thion (1) und 1,3-Oxathiolan-2-thion (2), synthetisierten erstmals eindeutig F. N. Jones und S. Andreades. (1) wurde direkt aus Thiophosgen und Äthylenglykol in siedendem THF—CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Gegenwart von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit 33-proz. Ausbeute erhalten, (2) aus dem Pb-Salz von 2-Mercaptoäthanol und Thiophosgen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. (1) ist ein farbloses Öl, Fp = 55 bis 55.5 °C, (2) ein blaßgelbes Öl, Fp. ca. -20 °C, die beide thermisch unbeständig und empfindlich gegen Säuren, Basen und Feuchtigkeit sind. Halogenid-Ionen isomerisieren (1) und



(1)



(2)

(2) zu Thio- bzw. Dithiocarbonaten. Die Alkylierung mit Alkylhalogeniden liefert unbeständige, sich in β-Halogen-äthylthio- bzw. -dithiocarbonate umlagernde Verbindungen. Säuren polymerisieren zu Polythio- und Polydithiocarbonaten. Mit Triphenylphosphin geben (1) und (2) Äthylen. / J. org. Chemistry 34, 3011 (1969) / —Ma. [Rd 131]

Bildung und Zerfall von Kohlensäure in wässriger Lösung untersuchten M. J. Welch, J. F. Lifton und J. A. Seck. Dazu verfolgten sie den Austausch von <sup>15</sup>O zwischen Wasser und Kohlendioxid. Durch Verwendung von <sup>15</sup>O mit 2 min Halbwertszeit als Tracer kommt man mit sehr kleinen CO<sub>2</sub>-Mengen aus; daher kann die Reaktion in weiten pH-Bereichen ohne Zusatz von Puffern untersucht werden, die die Reaktionsgeschwindigkeit verändern. Für die Konstante k<sub>1</sub> der Reaktion



wurde

$$\ln(10^3 k_1) = 34.69 - 9252/T$$

gefunden und für die Konstante k<sub>2</sub> der Reaktion



$$\ln(10^6 k_2) = 48.08 - 12720/T.$$

/ J. physic. Chem. 73, 3351 (1969) / —Hz. [Rd 140]

## LITERATUR

Differentialthermoanalyse. Von D. Schultze. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1969. 1. Aufl., 335 S., 196 Abb., 42 Tab., Kunststoffeinb. DM 58.—.

Chemische Veränderungen an Substanzen gehen im allgemeinen mit thermischen Effekten Hand in Hand. Da sich thermische Effekte beim heutigen Stand der Elektronik mit großer Empfindlichkeit messen lassen, hat sich das Gebiet der Differentialthermoanalyse (DTA) seit etwa zehn Jahren — vor allem in den angelsächsischen Ländern und in der Sowjetunion — stark weiterentwickelt.

Bislang fehlte eine deutschsprachige Zusammenfassung, die der Bedeutung dieser Methodik voll gerecht wurde. Ihre Anwendungsmöglichkeiten und Ergebnisse mußte man sich

mühsam aus einzelnen Publikationen in den verschiedensten Zeitschriften und Firmenblättern zusammensuchen.

Diese Lücke ist nun mit der vorliegenden Monographie geschlossen worden. Nach einem erfreulich straffen historischen Überblick und der Erläuterung des Grundprinzips beschreibt der Autor zunächst den Einfluß von Meßanordnungs-Details und Versuchsparametern. Nach Schilderung der Anwendungen kommt er dann zur quantitativen Auswertung der DTA-Diagramme, wobei sich zwangsläufig einige Überschneidungen mit der Diskussion der Zusammenhänge im Kapitel über Versuchsbedingungen ergeben.

Die Absicht des Autors, die verschiedenen Theorien und ihre Anwendungsbereiche einander übersichtlich und kritisch

gegenüberzustellen, muß voll begrüßt werden. Erst die theoretische Untermauerung nimmt nämlich dem Gebiet der Differentialthermoanalyse den Rest eines ursprünglichen Vorurteils, eine überwiegend empirische und etwas verschwommen-unseriöse Methodik zu sein, was durch das Einanderreichen relativ komplizierter Wärmeleitfähigkeitsbeziehungen sowie thermodynamischer und reaktionskinetischer Zusammenhänge bedingt ist. Es muß aber hervorgehoben werden, daß in dem von *Borchardt* und *Daniels* untersuchten flüssigen System diese Bedenken entfallen und z.B. die Signalhöhe im Gegensatz zur Behauptung auf S. 74 durchaus zur näherungsweisen Berechnung von Reaktionswärmen benutzt werden kann. Bei der Empfindlichkeit moderner Temperaturmeßmethoden ist daher die Möglichkeit, auch thermoanalytisch in Lösung zu arbeiten, für den Organiker sehr verlockend.

Der letzte Teil des Buches gibt einen guten Eindruck von der vielseitigen Anwendbarkeit der DTA und verwandter Methoden, so auf Probleme der Metallurgie, Mineralogie, Halbleiterphysik, Chemie der Komplexverbindungen, organischen Chemie (insbesondere der Chemie der Hochpolymeren und Brennstoffe), Explosivstoff- und Katalyseforschung.

Es wäre zu wünschen, daß dieses Buch, das mit seinen zahlreichen instruktiven Abbildungen und Tabellen und dem übersichtlichen Literaturverzeichnis auch dem Fachmann noch viel Neues bieten dürfte, möglichst viele Leser davon überzeugt, daß thermoanalytische Methoden wesentlich universeller anzuwenden sind als man anhand einzelner Publikationen aus diesem Gebiet anzunehmen geneigt ist.

E. Koch [NB 849]

**Chemische Thermodynamik.** Von A. Münster. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1969. 1. Aufl., X, 261 S., 34 Abb., brosch. DM 29.—.

Ein neues Thermodynamik-Buch wird daran gemessen werden, wieweit es besser ist als die übrigen. Die Grundlagen der Thermodynamik sollten logisch einwandfrei beschrieben, die Anwendungen wirklich anwendbar sein.

Daß die Vorteile des vorliegenden Buches die Nachteile überwiegen, verdankt es der pädagogischen Erfahrung seines Autors, der konsequent der Gibbschen Methode folgt, die Hauptsätze als (experimentell begründete) Axiome einzuführen und alle weiteren Beziehungen auf relativ einfachem, mathematischem Wege herzuleiten.

Eine gelungene Beschreibung der Carathéodoryschen Axiomatik in einem so komprimierten Büchlein zu finden ist sicher sensationell. Dabei erkennt der Leser beim zweiten Durcharbeiten der entsprechenden Kapitel den pädagogischen Wert der Arbeiten von *Carathéodory*, die von *Münster* wesentlich leichter lesbar wiedergegeben werden als sie es im Original sind. Es wird gezeigt, daß das ursprüngliche Prinzip von *Carathéodory* (in beliebiger Nähe eines jeden Zustandes eines Systems gibt es Nachbarzustände, die von ihm aus auf adiabatischem Wege nicht erreichbar sind) erst nach Hinzunahme eines weiteren (Erfahrungs-)Satzes dem 2. Hauptsatz äquivalent wird.

Nach den allgemeinen Gleichgewichts- und Stabilitäts-Bedingungen werden die üblichen Anwendungen der Thermo-

dynamik auf Phasengleichgewichte, chemische Gleichgewichte, kritische Phasen, elektrochemische Gleichgewichte, Materie im Gravitations- sowie im Zentrifugalfeld beschrieben. Im Kapitel über die chemischen Gleichgewichte verdient der Paragraph über den Nernstschen Wärmesatz hervorgehoben zu werden. *Münster* hat sich in diesem Abschnitt nicht nur mit den verschiedenen Formulierungen dieses Satzes kritisch auseinandersetzt, sondern hat auch den üblichen Rückgriff auf statistische Überlegungen konsequent vermieden.

Die Schwächen des Buches liegen dicht neben seinen Vorteilen. So scheut der Autor bei der klassischen Formulierung der Hauptsätze die durchaus mögliche klassische Einführung von Wärme und Temperatur und bringt sie erst später im Abschnitt über die Carathéodorysche Axiomatik. Das gilt auch für die saubere Definition der Begriffe „adiabatisch“ und „quasi-statisch“. Die Tendenz, physikalische Zusammenhänge mathematisch zu verschlüsseln, beeinträchtigt die Lesbarkeit insbesondere für den Anfänger, dem der Überblick fehlt, erheblich. Daran sind auch unübliche Schreibweisen (rot  $\vec{R} = \text{grad} \times \vec{R}$ ) nicht unschuldig. Der Kenner wird das Buch gern als Hilfe für die Darstellung der Axiomatik der Thermodynamik zu Rate ziehen.

Kl. Schäfer [NB 850]

**Chemie der Heterocyclen.** Von A. R. Katritzky und J. M. Lagowski. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1968. 1. Aufl., XII, 183 S., geb. DM 48.—.

Das vorliegende Buch ist als Lehrbuch der Chemie der Heterocyclen gedacht. Es ist in sieben Kapitel gegliedert. Nach einer Einführung (Kapitel 1) wird in den Kapiteln 2 und 3 die Chemie der sechsgliedrigen Heterocyclen behandelt. Die Kapitel 4 und 5 befassen sich mit den fünfgliedrigen Heterocyclen. Im 6. Kapitel werden die heterocyclischen Drei- und Vierringe erwähnt (5 Seiten), und das 7. Kapitel ist den physikalischen Eigenschaften heterocyclischer Verbindungen gewidmet (7 Seiten!).

Die Kapitel sind unterteilt in einen allgemeinen Teil (Nomenklatur, Vorkommen, wichtige Einzelverbindungen, schematisches Syntheseprinzip) und einen speziellen Teil (Synthesen, Reaktivität, Umsetzungen). Die Ausführung ist sorgfältig; Druckfehler und sachliche Fehler sind selten. Der umfangreiche Stoff ist klar und übersichtlich angeordnet, vor allem auch durch die zahlreichen, durch fortlaufende Numerierung leicht aufzufindbaren Formeln. Unübersichtlich sind dagegen Hinweise auf andere Stellen des Buches. Statt 2.II.C.2.c.2. hätte man besser S. 25 angeben sollen.

Die Autoren wollten einen geschlossenen logischen Überblick über die Chemie der Heterocyclen geben. Dieses Ziel ist erreicht worden. Wer aber wird das Buch benutzen? Der Student wird abgeschreckt durch die hohe Zahl für ihn nicht unbedingt wichtiger Einzelfakten. Dagegen ist der Reaktionsweg meist zu knapp beschrieben (s. etwa Azulensynthese auf S. 46). Auch fehlen oft — selbst bei wichtigen Synthesen — Angaben über die Reaktionsbedingungen. Der auf dem Gebiet der Heterocyclen arbeitende Chemiker wird die für ihn wichtigen Hinweise auf die Originalliteratur vermissen. Aus diesen Gründen kann das vorliegende Buch nur bedingt empfohlen werden.

H. Ahlbrecht [NB 852]

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) 45075; **Fernschreiber:** 461855 kemia d.

© Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1970. 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.