

Nach wenigen Minuten scheidet sich (3a, b) als farbloser Niederschlag ab, wird filtriert und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute ca. 85 %.

Eingegangen am 3. Februar 1977 [Z 668]

- [1] D. J. H. Smith, S. Trippett, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1975, 963; P. Sartori, R. H. Hochleitner, G. Hägele, Z. Naturforsch. 31b, 76 (1976).

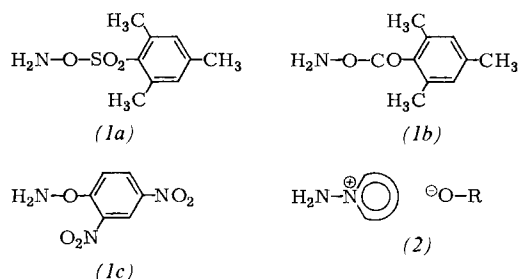
- [2] A. N. Pudovik, T. M. Sudakova, Dokl. Akad. Nauk SSSR 190, 1121 (1970); Chem. Abstr. 72, 132877n (1970); E. A. Ishmaeva, M. G. Zimin, R. M. Galeeva, A. N. Pudovik, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1971, 538; Chem. Abstr. 75, 76925z (1971).
[3] E. Lindner, H.-D. Ebert, H. Lesiecki, Angew. Chem. 88, 25 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 41 (1976).
[4] E. Lindner, H.-D. Ebert, Angew. Chem. 83, 587 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 565 (1971).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

O-Mesitylensulfonylhydroxylamin (1a) und verwandte Aminierungsreagentien wie (1b) und (1c) behandeln Y. Tamura, J. Minamikawa und M. Ikeda in einer Übersicht. Bei der Reaktion von (1a) mit der —N= -Gruppierung von nucleophilen heteroaromatischen tertiären Aminen entstehen unter milden Bedingungen und mit guten Ausbeuten Salze vom Typ (2). Mit tertiären Aminen bilden sich Hydraziniumsalze, während sekundäre Amine weniger glatt reagieren. Anionische N-Systeme wie Amide, Imide und Pyrrole lassen sich mit

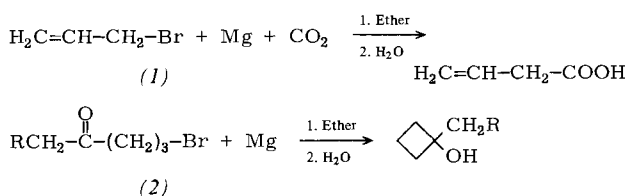


(1) N-aminieren. S-Aminosulfoniumsalze, wertvolle Zwischenprodukte für organische Synthesen, sind gut direkt aus (1a) und Sulfiden zugänglich. Phosphan reagiert mit den O-substituierten Hydroxylaminen (1) zu P-Aminophosphoniumsalzen. Einige Carbanionen werden von (1a) oder (1c) zu primären Aminen aminiert. Bei Reaktionen mit Elektrophilen geben Aldehyde und Ketone die O-substituierten Oxaime, die zur Charakterisierung und für weitere Umsetzungen dienen können. Schiff-Basen bilden mit (1a) Diaziridine, Acylierungsreagentien stabile N-Acyl-Derivate, Organoborane primäre Amine. [O-Mesitylensulfonylhydroxylamine and Related Compounds—Powerful Aminating Reagents. Synthesis 1977, 1—17; 107 Zitate]

[Rd 934 -M]

Die Barbier-Reaktion – eine einstufige Alternative für Synthesen über Organomagnesiumverbindungen – besprechen C. Blomberg und F. A. Hartog. Die Reaktion besteht (im Unterschied zur zweistufigen Grignard-Reaktion) in der Umsetzung organischer Halogenide mit Mg, in manchen Fällen auch mit Zn, Ca oder Li, in Gegenwart eines Substrats in einem geeigneten Solvens. Manchmal ist die Barbier-Reaktion der Grignard-Reaktion überlegen, z. B. bei Allylhalogeniden (1). Sie bilden

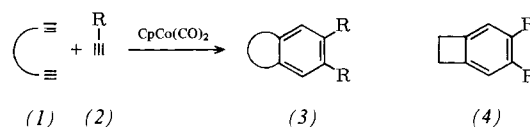
mit CO_2 in Ether (vorteilhaft unter Zusatz von Kohlenwasserstoffen) Carbonsäuren, mit Aldehyden und Ketonen sekundäre bzw. tertiäre Alkohole. Andere aliphatische Halogenide, z. B. (substituierte) 1-Brom-4-pentanone (2), 5-Iodpentannitrile und 6-Iodhexannitrile, sind ebenfalls einsetzbar, wobei Cyclobutanol, Cyclopentanone bzw. Cyclohexanon entstehen.



Ebenso lassen sich Benzylhalogenide der Barbier-Reaktion unterwerfen. Diiodmethan bildet mit Carbonylverbindungen in Gegenwart von Mg-Amalgam ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexanon \rightarrow Methylcyclohexan, p-Chlorbenzaldehyd \rightarrow p-Chlorstyrol. Spirosilane sind durch Reaktion von Butadien mit Mg und einem Halogensilan herstellbar. [The Barbier Reaction—A One-Step Alternative for Syntheses via Organomagnesium Compounds. Synthesis 1977, 18–30; 80 Zitate]

[Rd 935 -M]

Übergangsmetall-katalysierte Cyclisierungen von Acetylenen sind das Thema einer Übersicht von K. P. C. Vollhardt. Nach dem Schema (1)+(2) \rightarrow (3) lassen sich z. B. Indane und Tetraline aus 1,6-Heptadienen bzw. 1,7-Octadienen und Monoacetylenen synthetisieren. Als Katalysator hat sich $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ bewährt. Außerdem sind nach diesem Schema stark



gespannte Moleküle vom Typ (4), Anthrachinone etc. zugänglich. Aus (2), $\text{R}=(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, erhält man trimethylsilyl-substituierte Produkte (3) und (4), die zu zahlreichen Verbindungen umgesetzt werden können. Polycyclen und Heterocyclen sind ebenfalls durch Cooligomerisierung aus (1) und (2) zu erhalten. [Transition-Metal-Catalyzed Acetylene Cyclizations in Organic Synthesis. Acc. Chem. Res. 10, 1–8 (1977); 54 Zitate]

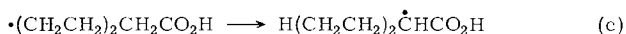
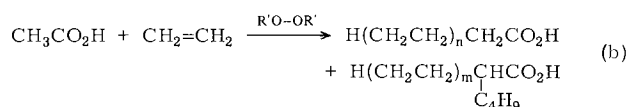
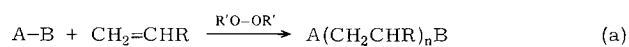
[Rd 936 -L]

Neuere Entwicklungen der heterogenen Katalyse, speziell der Katalyse durch Metalle, faßt J. H. Sinfelt zusammen. Zuerst werden Fortschritte bei der Charakterisierung des Dispersionsgrades eines Metallkatalysators auf einem Trägermaterial besprochen, danach wird die katalytische Aktivität eines Me-

talls bei der Hydrogenolyse von Ethan in Beziehung zu seiner Stellung im Periodensystem gesetzt. Schließlich wird über die Katalyse mit Legierungen und den verwandten „Bimetall-Clustern“ berichtet. Solche Cluster werden hergestellt, indem man einen Träger mit wäßrigen Lösungen von Salzen der beiden Metalle imprägniert und die Salze mit Wasserstoff reduziert. Diese Cluster zeichnen sich oft durch erhöhte katalytische Selektivität aus. [Heterogeneous Catalysis: Some Recent Developments. *Science* 195, 641–646 (1977); 38 Zitate]

[Rd 938 –F]

Über die Umlagerung von Radikalen bei der Telomerisation berichten *R. Kh. Freidlina* und *A. B. Terent'ev* zusammenfassend. Die Telomerisation kann formal durch Gl. (a) beschrieben werden. Es wurden allerdings auch Produkte beobachtet



[siehe z. B. Reaktion (b)], die auf Wasserstoffverschiebungen in der wachsenden Kette zurückzuführen sind [Gl. (c)]. Durch eine verwandte einstufige Reaktion sind α,α -Dialkylcarbonsäuren aus nicht verzweigten Säuren zugänglich. Diese Produkte sind für die Lackindustrie von Interesse. [Free-Radical Rearrangements in Telomerization. *Acc. Chem. Res.* 10, 9–15 (1977); 48 Zitate]

[Rd 937 –L]

NEUE BÜCHER

Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Herausgegeben von *D. Henschler*. Verlag Chemie, Weinheim 1976. Band 1: Luftanalysen. 1. Aufl. XIII, 515 S., 163 Abb., Loseblattaussage, DM 124.—; Band 2: Analysen im biologischen Material. 1. Aufl. XIII, 378 S., 99 Abb., Loseblattaussage, DM 104.—.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat durch ihre Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe zwei Empfehlungen für die betriebliche Praxis in Form von Loseblattsammlungen über Schadstoffbestimmungen am Arbeitsplatz (MAK-Werte), in biologischem Material und in der Luft veröffentlicht. Bei der Auswahl der Methoden zur Schadstoffbestimmung am Arbeitsplatz ist die repräsentative Erfassung des Einwirkungsprofils wesentlich; dabei wurde besonderer Wert auf deren arbeitsmedizinische Aussagekraft gelegt. Wenn erforderlich, mußten auch aufwendigere Methoden empfohlen werden.

Die beiden Bände sind streng nach dem gleichen Schema gegliedert. Nach Erläuterungen von analytischen Grundbegriffen wie Meßgut, Meßgröße, Probenahme, Probenaufbereitung, Analysenverfahren, Ein- oder Mehrkomponentenbestimmung, Gewinnen und Qualität (Richtigkeit) des analytischen Ergebnisses, Nachweisgrenzen, Spezifität usw. werden Anwendung und Ausführung der allgemeinen analytischen Methoden besprochen. Es sind dies die spektroskopischen Methoden, insbesondere die Atomabsorptionsspektroskopie, die Gas-Chromatographie und die elektrochemischen Methoden, die sich ionenselektiver Elektroden bedienen. Der Band über Luftanalysen enthält Vorbemerkungen über die spezifischen Probenahmemethoden in diesem Arbeitsbereich.

Etwa zwei Drittel des jeweiligen Bandes behandeln dann die spezifischen empfohlenen Arbeitsmethoden. Alle vorgeschlagenen Methoden wurden sorgfältig geprüft, besonders wenn sie aus der Literatur entnommen wurden. Sofern keine befriedigenden Analysenmethoden bekannt waren, wurden neue Methoden ausgearbeitet und erst dann empfohlen, wenn sie von einer unabhängigen Stelle experimentell nachgeprüft waren. Besonderer Wert wurde auf die folgenden Angaben gelegt: Beurteilung der Analysenmethode, statistische Prüfung des Ergebnisses, Spezifität und Nachweisgrenzen.

Die beiden Bände sind Musterbeispiele einer sorgsam Bearbeitung und Empfehlung analytischer Methoden für die

Arbeitsbereiche Luftanalysen und Analysen in biologischem Material. Sie stellen eine wertvolle Bereicherung von Methodensammlungen dar, geben Anregungen für vergleichbare analytische Aufgaben und sind unbedingt zur Anwendung zu empfehlen.

Hermann Kienitz [NB 365]

Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie. Eine Einführung (taschentext 20). Von *P. Sykes*. Verlag Chemie/Physik Verlag, Weinheim 1976. 7., völlig neu bearbeitete Aufl. XVI, 444 S., 11 Abb., 11 Tab., brosch. DM 24.—.

Die erste Auflage des Sykes im Jahre 1961 war noch als „theoretische“ Ergänzung der klassischen, meist stofforientierten Lehrbücher gedacht.

Inzwischen findet man das Wichtigste über die chemische Dynamik der Organischen Chemie in jedem modernen Lehrbuch. Um so mehr sind die in der 7. Auflage des Sykes vorgenommenen Verbesserungen zu begrüßen.

Die Kapitel 4 bis 11 wurden weitgehend neu abgefaßt und durch eines über „Orbitalsymmetrie-kontrollierte Reaktionen“ ergänzt, so daß der Text wieder dem aktuellen Bedarf des Unterrichts entspricht.

Daher war auch über weite Teile eine neue Übersetzung erforderlich, die in bewährter Weise wieder ergänzende Anmerkungen der Übersetzer und zusätzliche, den Bedürfnissen des deutschen Lesers entsprechende Literaturstellen enthält.

Der Umfang des Bandes ist um ca. 40% gestiegen, „ohne daß etwas von der zupackenden Schärfe der ersten Auflage verloren gegangen wäre“, wie es im Geleitwort von *A. R. Todd* heißt.

Auch in Zukunft wird der Sykes daher als klare, verständliche, mehr in die Breite als in die Tiefe gehende Einführung in die Reaktionsmechanismen ein Bestseller bleiben, der Chemiestudenten zum Vordiplom und Studenten mit Chemie als Nebenfach empfohlen werden kann.

Der Band bietet zusammen mit dem Band „Reaktionsaufklärung“ (taschentext 8) des gleichen Autors eine solide Grundlage für ein tieferes Eindringen in das Gebiet der Reaktionsmechanismen.

Christoph Rüchardt [NB 366]