

Tabelle 1. Reaktion von 1-Hexen mit Et₂MeSiH und CO [a].

Katalysator [mmol]	Ausb. [b] [%]	(Z)-(1)	Produktverteilung [%] (E)-(1) (Z)-(2) (E)-(2)	Σ (2) [c] [%]
Ru ₃ (CO) ₁₂ (0.4)	40	4	7 44 45	89
RhCl(PPh ₃) ₃ (0.4)	41	9	9 58 24	82
RhCl(PPh ₃) ₃ (0.4) + Et ₃ N (1.0)	88	8	13 56 23	79
Co ₂ (CO) ₈ (0.4)	57	16	16 43 25	68
Co ₂ (CO) ₈ (0.4) + nBu ₃ P (1.0)	18	2	6 70 22	92
Co ₂ (CO) ₈ (0.4) + Ph ₃ P (1.0)	77	7	10 59 24	83

[a] 30 mmol 1-Hexen, 10 mmol Et₂MeSiH, 50 kp/cm² CO und Katalysator in 20 ml Benzol (140°C, 20 h).

[b] Gaschromatographisch bestimmte Gesamtausbeute.

[c] Gaschromatographisch bestimmter Anteil der geradkettigen Enolether (Z)-(2) plus (E)-(2) im Gesamtprodukt.

phenylphosphan eine Regioselektivität von 92 bzw. 83 % (vgl. Tabelle 1; die entsprechenden Anteile der geradkettigen Isomere am Gesamtprodukt der analogen Hydroformylierungsreaktionen von 1-Hexen betragen 89.6 bzw. 62.4 %^[5]).

Unsere Befunde machen deutlich, daß in wesentlichen Merkmalen eine weitgehende Übereinstimmung zwischen der Hydroformylierung von Olefinen und der katalysierten Reaktion mit Hydrosilanen und Kohlenmonoxid besteht.

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 3.7 ml (30 mmol) 1-Hexen, 1.02 g (10 mmol) Diethyl(methyl)silan, 0.1 g (1 mmol) Triethylamin und 0.37 g (0.4 mmol) Chlorotris(triphenylphosphan)rhodium in 20 ml Benzol läßt man in einem 100 ml-Autoklaven aus rostfreiem Stahl nach Spülung mit N₂ (50 kp/cm²) und CO (50 kp/cm²) unter Rühren 20 h bei 140°C mit 50 kp/cm² Kohlenmonoxid reagieren. Nach Abkühlen und Dekompression werden im Produkt durch GLC-Analyse (5 % Silicon OV-1 auf Uniport KS, 6 m, 115°C) mit internem Standard (*n*-Tetradecan, relative Retentionszeit RRT = 1) Enol-silyl-ether [(Z)-(1), RRT = 0.36; (E)-(1), 0.39; (Z)-(2), 0.45; (E)-(2), 0.60] und Disiloxan [(Et₂MeSi)₂O, RRT = 0.19] in 88 bzw. 11% Ausbeute nachgewiesen. Das Gemisch der isomeren Enolether kann nach fraktionsierender Destillation (Kp = 105–115°C/12 Torr) wiederum durch präparative Gaschromatographie getrennt werden (vgl. Tabelle 1)^[6].

Eingegangen am 2. September 1977 [Z 847]

- [1] 4. Mitteilung über Übergangsmetall-Reaktionen von Silanen. – 3. Mitteilung: Y. Seki, S. Murai, I. Yamamoto, N. Sonoda, Angew. Chem. 89, 818 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 789 (1977).
- [2] Y. Seki, A. Hidaka, S. Murai, N. Sonoda, Angew. Chem. 89, 196 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 174 (1977); Y. Seki, S. Murai, A. Hidaka, S. Makino, N. Sonoda, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [3] J. Falbe: Carbon Monoxide in Organic Synthesis. Springer-Verlag, Berlin 1970; F. E. Paulik, Catal. Rev. 6, 49 (1972); L. Marko in R. Ugo: Aspects of Homogeneous Catalysis, Vol. 2. D. Reidel, Dordrecht 1974, S. 1.
- [4] D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1968, 3133.
- [5] E. R. Tucci, Ind. Engl. Chem. Prod. Res. Dev. 9, 516 (1970).

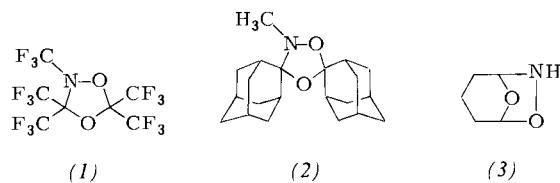
[6] IR- und ¹H-NMR-Daten (reine Substanz bzw. in CCl₄-Lösung): (Z)-(1), IR 1670 cm⁻¹ (C=C); NMR 1.48 (d, CH₃C=C), 2.00 (m, CH₂C=C), 5.90 (s, HC=C). (E)-(1), 1670 cm⁻¹ (C=C); 1.50 (d, CH₃C=C), 1.83 (m, CH₂C=C), 5.92 (s, HC=C). (Z)-(2), 1660 cm⁻¹ (C=C); 1.96 (m, CH₂C=C), 4.30 (dt, J = 6 und 8 Hz, CH=COSi), 6.02 (d, J = 6 Hz, C=CHOSi). (E)-(2), 1660 cm⁻¹ (C=C); 1.80 (m, CH₂C=C), 4.80 (dt, J = 12 und 6 Hz, CH=COSi), 6.08 (d, J = 12 Hz, C=CHOSi).

Bemerkung zur Veröffentlichung

„Synthese eines stabilen 1,3,4-Dioxazolidins“^[1]

Von Gerwalt Zinner und Helmut Blaß^[*]

Die von Varwig und Mews^[1] beschriebene Substanz (1) ist nicht, wie die Autoren vermuten, das erste (stabile) Derivat



dieses Ringtyps, der richtig als 1,4,2-Dioxazolidin zu bezeichnen ist, da der Lokanten-Satz 1,4,2 niedriger ist als 1,3,4. Bereits vor 5 Jahren wurden das Adamantan-Derivat (2)^[2] und das bicyclische Derivat (3)^[3] beschrieben.

Eingegangen am 8. November 1977 [Z 865]

- [*] Prof. Dr. G. Zinner, H. Blaß
Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität,
Beethovenstraße 55, D-3300 Braunschweig
- [1] J. Varwig, R. Mews, Angew. Chem. 89, 675 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 646 (1977).
- [2] G. Zinner, B. Geister, Chem.-Ztg. 96, 693 (1972); zur Ergänzung der dort angegebenen Daten: MS (70 eV, 170°C) m/e = 329 M⁺ (10), 179 (100), 162 (100), 150 (90); für die Aufnahme danken wir Dr. H.-M. Schiebel, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, Braunschweig-Stöckheim.
- [3] G. Eikelmann, W. Heimberger, G. Nonnenmacher, W. M. Weigert, Justus Liebigs Ann. Chem. 759, 183 (1972).

NEUE BÜCHER

Handbuch der Arzneimittel-Analytik. Von S. Ebel. Verlag Chemie GmbH, Weinheim-New York 1977. 1. Aufl., X, 417 S., 3 Abb., 354 Tab., Kst. DM 118.—.

Das neue Handbuch von Ebel unterscheidet sich von herkömmlichen Büchern über die Analytik von Arzneistoffen schon dadurch, daß hier nicht ein Analysengang mit anschließender Behandlung der in den Fraktionen anfallenden Substanzen im Vordergrund steht, sondern umfassende Informationen über analytisch wichtige Daten von etwa 600 Arznei-

substanzen vermittelt werden. Neuartig und vorteilhaft ist auch die Einteilung der behandelten Stoffe in pharmakologisch wichtige Gruppen: Der Benutzer kann sich nicht nur anhand der fast immer bekannten medizinischen Indikation eines Arzneimittels einen Überblick über die in Frage kommenden Substanzen verschaffen, sondern auch ohne zeitraubendes Suchen sofort erkennen, welche Identifizierungsmethode oder quantitative Bestimmung im gegebenen Fall am brauchbarsten ist. Die Zahl der wichtigen Querverweise könnte noch ver-

mehr werden; bei den Hypnotica z.B. fehlt der Hinweis auf Benzodiazepine.

Die in übersichtlichen Tabellen aufgeführten Angaben über die Arzneistoffe bieten eine ungewöhnliche Fülle von Einzeldaten. Sie reichen von Formeln, Namen, Salzen und Molekulargewichten, über Identitätsreaktionen, UV-Spektren und Löslichkeiten bis zum chromatographischen Verhalten und zu Möglichkeiten der quantitativen Bestimmung. Dabei sind, ihrer Bedeutung entsprechend, die Methoden der Chromatographie (DC qualitativ und quantitativ, GC, HPLC) besonders eingehend berücksichtigt worden.

Zu begrüßen sind auch die zahlreichen Hinweise auf mögliche Fehlerquellen, z.B. die Warnung, daß gleiche R_f-Werte einer Probe und einer Vergleichsstoff noch nicht deren Identität beweisen.

Hinsichtlich des Umfangs und der Aktualität der aufgenommenen Substanzen läßt das Buch kaum Wünsche offen. Seine Verwendbarkeit in der Zukunft wird davon abhängen, wie schnell es mit weiteren Auflagen an den ständig wechselnden Arzneischatz angepaßt werden kann. Schon jetzt sind einige der behandelten Stoffe (z. B. Aminorex und Iproniazid) nicht mehr im Handel.

Gestützt auf über 2000 Literatur-Zitate trägt das Buch die anspruchsvolle Bezeichnung „Handbuch“ zu Recht. Als Nachschlagewerk in analytischen Laboratorien und zur Ergänzung von Praktikumsanleitungen im Pharmaziestudium ist es trotz des nicht gerade niedrigen Preises vorbehaltlos zu empfehlen.

Norbert Kreutzkamp [NB 392]

Thermochemical Kinetics. Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters. Von S. W. Benson. John Wiley & Sons, Inc., New York 1976. 2. Aufl., XI, 320 S., 15 Abb., geb. \$ 28.50.

Die 1968 erstmalig erschienene konzentrierte Zusammenfassung von Formeln und Näherungsverfahren zur Abschätzung der wesentlichen thermodynamischen Daten und der kinetischen Parameter von Reaktionen im Gaszustand liegt jetzt in einer wesentlich erweiterten 2. Auflage vor.

Die Monographie hat sich inzwischen als Standardwerk bewährt. Ihr besonderer Wert besteht vor allem in den zahlreichen, konsequent ausgeführten Rechenbeispielen und der großen Zahl numerischer Daten, die im Text und in einem besonderen Anhang wiedergegeben sind.

In der Neuauflage ist der Stoff des zweiten Abschnitts (Methods for the Estimation of Thermochemical Data) um sechs neue Kapitel unter Berücksichtigung des Kompensationseffektes und der Radikale erweitert worden. Der 3. Abschnitt ist in der Neufassung ausschließlich den unimolekularen Reaktionen gewidmet, und es ist dem Text ein neuer Abschnitt über Arrhenius-Parameter für bimolekulare und termolekulare Reaktionen hinzugefügt worden.

Der 5. Abschnitt (Analysis of Complex Reaction Systems) hat eine Ergänzung um ein Kapitel (Steady-state Hypothesis) erfahren; im Anhang findet sich eine neue Tabelle von Ionen- und Atompolarisierbarkeiten. Mit diesen Ergänzungen bildet das Buch eine sehr nützliche Informationsquelle für alle Chemiker, die bei ihren Untersuchungen auch die thermischen und kinetischen Parameter von Gasreaktionen zu berücksichtigen haben.

Der Autor hat sich bemüht, die große Zahl neuer Meßergebnisse in diesem Wissenschaftszweig bei der Abfassung der Neuauflage zu verarbeiten. Als erfahrener Praktiker hat er sich zunächst für die Beibehaltung der Calorie als Energieeinheit entschieden und sich hinsichtlich der Umrechnung in SI-Einheiten auf einen kurzen Hinweis beschränkt. Dadurch wird

die Benutzung des Buches bei der Auswertung von Literaturdaten sehr erleichtert.

Die Ausstattung ist gut. Dem relativ preiswerten Werk ist auch im deutschen Sprachraum eine seiner Bedeutung entsprechende Verbreitung zu wünschen.

Theodor Ackermann [NB 387]

Neuerscheinungen

Die im folgenden angezeigten Bücher sind der Redaktion zugesandt worden. Nur für einen Teil dieser Werke können Rezensionen erscheinen, da die Seitenzahl, die für den Abdruck von Buchbesprechungen zur Verfügung steht, begrenzt ist. Alle aufgeführten Werke können über die Buchhandlung Chemie, Boschstraße 12, D-6940 Weinheim, bezogen werden.

Diagnostik hämorrhagischer Diathesen. Herausgegeben von A. Englhard und H. Lommel gemeinsam mit L. Röka und W. G. A. Ohler. Band 4 der Reihe „Methodische Fortschritte im medizinischen Laboratorium“. Verlag Chemie, Weinheim 1977. 203 S., geb. DM 58.—. — ISBN 3-527-25659-8

Treatise on Solid State Chemistry, Vol. 4: Reactivity of Solids. Herausgegeben von N. B. Hannay. Plenum Press, New York 1977. XVII, 721 S., geb. \$ 54.00. — ISBN 0-306-35050-5

Organic Syntheses Via Metal Carbonyls, Vol. II. Herausgegeben von I. Wender und P. Pino. John Wiley & Sons, New York 1977. XIII, 742 S., geb. \$ 57.00. — ISBN 0-471-93367-8

Advances in Chemical Physics, Vol. XXXVI. Herausgegeben von I. Prigogine und S. A. Rice. John Wiley & Sons, New York 1977. IX, 541 S., geb. \$ 46.00. — ISBN 0-471-02274-8

Presse-Taschenbuch für Naturwissenschaft und Medizin 1977/78. Herausgegeben von der Boehringer Mannheim GmbH. Kroll-Verlag, Seefeld/Obb. 304 S., flex. PVC-Einband DM 25.—.

Viscosity & Diffusivity. A Predictive Treatment. Von J. H. Hildebrand. John Wiley & Sons, New York 1977. XIV, 109 S., geb. \$ 12.00. — ISBN 0-471-03072-4

Metal-Ligand Interactions in Organic Chemistry and Biochemistry, Parts 1 and 2. Herausgegeben von B. Pullman und N. Goldblum. Vol. 9 der Reihe „The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry“. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht/Boston 1977. Part 1: X, 396 S., geb. \$ 39.50. — ISBN 90-277-0771-5; Part 2: VIII, 400 S., geb. \$ 39.50. — ISBN 90-277-0754-5

Liquid Fuels From Coal. Herausgegeben von R. T. Ellington. Academic Press, New York 1977. XVII, 273 S., geb. \$ 14.50. — ISBN 0-12-237250-6

Koordinations-chemische Katalyse organischer Reaktionen. Von J. Pracejus. Band 64 der Reihe „Technische Fortschrittsberichte“. Herausgegeben von H. Fürst. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden 1977. 287 S., geb. ca. DM 43.—.

Modern Practice of Gas Chromatography. Von R. L. Grob. John Wiley & Sons, New York 1977. XVI, 654 S., geb. \$ 28.00. — ISBN 0-471-01564-4