

Synthese von *m*-Iodphenyl(trimethyl)silan: Bei 0°C tropft man eine Lösung von 11.4 g (0.055 mol) IBr in 30 ml CCl₄ langsam zu einer Lösung von 11.1 g (0.05 mol) *m*-Bis(trimethylsilyl)benzol in 80 ml CCl₄ und lässt das Gemisch 1 bis 2 Stunden ohne Kühlung stehen. Man destilliert Me₃SiBr und CCl₄ ab, nimmt den Rückstand in Ether auf und arbeitet weiter wie bei Verfahren A. Ausbeute: 11.5 g (85 %).

Eingegangen am 9. Mai 1977 [Z 737]

CAS-Registry-Nummern:

Trimethyl(*o*-tolyl)silan: 7450-03-5 / Trimethyl(*m*-tolyl)silan: 3128-44-7 / Trimethyl(*p*-tolyl)silan: 3128-43-6 / 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol: 17151-09-6 / 1,3-Bis(trimethylsilyl)benzol: 2060-89-1 / 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol: 13183-70-5 / 1,2,4-Tris(trimethylsilyl)benzol: 17864-15-2 / 1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilyl)benzol: 17156-61-5 / *o*-Chlorphenyl(trimethylsilyl)silan: 15842-76-9 / *m*-Chlorphenyl(trimethylsilyl)silan: 4405-42-9 / *p*-Chlorphenyl(trimethylsilyl)silan: 10557-71-8 / Trimethylsilyl-*o*-trimethylsilylbenzolsulfonat: 55562-92-0 / Trimethylsilyl-*m*-trimethylsilylbenzolsulfonat: 55562-93-1 /

Trimethylsilyl-*p*-trimethylsilylbenzolsulfonat: 1899-77-0 / Tabelle 1, Produkte von oben nach unten: 615-37-2 / 625-95-6 / 624-31-7 / 615-42-9 / 626-00-6 / 624-38-4 / 615-68-9 / 636-31-7 / 615-41-8 / 625-99-0 / 637-87-6 / Na-2-Iodbenzolsulfonat: 62973-69-7 / Na-3-Iodbenzolsulfonat: 51119-76-7 / Na-4-Iodbenzolsulfonat: 22067-89-6 / I₂: 7553-56-2 / ICl: 7190-99-0 / IBr: 7789-33-5 / Me₃SiO₃S—Cl: 4353-77-9 / Br₂: 7726-95-6.

- [1] B. O. Pray, L. H. Sommer, G. M. Goldberg, G. T. Kerr, P. A. Di Giorgio, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 70, 433 (1948); C. Eaborn, J. Chem. Soc. 1949, 2755; 1969, 3077; C. Eaborn, D. R. M. Walton, D. J. Young, J. Chem. Soc. B 1969, 15.
- [2] L. M. Stock, A. R. Spector, J. Org. Chem. 28, 3272 (1963); W. G. L. Aalbersberg, A. J. Borkovich, R. L. Funk, R. L. Hillard III, K. P. C. Vollhardt, J. Am. Chem. Soc. 97, 5600 (1975); R. L. Funk, K. P. C. Vollhardt, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 833.
- [3] a) P. Bourgeois, Thèse d'Etat, Bordeaux 1970; b) P. Bourgeois, R. Calas, J. Organomet. Chem. 84, 16 (1975); c) R. Calas, J. Dunoguès, J. Organomet. Chem. Library 2, 277 (1976).
- [4] J. Dunoguès, R. Calas, N. Ardoïn, J. Organomet. Chem. 43, 127 (1972); M. Laguerre, J. Dunoguès, R. Calas, N. Duffaut, ibid. 112, 49 (1976).
- [5] N. Duffaut, R. Calas, J. Dunoguès, Bull. Soc. Chim. Fr. 1963, 512.
- [6] R. A. Benkeser, A. Torkelson, J. Am. Chem. Soc. 76, 1252 (1954).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel. Photokopien der referierten Publikationen können bei der Technischen Informationsbibliothek, Am Welfengarten 1B, D-3000 Hannover 1, bestellt werden. Einen Schlüssel zu den abgekürzten Quellenangaben bietet der Bibliographic Guide for Editors and Authors, erhältlich vom Verlag Chemie.

Über pflanzliche Phenethylamine und Tryptamine sowie verwandte Verbindungen hat T. A. Smith Übersichten zusammengestellt. Diese Verbindungen lassen sich zu chemotaxonomischen Studien verwenden, besitzen jedoch auch praktisches Interesse, da viele von ihnen beträchtliche physiologische Wirkungen auf höhere Tiere ausüben. [Phenethylamine and Related Compounds in Plants. Phytochemistry 16, 9–18 (1977); 183 Zitate. Tryptamine and Related Compounds in Plants. Ibid. 16, 171–175 (1977); 119 Zitate] [Rd 951 –R]

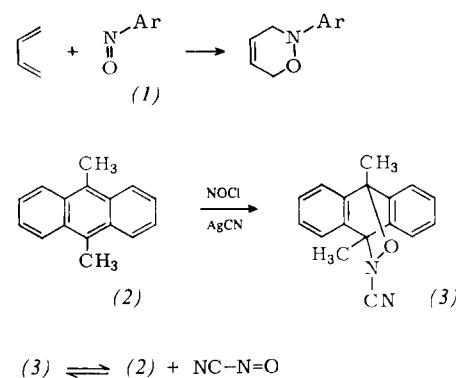
Über Phosphate in der Keramik berichtet A. E. R. Westman in einer umfassenden Übersicht. Nach allgemeinen Betrachtungen über die Struktur von Phosphaten, Phosphorsäuren und Phosphoroxiden werden die vier wichtigsten Zweistoff- und Dreistoffsysteme besprochen: Na₂O—P₂O₅, CaO—P₂O₅, K₂O—Na₂O—P₂O₅ und CaO—Al₂O₃—P₂O₅, speziell auch die Zusammensetzung der flüssigen Phasen. Den technischen Gläsern und ihren Anwendungen ist breiter Raum gewidmet. Weitere Kapitel befassen sich mit feuerfestem Material, Porzellan, Keramik-Metall-Systemen, Zementen und ähnlichen Stoffen. [Phosphate Ceramics. Top. Phosphorus Chem. 9, 231–405 (1977); 963 Zitate] [Rd 952 –L]

Micellen von ionischen Detergentien in wässriger Lösung bilden das Thema einer Zusammenfassung von L. R. Fisher und D. G. Oakenfull. Die Detergentien lagern sich in konzentrierten Lösungen zu Aggregaten aus 10 bis 100 Molekülen zusammen. Diese Micellen haben die Form abgeflachter Kugeln.

Innen befinden sich die unpolaren Kohlenwasserstoffketten, während die polaren Gruppen nach außen weisen. In dieser Schicht liegen auch die „gebundenen“ Gegenionen; die „ungebundenen“ sind weiter entfernt. Die Detergensmoleküle und ihre Gegenionen stehen im dynamischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung; die mittlere Verweilzeit eines Moleküls in einer Micelle beträgt 10⁻⁵ s. [Micelles in Aqueous Solution. Chem. Soc. Rev. 1, 25–42 (1977); 89 Zitate]

[Rd 954 –F]

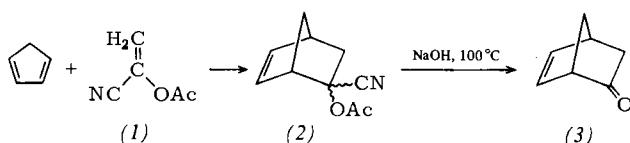
Mit elektrophilen C-Nitrosoverbindungen (1) befasst sich G. W. Kirby in einer Übersicht (Tilden Lecture). Die NO-Verbindungen sind reaktionsfähiger als die entsprechenden NO₂-Verbindungen. Schon länger bekannt sind die Dimerisierung, die



Umlagerung zu Oximen und die Diels-Alder-Reaktion mit Dienen. – Besonders stark elektrophil ist Nitrosylcyanid, das relativ gefahrlos mit (2) abgefangen und aus dem Addukt (3) freigesetzt werden kann. C-Nitrosocarbonylverbindungen lassen sich durch Oxidation von Hydroxamsäuren erzeugen, mit (2) abfangen und aus (3), —COR statt —CN, freisetzen. [Electrophilic C-Nitroso-compounds. Chem. Soc. Rev. 6, 1–24 (1977); 45 Zitate]

[Rd 953 –F]

Über Reaktionen mit Keten-Synthonen berichten S. Ranganathan, D. Ranganathan und A. K. Mehrotra. Keten-Synthone erlauben Umsetzungen, die mit Keten selbst nicht durchführbar sind. Während z. B. Norbornenone nicht durch [4+2]-Addition von Keten an Cyclopentadiene zugänglich sind, gelingt mit Keten-Synthonen des Typs $\text{H}_2\text{C}=\text{CX}^1\text{X}^2$ die Synthese von Zwischenprodukten $>\text{CX}^1\text{X}^2$, z. B. (2), die sich in Carbonylverbindungen wie (3) überführen lassen. Geeignet sind u.a. der Ester (1) und α -Chloracrylnitril, deren [4+2]-Addukte unter milden Bedingungen in Ketone umgewandelt werden können. Mit α -Chloracrylsäurechlorid werden ebenfalls Norbornenon-ähnliche Ringsysteme erhalten (Chlorid \rightarrow Azid \rightarrow Isocyanat \rightarrow Amin \rightarrow Imin \rightarrow Keton). Diese Reaktionsfolge eignet sich besonders für die Umsetzung 5-substituierter Cyclopentadiene bei Prostaglandinsynthesen. Ein interessantes Keten-Synthon ist Nitroethan, das sich vor allem für die Umsetzung sehr empfindlicher Cyclopentadiene zu Norbornenonen anbietet (Reaktion bei -100°C ; Spaltung der Nitronate mit TiCl_3 bei $\text{pH}=5-6$ zu den Ketonen). Acrylsäureaddukte können gleichfalls über mehrere Stufen in die Ketone übergeführt werden. Das ideale Keten-Synthon – sehr leichte Anlagerung an Diene und einfache Umwandlung der Addukte in die Endprodukte – fehlt noch. [Ketene Equivalents. Synthesis 1977, 289–296; 28 Zitate]



dition von Keten an Cyclopentadiene zugänglich sind, gelingt mit Keten-Synthonen des Typs $\text{H}_2\text{C}=\text{CX}^1\text{X}^2$ die Synthese von Zwischenprodukten $>\text{CX}^1\text{X}^2$, z. B. (2), die sich in Carbonylverbindungen wie (3) überführen lassen. Geeignet sind u.a. der Ester (1) und α -Chloracrylnitril, deren [4+2]-Addukte unter milden Bedingungen in Ketone umgewandelt werden können. Mit α -Chloracrylsäurechlorid werden ebenfalls Norbornenon-ähnliche Ringsysteme erhalten (Chlorid \rightarrow Azid \rightarrow Isocyanat \rightarrow Amin \rightarrow Imin \rightarrow Keton). Diese Reaktionsfolge eignet sich besonders für die Umsetzung 5-substituierter Cyclopentadiene bei Prostaglandinsynthesen. Ein interessantes Keten-Synthon ist Nitroethan, das sich vor allem für die Umsetzung sehr empfindlicher Cyclopentadiene zu Norbornenonen anbietet (Reaktion bei -100°C ; Spaltung der Nitronate mit TiCl_3 bei $\text{pH}=5-6$ zu den Ketonen). Acrylsäureaddukte können gleichfalls über mehrere Stufen in die Ketone übergeführt werden. Das ideale Keten-Synthon – sehr leichte Anlagerung an Diene und einfache Umwandlung der Addukte in die Endprodukte – fehlt noch. [Ketene Equivalents. Synthesis 1977, 289–296; 28 Zitate]

[Rd 955 -M]

NEUE BÜCHER

Methods of Seawater Analysis. Von K. Grasshoff. Mit Beiträgen von T. Almgreen, R. Dawson, M. Ehrhardt, S. P. Fonselius, B. Josefsson, F. Koroleff und K. Kremlina. Veilag Chemie, Weinheim–New York 1976. 1. Aufl., YV 324 S., 58 Abb., 29 Tab., geb. DM 98.—.

Die Methoden zur Bestimmung von Elementen und chemischen Verbindungen in Meerwasser haben sich in den vergangenen Jahren sehr rasch entwickelt. So kann man jetzt z. B. im Routine-Verfahren Spurenmetalle und manche organische Verbindungen quantitativ erfassen, von denen man vor zehn Jahren noch keinen einzigen zuverlässigen Analysenwert besaß. Aber auch die Analysen-Methoden der „klassischen“ Größen der Meereschemie (z. B. Silicat, Nitrat und Ammoniak) sind inzwischen weiter verbessert worden. Ein kräftiger Impuls für diese Entwicklung ging von der Notwendigkeit aus, die durch den Menschen bewirkten Veränderungen der Umwelt – und damit auch des Meeres – zu überwachen.

Die bislang existierenden Bücher zur Analyse von Meerwasser sind infolge der schnellen Entwicklung teilweise veraltet. Das beste von ihnen, „A Practical Handbook of Seawater Analysis“ von J. D. H. Strickland und T. R. Parsons, ist immerhin fast zehn Jahre alt. So ist es sehr zu begrüßen, daß sich Grasshoff mit seinen Kollegen der Mühe unterzogen hat, ein weitgehend neues Werk zu schaffen.

Im vorliegenden Buch werden Methoden zur Analyse von „gelösten“ Stoffen (Teilchengröße $<0.45\text{ }\mu\text{m}$) sowie von partikulärem Kohlenstoff und Stickstoff beschrieben. Dabei beschränken sich die Autoren jedoch nicht auf die Angabe genauer Analysen-Vorschriften. Vielmehr informieren sie den Leser auch über Vorkommen und Konzentrationsbereiche der Stoffe im Meerwasser sowie über die physikalischen und chemischen Hintergründe der Analysen-Verfahren. Im Anschluß an zwei allgemeine Abschnitte über die Entnahme, Filtration und Lagerung von Meerwasser-Proben werden Bestimmungsmethoden für folgende Stoffe und Größen gegeben: Salzgehalt, Calcium, Strontium, Magnesium, Chlorid, Sulfat, Bromid, Fluorid, Borsäure, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff, Thiosulfat, pH-Wert, Alkalinität, Gesamt-Kohlensäure, Phosphat, Ammoniak, Nitrit, Harnstoff, Silicat, Arsenat und organisch gebundener Stickstoff. Bei diesen Verfahren sind in der nächsten Zeit vermutlich nur geringe Änderungen zu erwarten. Anders steht

es mit den übrigen hier behandelten Stoffen und Stoffgruppen: den Spurenmetallen Zink und Cadmium, dem partikulären organischen Kohlenstoff und Stickstoff, den polyphenolischen Verbindungen, den aromatischen und chlorierten Kohlenwasserstoffen sowie den Kohlenhydraten. Bei diesen schreitet die Entwicklung der Analytik zur Zeit so rasch voran, daß die angegebenen Verfahren zum Teil nicht dem heutigen Stand entsprechen. So ist beispielsweise die Atomabsorptions-Spektrophotometrie, mit der viele Schwermetalle sehr elegant bestimmt werden können, noch nicht erwähnt. Desgleichen sind die in den letzten Jahren veröffentlichten Verfahren zur Analyse von chlorierten Kohlenwasserstoffen in Meerwasser noch nicht berücksichtigt.

In vielen Schiffs- und Landlaboratorien werden die im Meerwasser gelösten Nährsalze jetzt automatisch analysiert. Entsprechend ihrer Bedeutung sind diese Verfahren in einem gesonderten Abschnitt beschrieben.

Das Buch „Methods of Seawater Analysis“ ist für den Meereschemiker, den praktischen Analytiker und für viele Meeresbiologen von großem Nutzen. Da es aber nicht alle im Meerwasser vorkommenden Stoffe und Stoffgruppen behandelt, ist das „Handbook“ von Strickland und Parsons noch nicht entbehrlich. Um mit der schnellen Entwicklung der Analysenverfahren Schritt zu halten, sollte das vorliegende Buch in einigen Jahren revidiert und vervollständigt werden.

Günter Weichert [NB 377]

Principles of Pyrometallurgy. Von J. B. Alcock. Academic Press, London–New York 1976. 1. Aufl., XIII, 348 S., div. Abb. und Tab., geb. £ 8.50

In der vorliegenden Monographie werden in prägnanter Weise die physikalisch-chemischen Grundlagen der Metallgewinnung bei hohen Temperaturen dargestellt.

Das Buch ist in drei Kapitel gegliedert, die vorteilhafterweise unabhängig voneinander lesbar sind. In ihnen werden experimentelle Daten, theoretische Grundlagen und Modelle übersichtlich dargestellt.

Im ersten Kapitel werden Thermodynamik und Kinetik von Röst- und Sinterreaktionen als Vorstufen zur Metallgewin-