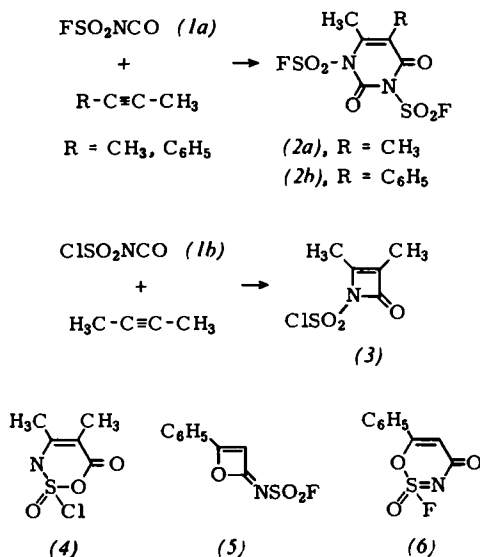
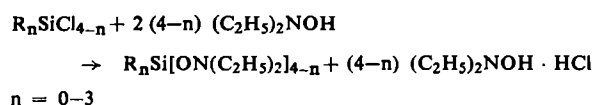


Über Cycloadditionen von Halogensulfonylisocyanaten an Alkine berichten K. Clauß und H. Jensen sowie K.-D. Kampe. Während sich Fluorsulfonylisocyanat (1a) und 2-Butin im Molverhältnis 2 : 1 bei Raumtemperatur in Chlorkohlenwasserstoffen zu Dimethyluracil-bis(sulfonylfluorid) (2a) vereinigen (Fp = 108.5°C, 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

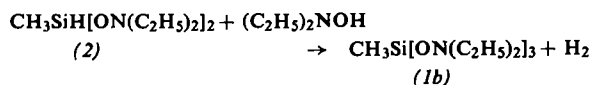


aber nicht völlig ausschließen). Phenylacetylen reagiert unterhalb 35°C mit (1a) im Molverhältnis 1 : 1 zum Oxet-Derivat (5) [oder dem valenzisomeren Oxathiazinon-Derivat (6)], Fp = 100°C, Ausbeute 36%. Mit Methyl-phenyl-acetylen entsteht dagegen das Uracil-Derivat (2b), Zers.-P. = 145 bis 149°C. Die 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:

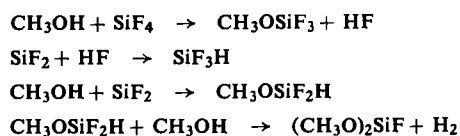


Beispiele: (1a), n = 0, R = CH₃, Kp = 95°C/0.05 Torr, 40% Ausbeute; (1d), n = 3, R = CH₃, Kp = 44°C/23 Torr, 80%. Analog wurde z.B. CH₃SiH[ON(C₂H₅)₂]₂ (2) (Kp = 36°C/0.2 Torr, 45% Ausbeute) erhalten. Die Amino-oxy-silane lassen sich hydrolytisch zerlegen, (1d) z.B. zu Trimethylsilanol. (2) reagiert mit 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 SiF₂, SiF₄ und Methanol und kondensierten die Mischung bei -196°C. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur entstanden als Hauptprodukte SiF₃H und CH₃OSiF₃, daneben (CH₃O)₂SiF₂:



Eine Bildung des Nebenproduktes durch Umsetzung von Methanol mit CH₃OSiF₃ konnte ausgeschlossen werden. An den beschriebenen Reaktionen sind offenbar keine Diradikale beteiligt, denn Produkte vom Typ CH₃O(SiF₂)_nOCH₃ 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 [(H₂N)₂CS]₂J⁺J⁻ (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⁻-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(NH₂)₂-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

knapp ist, um ausreichende Erklärungen (z. B. des Digitalrechners) zu geben, und da es andererseits auch nicht in direkter Verbindung zum Hauptthema steht.

Gerhard Quietzsch [NB 854]

Synthetic Procedures in Nucleic Acid Chemistry. Vol. 1: Preparations of Purines, Pyrimidines, Nucleosides, and Nucleotides. Herausgeg. von W. W. Zorbach und R. St. Tipson. Interscience Publishers, John Wiley & Sons Ltd., London-New York 1968. 1. Aufl., V, 570 S., zahlr. Abb., geb. ca. DM 75.—.

Es kann kein Zweifel darüber bestehen, daß der nunmehr vorliegende erste Band der Reihe „Synthetic Procedures in Nucleic Acid Chemistry“ ein notwendiges und sehr nützliches Buch ist. Die Chemie der Nucleinsäuren und der Nucleinsäure-Komponenten, eines der faszinierenden Kapitel der Naturstoff-Chemie, schlägt immer mehr organische Chemiker und Biochemiker in ihren Bann, und es ist ein großer Vorteil, wenn erste Schritte auf diesem Gebiet durch eine Sammlung typischer synthetischer Methoden sowie erprobter Darstellungen wichtiger Ausgangsverbindungen erleichtert werden. Daher sollte dieses Buch in keiner Bibliothek fehlen.

Einigen Ansprüchen, die von den Herausgebern im Vorwort des Buches erhoben worden sind, muß jedoch widersprochen werden. In der Beschreibung synthetischer Techniken, analytischer Methoden sowie der Darstellung wichtiger Verbindungen ist das Buch, entgegen der Meinung der Herausgeber, nicht auf dem neuesten Stand, ja, kann es gar nicht sein, da die Literatur ab einschließlich 1967 nicht oder nur unvollständig berücksichtigt werden konnte. Ein Beispiel stehe für viele: die Phosphorylierung von Nucleosiden und Nucleosid-Analogen, eine sehr wichtige Reaktion, ist nur durch die 2 Cyanäthylphosphat-Methode vertreten. Mittlerweile sind elegantere und effektivere Phosphorylierungs-Methoden beschrieben worden. Man darf vermuten, daß die Herausgeber beabsichtigen, dem Leser anhand repräsentativer Synthese-Beispiele das Zurechtfinden in der sehr umfangreichen Literatur der Nucleosid- und Nucleotidchemie zu erleichtern. Leider sind einige Autoren so sparsam im Gebrauch von Literaturzitaten gewesen, daß diese Chance vertan wurde. Vielleicht lassen sich diese Hinweise bei den folgenden Bänden dieser Serie berücksichtigen. Karl-Heinz Scheit [NB 860]

Oxidation: Techniques and Applications in Organic Synthesis, Vol. 1. Herausgeg. von R. L. Augustine. Marcel Dekker, Inc., New York-London 1969. 1. Aufl., X, 368 S., zahlr. Abb., \$ 18.75.

Der Besprechung sei die Inhaltsangabe vorausgestellt: Kapitel 1: Kohlenwasserstoffoxidation mit Übergangsmetallverbindungen (D. G. Lee); Kapitel 2: Oxidation sauerstoff- und stickstoffhaltiger funktioneller Gruppen mit Übergangsmetallverbindungen (D. G. Lee); Kapitel 3: Oxidationen mit Selendioxyd (E. N. Trachtenberg); Kapitel 4: Glykolspaltung und verwandte Oxidationen (A. S. Perlin); Kapitel 5: Oxi-

dationen mit Persäuren und Peroxiden (S. N. Lewis); Kapitel 6: Ozonisierung (J. S. Belew).

Dies ist das vierte Buch über Oxidationen, das der Rezensent in fünf Jahren zu besprechen hat^[1]. Außerdem erschien in diesem Zeitraum der erste Band von K. Wibergs „Oxidations in Organic Chemistry“^[2], so daß die Frage nach der Notwendigkeit oder Zweckmäßigkeit des vorliegenden fünften Werkes über den gleichen Gegenstand berechtigt ist.

Diese Frage kann grundsätzlich bejaht werden. Während die genannten Bücher zum größten Teil die mechanistische Seite von Oxidationsreaktionen behandelten, stehen hier die methodischen Fragen im Vordergrund. Beispiele bewährter Arbeitsvorschriften werden daher durch Fettdruck hervorgehoben. Darstellung, Reinigung und analytische Bestimmung der Oxidantien werden z. T. ausführlich beschrieben, ebenso die Wirkungsweise auf die Substrate und die mehr oder weniger große Selektivität der Reaktionen. Mechanismen werden nur insoweit gebracht, als sie zum Verständnis der Wirkungsweise dienen.

Man könnte somit dem Herausgeber die Absicht unterstellen, eine Art Houben-Weyl-Band über Oxidationen zu schaffen. Für eine solche Absicht ist aber die Gliederung wenig geeignet, denn sie wählt als Einteilungsprinzip die Oxidationsmittel und (mit der einzigen Ausnahme der Glykolspaltung) nicht die auszuführende Reaktion. Will man also etwa einen ungesättigten Alkohol zum ungesättigten Aldehyd oxidieren, so muß man — wenn man das geeignete Oxidationsmittel nicht schon kennt — in mehreren Kapiteln danach suchen, wobei einem das Abwägen der Möglichkeiten und das Auswählen der besten nicht abgenommen wird.

Sieht man von dieser prinzipiellen Fehlplanung ab, so bieten die sechs Kapitel eine Fülle von wertvollen Informationen. Die Literatur ist zum Teil bis 1968 berücksichtigt. Da alle Autoren über die von ihnen abgehandelten Reaktionen praktisch gearbeitet haben, beruht die Auswahl des Stoffes und der Beispiele weitgehend auf eigener Erfahrung. In vielen Fällen werden wertvolle und nicht allgemein bekannte „Tips“ für die Verwendung (z. B. in den Kapiteln 3 und 5) oder für die Darstellung (z. B. in Kapitel 6) von Oxidationsmitteln gegeben. Daß jemand mit andersartiger Erfahrung (z. B. der Rezensent) manchmal andere Beispiele gebracht oder weitere „Tips“ gegeben hätte, tut dem Verdienst der Autoren keinen Abbruch.

Neben einigen leicht erkennbaren Druckfehlern, auch in den Formeln, finden sich einige wenige sachliche Fehler. So ist die Angabe auf Seite 11, daß die mit OsO₄ erhaltenen Osmiumsäureester bei der Reduktion metallisches Osmium (statt Os^{IV} oder Os^{II}) ergeben, ebenso falsch wie die Behauptung, daß sie durch alkalische Mannitlösung reduziert würden (es findet eine Umesterung statt).

Alles in allem handelt es sich um ein wertvolles Buch, vor allem für synthetisch arbeitende Chemiker. Es kann ohne Bedenken zur Anschaffung empfohlen werden.

Rudolf Criegee [NB 864]

[1] Vgl. Angew. Chem. 77, 356 (1965); 78, 616 (1966).

[2] Vgl. Angew. Chem. 80, 164 (1968).

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.