

haben nun gezeigt, daß es sich beim roten Hauptfarbstoff aus *R. sardonia* um ein neuartiges Derivat eines dimeren Pteridin-ribosides handelt [4]. Wir vermuten, daß auch die orangeroten

[*] Prof. Dr. C. H. Eugster
Organisch-chemisches Institut der Universität
CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76 (Schweiz)

[1] C. H. Eugster, R. Buchecker, Ch. Tscharner, G. Uhde u.
G. Ohloff, Helv. chim. Acta 52, 1729 (1969).

Farbstoffe des Fliegenpilzes (*Amanita muscaria*) Pteridin-derivate sind.

[GDCh-Ortsverband Berlin, am 12. Januar 1970 und
Konstanz, am 22. Januar 1970] [VB 229]

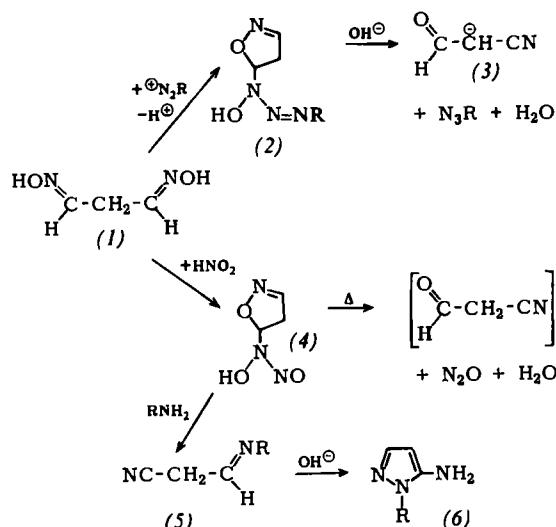
[2] R. Buchecker u. C. H. Eugster, unveröffentlicht.

[3] D. Arigoni, C. H. Eugster et al., unveröffentlicht.

[4] C. H. Eugster, Frauenfelder u. H. Koch, Helv. chim. Acta 53, 131 (1970).

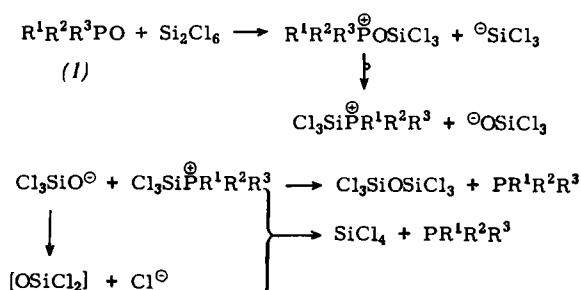
RUNDSCHEAUS

Cyanacetaldehydderivate und Folgeprodukte, z. B. 5-Aminopyrazole, stellten H.-J. Sturm und H. Armbrust dar. Dialkylaminoacroleine reagieren mit Hydroxylamin zu Malonaldehyd-dioxim (1), das in mehreren isomeren Formen vorliegen kann und sich mit Aryldiazoniumsalzen bzw. HNO_2 zum farblosen Kupplungsprodukt (2) bzw. zu (4) umsetzt. (2)



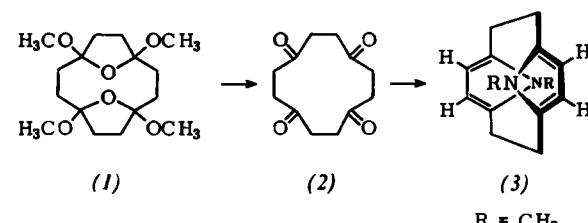
zerfällt in wässrigen Basen bei Raumtemperatur exotherm in Arylazid und Cyanacetaldehyd (3). Aus (4) und Aminen erhält man die Derivate (5). Die Hydrazone und Thiosemicarbazone unter ihnen lassen sich in guten Ausbeuten zu 5-Aminopyrazolen (6) cyclisieren. / Liebigs Ann. Chem. 729, 139 (1969) / —Kr. [Rd 153]

Über Hexachlordisilan als Reduktionsmittel berichten K. Naumann, G. Zon und K. Mislow. Optisch aktive acyclische Phosphinoxide (1) ließen sich mit hoher Stereospezifität unter Inversion in die Phosphine überführen. Hexachlordisilan reduziert ebenfalls Aminoxide zu Aminen und Sulfoxide zu Sulfiden. Für die Reduktion von (1) schlagen die Autoren folgenden Reaktionsverlauf vor:



Die Reduktion ist in siedendem Benzol in etwa 5 min beendet; wenn das Reaktionsgemisch aber nicht sofort getrennt wird, nimmt die optische Reinheit der Produkte ab. / J. Amer. chem. Soc. 91, 7012 (1969) / —Kr. [Rd 148]

N,N-Dimethyl[2.2](2,5)pyrrolophan (3) stellten H. H. Wasserman und D. T. Bailey aus der Tetramethoxyverbindung (1) her, die aus [2.2](2,5)Furanophan zu erhalten ist. (1) läßt sich mit verd. Salzsäure bei Raumtemperatur leicht in das Tetraon (2) überführen ($\text{Fp} = 129\text{--}130^\circ\text{C}$, 95% Ausbeute). Eine Lösung von (2) in Eisessig wird bei 80°C mit



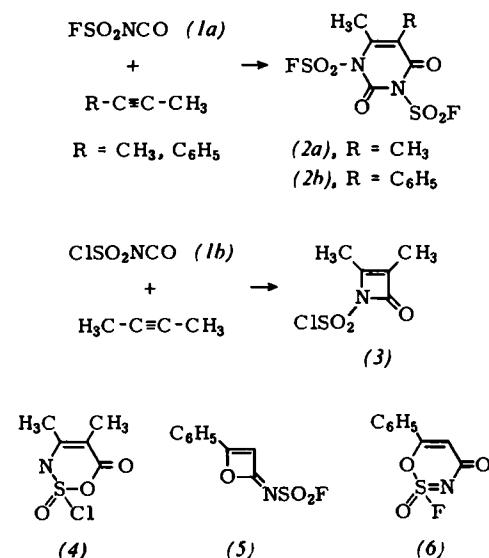
wasserfreiem Methylamin behandelt, mit Ammoniak auf $\text{pH} = 10$ gebracht und mit Chloroform extrahiert. Das Pyrrolophan (3) kann chromatographisch gereinigt werden ($\text{Fp} = 144\text{--}145^\circ\text{C}$, Ausbeute 42%). Im NMR-Spektrum von (3) treten die β -Protonen des Pyrrolring an ihren normalen Positionen auf ($\tau \approx 3.90$). Daraus wird auf die angegebene anti-Konfiguration von (3) geschlossen. / Chem. Commun. 1970, 107 / —Kr. [Rd 158]

Eine Aciditätsskala für OH-Gruppen in Oberflächen stellten M. L. Hair und W. Hertl auf. Bekanntlich hängt die Frequenzverschiebung von OH-Banden im IR-Spektrum mit der Acidität der OH-Verbindung und der Basizität des Lösungsmittels zusammen. Beim Vergleich der Verschiebungen der OH-Frequenzen von Methanol, Phenol und Trichlorphenol in Lösungen und der Verschiebungen der OH-Frequenzen von Oberflächen-OH-Gruppen bei Adsorption der gleichen Lösungsmittel kann man die pK_a -Werte der Oberflächen-OH-Gruppen mit den bekannten der Alkohole und Phenole in Beziehung setzen. Es wurden folgende pK_a -Werte gefunden:

Mg—OH	15.5 ± 0.4
B—OH	8.8 ± 0.6
Si—OH	7.1 ± 0.5
P—OH	-0.4

Kieselgel und ein $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ -Crackkatalysator ergaben den gleichen Wert, der auch gut mit einem früher durch Titration erhaltenen (≈ 7.0) übereinstimmt. Die pK_a -Werte liegen niedriger als die der entsprechenden „molekularen“ Säuren in ihrer 1. Dissoziationsstufe, ohne daß eine Beziehung zwischen beiden erkennbar wäre. / J. physic. Chemistry 74, 91 (1970) / —Hz. [Rd 163]

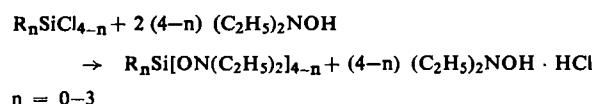
Über Cycloadditionen von Halogensulfonylisocyanaten an Alkine berichten K. Claß und H. Jensen sowie K.-D. Kampe. Während sich Fluorsulfonylisocyanat (*1a*) und 2-Butin im Molverhältnis 2 : 1 bei Raumtemperatur in Chlorkohlenwasserstoffen zu Dimethyluracil-bis(sulfonylfluorid) (*2a*) vereinigen ($F_p = 108.5^\circ\text{C}$, 83 % Ausbeute), liefert Chlorsulfonylisocyanat (*1b*) mit 2-Butin in 50-proz. Ausbeute ein Produkt vom $F_p = 57^\circ\text{C}$, dem die Struktur eines Azetinon-Derivats (*3*) zukommt (die valenzisomere Form (*4*) läßt sich



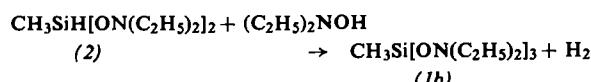
aber nicht völlig ausschließen). Phenylacetylen reagiert unterhalb 35°C mit (*1a*) im Molverhältnis 1 : 1 zum Oxet-Derivat (*5*) [oder dem valenzisomeren Oxathiazinon-Derivat (*6*)], $F_p = 100^\circ\text{C}$, Ausbeute 36 %. Mit Methyl-phenyl-acetylen entsteht dagegen das Uracil-Derivat (*2b*), Zers-P. = 145 bis 149°C . Die Umsetzung mit (*1b*) ergab keine kristallinen Produkte. / Tetrahedron Letters 1970, 119, 123 / –Kr.

[Rd 157]

N,N-Diäthylamino-oxysilane synthetisierten K. C. Pande und R. E. Ridenour aus Chlorsilanen und überschüssigem N,N-Diäthylhydroxylamin in einem inerten Lösungsmittel:

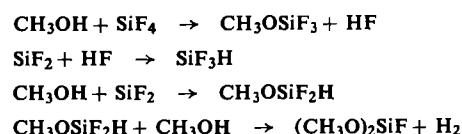


Beispiele: (*1a*), $n = 0$, $\text{R} = \text{CH}_3$, $K_p = 95^\circ\text{C}/0.05 \text{ Torr}$, 40 % Ausbeute; (*1d*), $n = 3$, $\text{R} = \text{CH}_3$, $K_p = 44^\circ\text{C}/23 \text{ Torr}$, 80 %. Analog wurde z.B. $\text{CH}_3\text{SiH}[\text{ON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ (*2*) ($K_p = 36^\circ\text{C}/0.2 \text{ Torr}$, 45 % Ausbeute) erhalten. Die Amino-oxy-silane lassen sich hydrolytisch zerlegen, (*1d*) z.B. zu Trimethylsilanol. (*2*) reagiert mit N,N-Diäthylhydroxylamin zu (*1b*):



Auf diesem Wege ist auch das Tetrakis(diäthylamino-oxy)-tetramethyl-cyclotetrasiloxan zugänglich. / Chem. and Ind. 1970, 56 / –Kr. [Rd 155]

Die Reaktion von Siliciumfluoriden mit Methanol untersuchten J. L. Margrave, K. G. Sharp und P. W. Wilson. Sie mischten gasförmiges SiF_2 , SiF_4 und Methanol und kondensierten die Mischung bei -196°C . Beim Erwärmen auf Raumtemperatur entstanden als Hauptprodukte SiF_3H und CH_3OSiF_3 , daneben $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SiF}_2$:



Eine Bildung des Nebenproduktes durch Umsetzung von Methanol mit CH_3OSiF_3 konnte ausgeschlossen werden. An den beschriebenen Reaktionen sind offenbar keine Diradikale beteiligt, denn Produkte vom Typ $\text{CH}_3\text{O}(\text{SiF}_2)_n\text{OCH}_3$ ließen sich nicht nachweisen. Die beiden neuen Methoxysilane wurden u.a. IR-spektroskopisch identifiziert. / Inorg. nuclear Chem. Letters 5, 995 (1969) / –Kr. [Rd 156]

Das gelbe Addukt (Thioharnstoff)₂ · J₂, erstmals 1912 beschrieben, wurde über eine Röntgenstrukturanalyse von H. Hope und G. Hung-Yin Lin als Salz $[(\text{H}_2\text{N})_2\text{CS}]_2\text{J}^+\text{J}^-$ (*1*) erkannt. (*1*) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit $a = 22.27 \pm 0.02$, $b = 5.290 \pm 0.005$, $c = 9.808 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $\beta = 115.31 \pm 0.03^\circ$ und $Z = 4$. Das J¹-Atom befindet sich im Symmetriezentrum des Kations ($\text{SJS} 180.0^\circ$); die Abstände betragen JS 2.629, SC 1.723, CN 1.298 und 1.318 Å; $\text{SJC} 106.2^\circ$. Das Ion ist nicht völlig planar, sondern die $\text{C}(\text{NH}_2)_2$ -Gruppen sind um 17° um die CS-Bindung aus der CSJS-Ebene herausgedreht. / Chem. Commun. 1970, 169 / –HB [Rd 161]

LITERATUR

Meßgrößenverarbeitung. Eine Einführung in die elektrische Meßgrößenerfassung und -verarbeitung nichtelektrischer Größen. Von E.-G. Woschni. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1969. 1. Aufl., XII, 156 S., 105 Abb., 1 Tab., GL DM 24.–.

Das Buch behandelt im wesentlichen zwei Themen: 1. die elektrische Messung nichtelektrischer Größen einschließlich der Behandlung der hauptsächlichen Meßgrößenaufnehmer, 2. die Weiterverarbeitung und Ausgabe der erzeugten analogen elektrischen Meßgrößen.

Der Wert des Buches liegt hauptsächlich im ersten Teil. Hier wird nicht nur auf die Vor- und Nachteile elektrischer Messungen eingegangen, sondern es werden die Meßprinzipien einer Reihe von Meßwertgebern in knapper, aber präziser Weise erklärt und ebenso mathematisch so weit behandelt, daß die Grenzbedingungen für die Messungen deutlich werden.

Besonders vorteilhaft sind die zahlreichen Hinweise auf die dynamischen Eigenschaften, da hier bei praktischen Messungen immer wieder Fehler gemacht werden.

Zu begrüßen ist auch die anschließende Darstellung der Weiterverarbeitung analoger Meßwerte. Recht nützlich ist z.B. die übersichtliche Zusammenstellung der Arten von Brücken und ihrer Abgleichskriterien.

Im letzten Drittel des Buches wird jedoch der Bogen der Darstellung zu weit gespannt. Die Folge ist, daß einzelne Kapitel (z.B. Spektralanalyse, Korrelationsrechner) nicht viel mehr aussagen als die Überschriften bereits enthalten. Die notwendige Ergänzung wäre dann wenigstens eine sehr viel ausführlichere Bibliographie als die hier angegebene.

Das Kapitel über Durchführung von Rechenoperationen wäre in diesem Buch besser weggelassen worden, da es zu