

haben nun gezeigt, daß es sich beim roten Hauptfarbstoff aus *R. sardonia* um ein neuartiges Derivat eines dimeren Pteridinribosides handelt<sup>[4]</sup>. 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. Tschärner, 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]

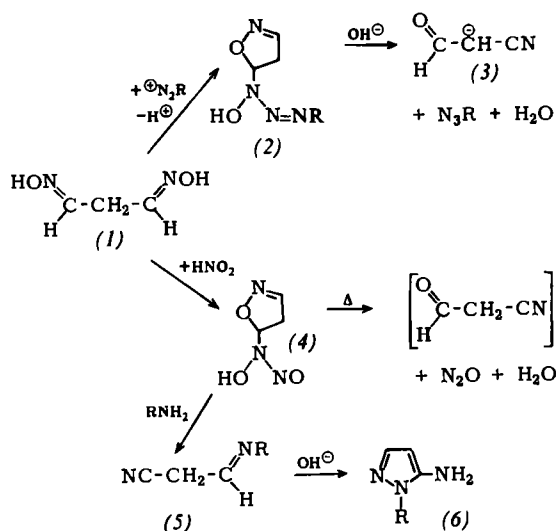
[2] R. Buchecker u. C. H. Eugster, unveröffentlicht.

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

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

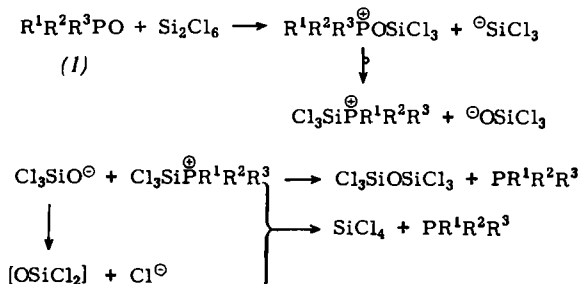
## RUNDSCHAU

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<sub>2</sub> zum farblosen Kupplungsprodukt (2) bzw. zu (4) umsetzt. (2)



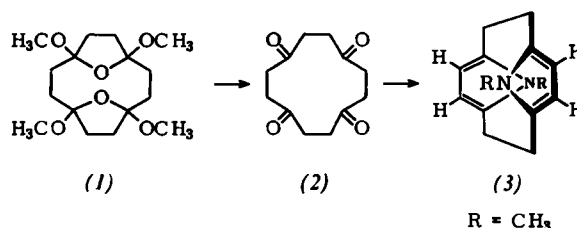
zerfällt in wäßrigen Basen bei Raumtemperatur exotherm in Arylazid und Cyanacetaldehyd (3). Aus (4) und Aminen erhält man die Derivate (5). Die Hydrazone und Thiosemicarbazone unter ihnen lassen sich in guten Ausbeuten zu 5-Aminopyrazolen (6) cyclisieren. / *Liebigs Ann. Chem.* 729, 139 (1969) / —Kr. [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 (Fp = 129–130 °C, 95% Ausbeute). Eine Lösung von (2) in Eisessig wird bei 80 °C mit



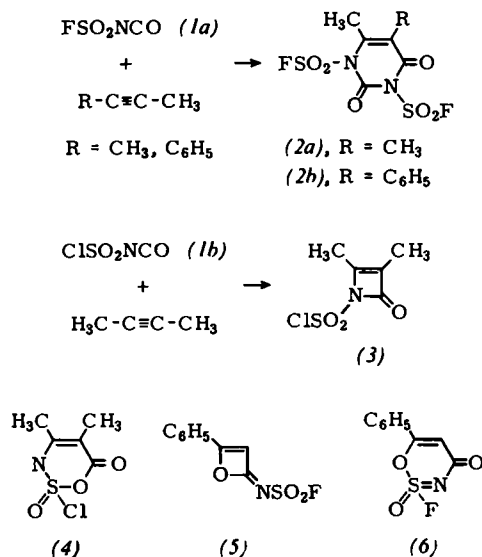
wasserfreiem Methylamin behandelt, mit Ammoniak auf pH = 10 gebracht und mit Chloroform extrahiert. Das Pyrrolophan (3) kann chromatographisch gereinigt werden (Fp = 144–145 °C, Ausbeute 42%). Im NMR-Spektrum von (3) treten die β-Protonen des Pyrrolring an ihren normalen Positionen auf (τ ≈ 3.90). Daraus 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<sub>a</sub>-Werte der Oberflächen-OH-Gruppen mit den bekannten der Alkohole und Phenole in Beziehung setzen. Es wurden folgende pK<sub>a</sub>-Werte gefunden:

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

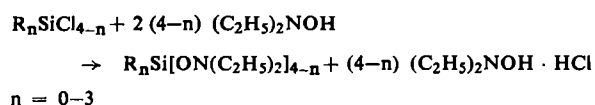
Kieselgel und ein SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Crackkatalysator ergaben den gleichen Wert, der auch gut mit einem früher durch Titration erhaltenen (≈ 7.0) übereinstimmt. Die pK<sub>a</sub>-Werte liegen niedriger als die der entsprechenden „molekularen“ Säuren in ihrer 1. Dissoziationsstufe, ohne daß eine Beziehung zwischen beiden erkennbar wäre. / *J. phys. Chemistry* 74, 91 (1970) / —Hz. [Rd 163]

Über Cycloadditionen von Halogensulfonylisocyanaten an Alkine berichten K. Clauß 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 (Fp = 108.5°C, 83% Ausbeute), liefert Chlorsulfonylisocyanat (1b) mit 2-Butin in 50-proz. Ausbeute ein Produkt vom Fp = 57°C, dem die Struktur eines Azetinin-Derivats (3) zukommt (die valenzisomere Form (4) läßt sich

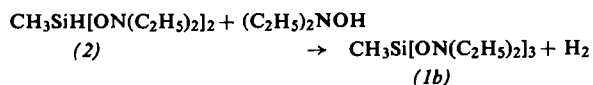


aber nicht völlig ausschließen). Phenylacetylen reagiert unterhalb 35°C mit (1a) im Molverhältnis 1 : 1 zum Oxet-Derivat (5) [oder dem valenzisomeren Oxathiazinon-Derivat (6)], Fp = 100°C, Ausbeute 36%. Mit Methyl-phenyl-acetylen entsteht dagegen das Uracil-Derivat (2b), Zers.-P. = 145 bis 149°C. Die Umsetzung mit (1b) ergab keine kristallinen Produkte. / Tetrahedron Letters 1970, 119, 123 / -Kr. [Rd 157]

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

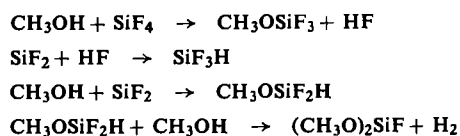


Beispiele: (1a), n = 0, R = CH<sub>3</sub>, Kp = 95°C/0.05 Torr, 40% Ausbeute; (1d), n = 3, R = CH<sub>3</sub>, Kp = 44°C/23 Torr, 80%. Analog wurde z.B. CH<sub>3</sub>SiH[ON(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (2) (Kp = 36°C/0.2 Torr, 45% Ausbeute) erhalten. Die Amino-oxy-silane lassen 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<sub>2</sub>, SiF<sub>4</sub> und Methanol und kondensierten die Mischung bei -196°C. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur entstanden als Hauptprodukte SiF<sub>3</sub>H und CH<sub>3</sub>OSiF<sub>3</sub>, daneben (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>SiF<sub>2</sub>:



Eine Bildung des Nebenproduktes durch Umsetzung von Methanol mit CH<sub>3</sub>OSiF<sub>3</sub> konnte ausgeschlossen werden. An den beschriebenen Reaktionen sind offenbar keine Diradikale beteiligt, denn Produkte vom Typ CH<sub>3</sub>O(SiF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OCH<sub>3</sub> 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)<sub>2</sub> · J<sub>2</sub>, erstmals 1912 beschrieben, wurde über eine Röntgenstrukturanalyse von H. Hope und G. Hung-Yin Lin als Salz [(H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>CS]<sub>2</sub>J<sup>+</sup>J<sup>-</sup> (1) erkannt. (1) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit a = 22.27 ± 0.02, b = 5.290 ± 0.005, c = 9.808 ± 0.005 Å, β = 115.31 ± 0.03° und Z = 4. Das J<sup>-</sup>-Atom befindet sich im Symmetriezentrum des Kations (ΣSJS 180.0°); die Abstände betragen JS 2.629, SC 1.723, CN 1.298 und 1.318 Å; ΣJSC 106.2°. Das Ion ist nicht völlig planar, sondern die C(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen sind um 17° um die CS-Bindung aus der CSJSC-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 hauptsächlichlichen 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 Abgleichkriterien.

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