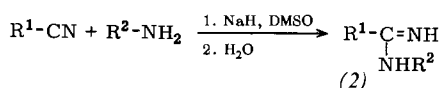
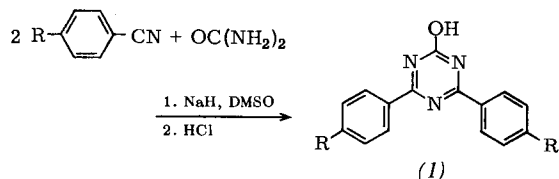


Eine einfache neue Synthese von 4,6-Diaryl-2-hydroxy-triazinen (1) und von Amidinen (2) gelingt nach B. Singh und J. C. Collins durch Addition der Anionen von Harnstoff bzw. Aminen an Arylnitrile in DMSO, wobei die Amidinbildung bei 0°C bis Raumtemperatur abläuft:



Beispiele: (1), R = H, Cl, CH₃, Ausbeute ca. 50%; (2), R¹ = Phenyl, R² = Phenyl, 86% Ausbeute; *p*-Anisyl, *o*-Tolyl, 89%; 3-Pyridyl, Phenyl, 80%; Phenyl, 5-Methyl-2-pyridyl, 88%; *o*-Chlorphenyl, Phenyl, 87%; *o*-Tolyl, Phenyl, 85%; 2,6-Dichlorphenyl, Phenyl, 50%. / Chem. Commun. 1971, 498 / -Ma.

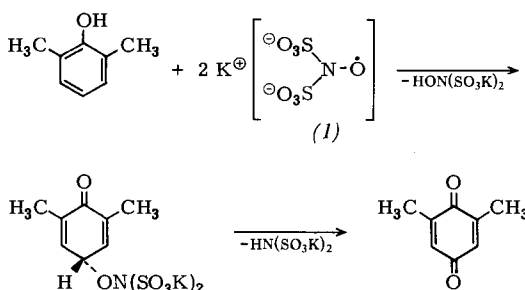
[Rd 377]

Über die direkte Fluorierung organischer Verbindungen in flüssiger Phase berichtet zusammenfassend, unter besonderer Berücksichtigung eigener Arbeiten, V. Grakauskas. Der Besprechung der Methodik folgen Beispiele für die Fluorierung von organischen Stickstoffverbindungen (Harnstoffe, Carbamate, Guanidinderivate, Amide), Alkalisalzen aliphatischer Nitroverbindungen, primären Nitroaminen und Carbonsäuren in wäßriger Lösung sowie aromatischen Kohlenwasserstoffen. [Direct Liquid Phase Fluorination Of Organic Compounds. Intra-Science Chem. Reports 5, 85—104 (1971); 94 Zitate, zahlreiche Formeln]

[Rd 387 -M]

Oxidationen mit Kaliumnitrosodisulfonat (Fremys Radikal)

(1) fassen H. Zimmer, D. C. Lankin und S. W. Horagan zusammen. (1) ist ein spezifisches Oxidans, das Phenole und sek. Amine in Chinone überführt. Bei komplizierter gebauten Molekülen wie Indol' und Carbazolderivaten treten neben Chinonbildung Dehydratisierung und Kupplungsreaktionen ein.



[Oxidations With Potassium Nitrosodisulfonate (Fremy's Radical). The Teuber Reaction. Chem. Rev. 71, 229—246 (1971); 84 Zitate, 11 Tabellen, zahlreiche Formelschemata]

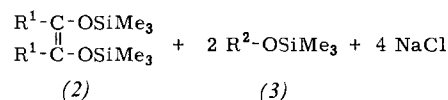
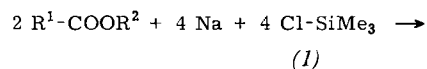
[Rd 386 -M]

Die Chemie optisch aktiver Schwefelverbindungen mit S als aktivem Zentrum behandelt A. Nudelman in einer Übersicht. Besprochen werden Sulfoxide (stereospezifische Synthese, Spaltung, Racemisierung, Spektraluntersuchungen, Reaktionen, Steroid- und Penicillinsulfoxide), Sulfinate, Sulfonium-Salze, Sulfonium-ylide und Oxosulfoniummethylide, komplexe Sulfonium-Salze, Sulfinamide, Sulfilimine, Sulfoximine, Sulfite, Thiosulfinate, Sulfinimidoate und Sulfinimidamide, Sulfonimidamide, [¹⁶O, ¹⁷O]-Sulfone und -Sulfonate sowie Sulfinsäuren. [The Chemistry of Optically Active Sulfur Compounds. Internat. J. Sulfur Chem. 6, 1—39 (1971); 234 Zitate, zahlreiche Formeln]

[Rd 396 -M]

Die Umsetzung von Carbonsäureestern mit Natrium in Gegenwart von Trimethylchlorsilan (1) in inerten Lösungsmitteln behandelt in einer Übersicht K. Rühlmann.

(1) fängt bei der Bouveault-Blanc-Kondensation alle basischen Reaktionsprodukte ab, so daß das Reaktionsgemisch neutral bleibt und basenkatalysierte Nebenreaktionen (β-Eliminierungen, Claisen- und Dieckmann-Kondensationen) ausgeschaltet werden. Die durch C—C-Verknüpfung entstehenden Bis(siloxy)alkene (2) lassen sich isolieren, durch Säurehydrolyse oder Alkoholyse in Acyloine umwandeln oder direkt zu weiteren Umsetzungen verwenden. Alkoxysilane wie (3) sind Begleitprodukte. Aus Dicarbonsäureestern erhält man statt (2) 1,2-Bis-



(siloxy)-1-cycloalkene. [Die Umsetzung von Carbonsäureestern mit Natrium in Gegenwart von Trimethylchlorsilan. Synthesis 1971, 236—253; 125 Zitate, 14 Tabellen, zahlreiche Formelschemata]

[Rd 395 -M]

Neue Synthesen organischer Schwefelverbindungen, die für industrielle Anwendung geeignet sind, behandelt F. Becke in einer Übersicht. Speziell wird die Reaktion von Schwefel mit halogenhaltigen, organischen Verbindungen betrachtet: Reaktionen mit Hexachlorcyclohexan, Mechanismus der „Schwefelreaktion“, Reaktionen mit aliphatischen Chloriden, mit Phosphor-Stickstoff-Verbindungen sowie mit Benzisothiazolen, außerdem die Bildung S-freier Heterocyclen. [New Syntheses of Organic Sulfur Compounds which are suitable for Industrial Purposes. Internat. J. Sulfur Chem. 6, 77—83 (1971); 19 Zitate, Formeln]

[Rd 389 -M]

Eigenschaften und Verwendung von Trifluoressigsäureanhydrid behandelt R. E. A. Dear in einer Übersicht. Besprochen werden physikalische und chemische Eigenschaften, wie Veresterung, Trifluoressigsäureacylierung, elektrophile Substitu-

tion aromatischer Verbindungen sowie Acylierung aliphatischer Verbindungen mit Trifluoracetanhydrid, ferner Umlagerungen durch Trifluoracetanhydrid und auch einige andere Reaktionen von Trifluor- und Chlordifluoracetanhydrid. Der Bericht schließt mit Vorsichtsmaßnahmen bei der Handhabung und Angaben zur Toxizität. [Trifluoroacetic Anhydride: Properties And Uses. Intra-Science Chem. Reports 5, 37—53 (1971), 118 Zitate, zahlreiche Formeln]

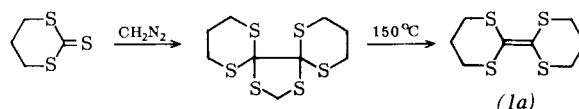
[Rd 388 –M]

Über die Stereochemie organischer Schwefelverbindungen referiert K. K. Andersen. Da das S-Atom bis zu sechs Liganden und zwölf Elektronen in der Valenzschale hat, bestehen zahlreiche Strukturmöglichkeiten. Beispiele für trikoordinierte S^{IV}-Verbindungen sind Sulfonium-Salze, Sulfoxide und Sulfilimine; Beispiele für tetrakoordinierte S^{VI}-Verbindungen sind Sulfone und Sulfoximine. [Stereochemistry of Organic Sulfur Compounds. Internat. J. Sulfur Chem. 6, 69—76 (1971); 56 Zitate, zahlreiche Formeln]

[Rd 397 –M]

Methoden zur Synthese von Tetrathioäthylenen (1), speziell die sehr wirksame neue Orthothiooxalat-Pyrolyse, behandeln in einer Übersicht D. L. Coffen, J. Q. Chambers, D. R. Williams, P. E. Garrett und N. D. Canfield. Auch das elektrochemische Verhalten charakteristischer Tetrathioäthylene wurde untersucht. Die UV-Spektren dieser Verbindungen lassen sich durch erweiterte Hückel-Berechnungen unter Mitverwendung der 3d-Orbitale des Schwefels erfassen. Das chemische Verhalten von (1) steht mit dem

„elektronenreicher Olefine“ nicht in Einklang. Die Synthese gelingt u. a. auf dem Carben-Weg und aus Orthothiooxalaten.



[Tetrathioethylenes. J. Amer. Chem. Soc. 93, 2258—2268 (1971); 70 Zitate, zahlreiche Formeln]

[Rd 390 –M]

Kinetische Daten für die Abstraktion von Wasserstoff- und Deuterium-Atomen durch Methyl- und Trifluormethyl-Radikale in der Gasphase stellen P. Gray, A. A. Herod und A. Jones zusammen. Die Reaktionen lassen sich formal durch



R = Methyl, Trifluormethyl
X = freies Radikal oder Atom

wiedergeben. Die Übersicht umfaßt: Experimentelle Methoden, elementare theoretische Betrachtungen, Abstraktion aus H₂, HD, D₂, aus CH- und CD-, NH- und ND-, OH-, OD-, SH- und SD-Bindungen sowie aus Vertretern isoelektronischer Reihen, Angriff von Radikalen an spezifischen Stellen innerhalb der Moleküle, Vergleich der Reaktionsfähigkeit von Methyl- und Trifluormethyl-Radikalen sowie Isotopeneffekte bei Abstraktionsreaktionen. [Kinetic Data for Hydrogen and Deuterium Atom Abstraction by Methyl and Trifluoromethyl Radicals in the Gaseous Phase. Chem. Rev. 71, 247—294 (1971); 230 Zitate, 48 Tabellen, zahlreiche Formeln]

[Rd 392 –M]

LITERATUR

Grundpraktikum der organischen Chemie (für Chemiker, Physiker, Biologen und Mediziner im ersten Studienabschnitt). Von E. Poulsen Nautrup. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1969. IV, 72 S., 13 Abb., kart. DM 7.80.

Einige Präparatevorschriften aus der im selben Verlag erschienenen Loseblatt-Sammlung „Standardmethoden der praktischen Chemie“ sind als „uni-text“ zum vorliegenden Grundpraktikum der organischen Chemie zusammengestellt worden; daher stehen die einzelnen Herstellungsverfahren isoliert nebeneinander, ohne daß versucht wurde, durch Art und Reihenfolge der ausgewählten Präparate der Bezeichnung „Grundpraktikum“ gerecht zu werden. Die Auswahl-Kriterien bleiben unklar: Wenn auf 13 der insgesamt 72 Seiten Herstellung und Umsetzungen von Diazoniumsalzen besprochen werden, muß dies zwangsläufig zu Lasten anderer für die Ausbildung wichtiger Präparate und Arbeitsmethoden gehen. Der didaktische Wert spezieller Farbstoffsynthesen (S. 55) für die Ausbildung von Physikern, Biologen oder Medizinern ist zweifelhaft. Bei den einzelnen Herstellungsverfahren wird unterteilt in: Beschreibung der Reaktion, Reaktionsführung, allgemeine Anwendungsbreite, Hinweise zur Unfallverhütung und allgemeine Arbeitsvorschrift.

Für die Gestaltung eines Anfänger-Praktikums sehr nützlich sind die Hinweise zur Unfallverhütung und die allgemeinen Arbeitsvorschriften mit detaillierten Angaben über Zeitaufwand, benötigte Geräte und Chemikalien. Die allgemeine Beschreibung der Reaktionen sollten Praktikanten jedoch besser nicht lesen. In einer Reihe von Lehrbüchern der organischen Chemie sind heute gesicherte Reaktionsmechanismen in einfacher Form wiedergegeben. Daher erhebt sich die Frage, wie es zu den hier formulierten Reaktionsmechanismen kommen konnte, die in so vielen Fällen falsch sind, daß auf Einzelheiten gar nicht eingegangen werden kann.

Eine eindeutige Schreibweise ist für ein Anfängerbuch besonders wichtig. So sollte bei der Abspaltung einer Gruppe aus einem Molekül einwandfrei angegeben werden, was mit dem Bindungselektronenpaar geschieht (s. S. 25). Ausdrücke wie etwa „Carban-Ion“ (S. 18, 29), „positivierender Effekt des Benzolkerns“ (S. 18), „elektronenabstoßender Effekt der OH-Gruppe“ (S. 57) dürfen einfach nicht vorkommen. Den Studenten muß daher vom Kauf dieses Buches abgeraten werden, obwohl die ausführliche Beschreibung der Experimente erade für den Anfänger vorteilhaft wäre.

Franz Effenberger [NB 978]