

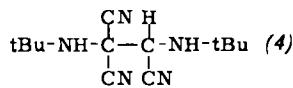
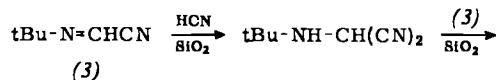
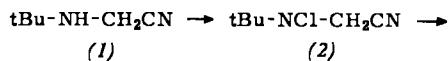
**Oberflächenspannung und Kompressibilität von Flüssigkeiten** in der Nähe des Tripelpunktes konnten P. A. Egelstaff und B. Widom in eine einfache Beziehung bringen. Bei der Untersuchung von 30 Flüssigkeiten (z. B. K, Ag, NaBr, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Chlorbenzol) stellte sich heraus, daß zwar sowohl Oberflächenspannung als auch Kompressibilität sich um Faktoren bis zu 150 ändern, das Produkt aus beiden jedoch nur innerhalb eines Faktors 3; sein Wert beträgt stets einige Zehntel Ångström. Anhand statistischer Modellvorstellungen wird gezeigt, daß dieses Produkt bis auf einen Zahlenfaktor der „Dicke der Oberflächenschicht“ der Flüssigkeit entspricht, d. h. der Tiefe unter der Oberfläche, in der die intensiven Eigenschaften nicht mehr von denen im Innern verschieden sind. Offenbar hängt diese Länge nur wenig von der Art der Kräfte zwischen den Molekülen der Flüssigkeit ab. / J. Chem. Phys. 53, 2667 (1970) / -Hz.

[Rd 259]

**Über die Dipolmomente der zweiatomigen IV/VI-Moleküle** (z. B. CO, GeSe) berichten J. Hoeft, F. J. Lovas, E. Tiemann und T. Töring zusammenfassend. Die Dipolmomente wurden meistens durch Messung des Stark-Effekts an Rotationsübergängen im Mikrowellenspektrum ermittelt. Trägt man die Dipolmomente gegen die Kernabstände auf, so liegen die Werte von Molekülen mit je einem gemeinsamen Atom auf Geraden; dies erlaubt die Vorraussetzung von Kernabstand und Dipolmoment noch nicht untersuchter Moleküle, z. B. von SiTe. Dieser einfache Zusammenhang von Dipolmoment und Kernabstand in dieser Gruppe steht in deutlichem Gegensatz zu den Verhältnissen bei den Alkalimetallhalogeniden. Für SnS wird auch das Dipolmoment für die ersten vier angeregten Schwingungszustände mitgeteilt. / J. Chem. Phys. 53, 2736 (1970) / -Hz.

[Rd 260]

**N-tert.-Butyliminoacetonitril** (3), den ersten Vertreter einer neuen Verbindungsgruppe, der Iminoacetonitrile RN=CHCN, synthetisierten J. H. Boyer und H. Dabek. N-tert.-Butyliminoacetonitril (1) geht mit tert.-Butylhypochlorit in N-Chlor-N-tert.-butyliminoacetonitril (2) über, dessen Entchlorierung durch Triäthylamin die Verbindung (3) mit 46 % Ausbeute lie-

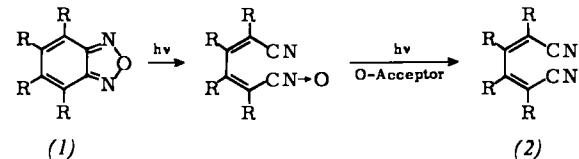


fert (K<sub>p</sub> = 28–29 °C/3 Torr). Die katalytische Reduktion von (3) mit W-2-Raney-Nickel gibt N-tert.-Butyläthylendiamin. An einer Silicagelsäule läßt sich (3) teilweise in 1,2-Di-tert.-butylimino-1,1,2-tricyanäthan (4) umwandeln, das wahrscheinlich aus HCN und zwei Molekülen (3) entsteht. / Chem. Commun. 1970, 1204 / -Ma.

[Rd 262]

**1,2-Dinitrile aus Furazanen** erhielten T. Mukai und M. Nitta durch UV-Bestrahlung in Gegenwart eines Reduktionsmittels (Triäthylphosphit). Hierbei wird die intermedial gebildete Nitroxidgruppierung zur Nitrilgruppe reduziert. Benzofurazan

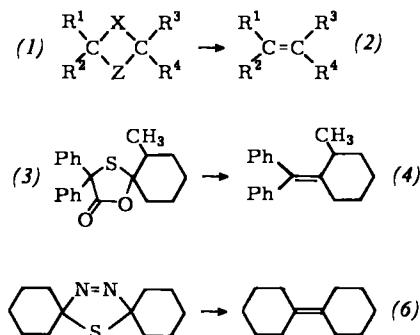
(1), R = H, gab cis,cis-1,4-Dicyan-1,3-butadien (2), R = H (80 % Ausbeute), daneben das cis, trans- und das trans,trans-Isomere (2 bzw. 3.5 %). Naphthofurazan lieferte cis- und trans-



o-Cyancinnamonitril in 45 bzw. 35 % Ausbeute. Phenanthrofuran ging in 2,2'-Dicyanbiphenyl über. Die Photospaltung verläuft möglicherweise über den Singulettzustand der Furazane. / Chem. Commun. 1970, 1192 / -Ma.

[Rd 263]

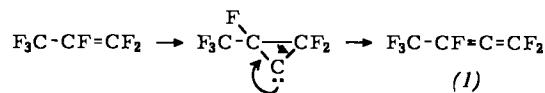
**Ein neues Prinzip der Olefinsynthese** durch doppelte Eliminierung entwickelten D. H. R. Barton und B. J. Willis: (1) → (2), wobei R<sup>1</sup> usw. Alkyl, Aralkyl, Aryl usw. sind, und X und Z leicht eliminierbare Reste bedeuten. Die CC-Doppelbindung entsteht



intramolekular. Die Methode eignet sich zur Synthese sterisch stark gehinderter Olefine. So geht z. B. das durch Kondensation von Thiobenzilsäure, Ph<sub>2</sub>C(SH)COOH, mit 2-Methylcyclohexanon unter Säurekatalyse erhaltene 1,3-Oxathiolan-5-on (3) in 81 % Ausbeute beim Erhitzen in Gegenwart von Tris(diäthylamino)phosphan in das Olefin (4) über. Ein weiteres Beispiel ist die Bildung von Bicyclohexyliden (6) durch Erhitzen von (5) in Gegenwart von Triphenylphosphan. Die Photolyse des Thiadiazols (5) liefert kein Olefin. / Chem. Commun. 1970, 1225, 1226 / -Ma.

[Rd 265]

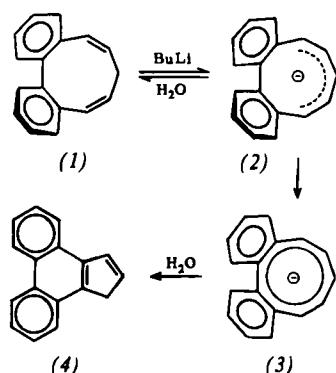
**Fluorierte Allene**, bisher nur durch mehrstufige Synthesen zugänglich, lassen sich nach M. J. McGlinchey, T. Reynoldson und F. G. A. Stone durch Reaktion von Kohlenstoff-Dampf (im Lichtbogen erzeugt) mit Verbindungen CF<sub>2</sub>=CFX (X = CF<sub>3</sub>, Cl, Br) herstellen. Beispielsweise gibt Perfluorpropen Perfluor-



1,2-butadien (1), K<sub>p</sub> = -5 °C, in 20 % Ausbeute, Chlortrifluoräthylen analog ClFC=CF<sub>2</sub>, K<sub>p</sub> = 12.6 °C, 10–15 %. Aus Bromtrifluoräthylen und C-Dampf erhält man nur ca. 5 % BrFC=CF<sub>2</sub>, daneben 1-Brom-2,3,3-trifluorocyclopropen. Die Allenbildung verläuft vermutlich über Cyclopropylcarben-Stufen. / Chem. Commun. 1970, 1264 / -Ma.

[Rd 264]

Über die Anionen des Dibenzo[*c,e*]cyclononens (1) berichten P. J. Garrat und K. A. Knapp. Eine Lösung von (1) in THF

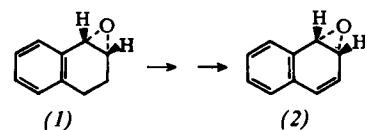


wird durch Behandlung mit *n*-Butyllithium in Hexan bei Raumtemperatur im Vakuum in eine tiefrote Lösung umgewandelt, deren NMR-Spektrum die Anwesenheit des nicht planaren, nichtaromatischen Anions (2) anzeigt. Mit Wasser bildet sich (1) zurück. Beim Stehen der Lösung geht (2) langsam in das ebene, aromatische Anion (3) über (NMR-spektroskopisch nachgewiesen), das sich mit Wasser zu (4) zersetzt. Unter der Annahme, daß die Umwandlung von (2) in (3) eine Reaktion erster Ordnung ist, beträgt  $\Delta F$  zwischen 30 und 52°C 8.9 kcal/mol und  $K$  (30°C)  $7.6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .  $\Delta F$  ist ein Maß für die untere Grenze der Delokalisierungsgenergie von (3). /Chem. Commun. 1970, 1215/-Kr.

[Rd 268]

Optisch aktives 1,2-Naphthalinoxid (2) synthetisierten D. R. Boyd, D. M. Jerina und J. W. Daly aus 1,2-Epoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (1), das in das 4-Bromderivat überführt wurde, aus dem sich schließlich HBr abspalten ließ. Aus (–)-(1) entstand (–)-(2) in etwa 10-proz. optischer Reinheit. (2), das in Methanol bei 50°C schnell zu Naphthol isomerisiert, ist bei

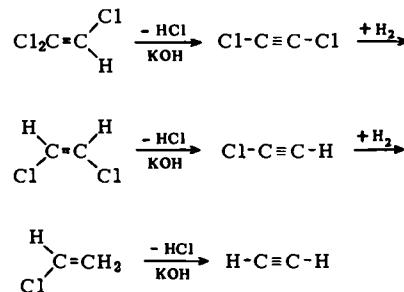
–80°C optisch und chemisch stabil; bei 20°C läßt es sich in  $\text{CHCl}_3$  24 und in  $\text{CH}_3\text{OH}$  8 Std. aufbewahren. Zusatz einer



Spur Essigsäure zur methanolischen Lösung von (2) führt innerhalb 1.5 Std. zum völligen Verlust der optischen Aktivität und zur Bildung von Naphthol. Die Zugabe von wenig methanolischer KOH bewirkt Racemisierung ohne Isomerisierung zu Naphthol. / J. Org. Chem. 35, 3170 (1970)/-Kr.

[Rd 266]

Eine sichere Synthese von Dichloracetylen beschreiben J. Siegel, R. A. Jones und L. Kurlansik; statt wie bisher in einem trockenen, mit NaOH gefüllten Verbrennungsrohr zu arbeiten, verwenden sie Äthylenglykol als Lösungsmittel. Außerdem ist



ständig Äther im Überschuß vorhanden, der bekanntlich die Autoxidation von Dichloracetylen verzögert. Die Formeln illustrieren die Bildung von  $\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$  und zeigen Möglichkeiten für die Entstehung der Nebenprodukte. Der gefundene Acetaldehyd könnte aus dem Äther oder dem Äthylenglykol stammen. /J. Org. Chem. 35, 3199 (1970)/-Kr.

[Rd 267]

## LITERATUR

**Catalysis by Nonmetals. Rules for Catalyst Selection.** Von O. V. Krylov. Aus der Reihe Physical Chemistry. A Series of Monographs. Academic Press, New York-London 1970. 1. Aufl., X, 283 S., \$ 14.00.

In dem nun in englischer Übersetzung erschienenen Buch des bekannten russischen Katalyseforschers werden die katalytischen Eigenschaften von Oxiden, Sulfiden, Feststoffen mit sauren oder basischen Oberflächengruppen sowie anderen einkomponentigen Nichtmetallen behandelt. Das Buch ist somit auf den ersten Blick als Gegenstück der verbreiteten, bereits 1962 im gleichen Verlag erschienenen Monographie von G. C. Bond, „Catalysis by Metals“, zu erkennen. Das Hauptanliegen des Krylovschen Werkes besteht darin, Regeln für die Auswahl von Katalysatoren für bestimmte Reaktionen, wie Oxidationen, Hydrierungen, Dehydrierungen, Hydratisierungen, Dehydratisierungen, Austausch- und Zerfallsreaktionen, Isomerisierungen, Spaltungen, Alkylierungen sowie Polymerisationen, aufzuziegen.

Das Buch ist in zwei Teile gegliedert, von denen der erste der Beschreibung der Korrelationen zwischen der katalytischen Aktivität der Feststoffe – die Selektivität bleibt außer Betracht – und deren physikalisch-chemischen Parametern, wie Leitungstyp, Ladungsträgerkonzentration, Dotierung, Breite des verbotenen Bandes, Elektronenaustrittsarbeit, Wertigkeit und Radius der Ionen, Elektronegativität der Atome, sauren oder basischen Oberflächengruppen, Dielektrizitätskonstante, Kristalltyp und Gitterkonstante, vorbehalten ist. In diesem Zusammenhang ist auch den theoretischen Vorstellungen über

die Reaktionsmechanismen gebührend Raum eingeräumt. Der zweite Teil enthält dann eine Zusammenstellung und Beschreibung der Reaktionen, für welche sich Katalysatoren nach den genannten Prinzipien auffinden ließen. In einem Anhang sind schließlich die wichtigsten physikalisch-chemischen Parameter einer großen Reihe von Feststoffen zusammengestellt. Das Literaturverzeichnis reicht im wesentlichen bis zum Jahre 1964.

10 Jan 1971

Ernst-Günther Schlosser [NB 918]

**Modern Reactions in Organic Synthesis.** Herausgeg. von C. J. Timmons. Van Nostrand-Reinhold Company, London 1970. 1. Aufl., VI, 311 S., zahlr. Formeln, geb. £ 5.10.

Der Titel des Buches verspricht zu viel. Der Herausgeber selbst stellt im Vorwort fest: „This book reviews, within chosen fields, some of the synthetic methods recently developed or applied that seem important in the views of the contributors.“

In sieben Kapiteln werden von acht Autoren folgende Gebiete besprochen: Reduktions- und Oxidationsmethoden, Verwendung freier Radikale für Synthesen, elektrochemische und photochemische Methoden, Synthese von Aromaten und Heterocyclen. Die Literatur wird von 1960 bis 1967/68 berücksichtigt. Man fragt sich, warum der Band erst jetzt erscheint, denn trotz großzügigen Gebrauchs von Formelbildern und sorgfältiger Herstellung sowie eines ausführlichen Sachregisters sollte die Fertigstellung nicht so viel Zeit beansprucht haben.