

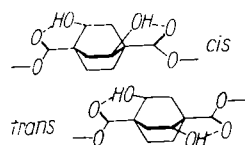
Neue Experimente zur Erklärung der Faserbildung

H. Batzer, Basel

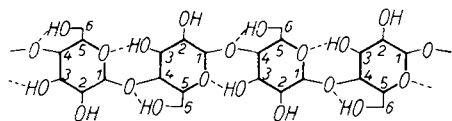
GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden am 9. November 1961

Polyester können Modellsubstanzen zur Untersuchung der Voraussetzung der Faserbildung sein. Die bereits vorliegenden Befunde über die Abhängigkeit der Faserbildung von Molekulargewicht und Konstitution der Monomeren [1] wurden durch weiteres experimentelles Material ergänzt.

An Polyestern von Ketodicarbonsäuren, z. B. Ketopimelinsäure, konnte gezeigt werden, daß sie durch katalytische Hydrierung in Polyester mit Hydroxyl-Gruppen übergeführt werden können. Diese Beobachtung wurde benutzt, um Polyester mit mehreren freien Hydroxylgruppen als Modellsubstanzen der Cellulose zu synthetisieren. So wurden Polyester aus Bicyclo[2.2.2]octandion-dicarbonsäure mit Hexandiol hergestellt. Das Ausgangsprodukt wurde aus Succinylobernsteinsäureester, der in 1.4-Stellung durch eine Äthylengruppe verknüpft wurde, erhalten. Die genannten Polyester (I) besaßen bei einem Molekulargewicht von ca. 20000 einen Erweichungspunkt von ca. 180 °C und zeigten gute Faserbildung. Nach der Hydrierung lag der Erweichungspunkt bei 80 °C, und die Faserbildung war verloren gegangen. Als Voraussetzung für diesen Befund wurden Strukturformeln



Bicyclorüst von I. Andeutung möglicher Wasserstoffbrückenbindungen durch gestrichelte Linien



Schema der Cellulosekette mit Andeutung möglicher Wasserstoffbrückenbindungen.

[1] Vgl. u. a. H. Batzer, Angew. Chem. 67, 556 (1955).

mit Chelatbindungen diskutiert, Chelatbindungen ließen sich IR-spektroskopisch nachweisen. Die Chelatbindung fixiert hier sowohl die cis- als auch die trans-Gruppierung, so daß das hydrierte Produkt als Isomeren-Gemisch vorliegt.

[VB 548]

Zur Prüfung der Feuergefährlichkeit von Aerosolen

W. Roth und U. Ferrati, Basel und Mailand

Internationaler Aerosolkongreß,
Luzern, 6. Oktober 1961

Die Prüfung zweiphasischer, mit wechselnden Anteilen an brennbaren Stoffen versehener Aerosolformulierungen im *Flame Projection Test* und im *Closed Drum Test* der CSMA (Chemical Specialties Manufacturers Association) ergab:

Der *Flame Projection Test*, das heißt die Ausbildung der Flammenlänge, ist abhängig von der Konzentration der im Aerosol vorhandenen Anteile an brennbaren Stoffen, und zwar ist es gleichgültig, ob es sich bei den brennbaren Stoffen um bei Normaldruck und Normaltemperatur flüssige oder unter Druck verflüssigbare Kohlenwasserstoffe handelt. Ferner kann die Flammenlänge von den physikalischen Eigenschaften des Sprühnebels beeinflusst werden (Zusammensetzung des Aerosols und Ventiltyps).

Der *Closed Drum Test* ergibt bei Aerosolen mit brennbaren Stoffen dann ein positives Resultat, d. h. eine Explosion, wenn die Konzentration des brennbaren Stoffes den Bereich der unteren Explosionsgrenze erreicht hat. Es ist auch hier gleichgültig, ob der brennbare Stoff bei Normalverhältnissen flüssig oder unter Druck verflüssigbar ist.

Es wurde vorgeschlagen, die Feuergefährlichkeit des fertigen Aerosols an Hand von Testmethoden, die den praktischen Anforderungen Rechnung tragen, zu kontrollieren und die Beurteilung nicht auf einzelne brennbare Komponenten der Aerosolformulierung abzustellen. Das würde dem Hersteller von Aerosolprodukten die aus technischen und wirtschaftlichen Gründen notwendigen Freiheiten gewährleisten, und die Behörden könnten den Verkauf allzu feuergefährlicher Aerosole wirksam verhindern.

[VB 539]

RUNDSCHAU

Komplexe des dreiwertigen Silbers erhielten M. Jenšovský und M. Skála, indem sie Folien aus reinem Silber in alkalischer Lösung in Gegenwart von Perjodat oder Tellurat anodisch oxydierten. Zur Vermeidung von Überzügen niederwertiger Silber-Verbindungen auf der Anode muß bei möglichst niedriger Temperatur und kleiner Stromdichte gearbeitet werden. Je nach dem *pH* wurden verschiedene Natrium- und Kalium-Salze des Diperjodato-argentat(III)-Ions, $[\text{Ag}(\text{JO}_4)_2]^-$, in Form braunroter bis gelbroter Kristalle isoliert. Ditetellurato-argentat(III) wurde als gelbes, kristallines Natrium-Salz $\text{Na}_7\text{H}_2[\text{Ag}(\text{TeO}_6)_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ gefaßt. Beide Argentate(III) sind diamagnetisch. Sie werden sehr leicht zu Silber(I) reduziert. (Z. anorg. allg. Chem. 312, 26 [1961]). -Ko. [Rd 990]

Nitroso-boranate haben R. A. Wiesboeck, A. R. Pitochelli und M. F. Hawthorne dargestellt. Einwirkung von NO_2 (gelöst in CH_2Cl_2) oder von NO^+ Fe^{3+} auf das $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ -Ion (als Triäthylammonium-Salz) ergab $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{B}_{14}\text{H}_{12}\text{NO}$ in Form purpurfarbener Kristalle. Die NO-Gruppe wird katalytisch leicht zu $-\text{NH}_2$ reduziert. Bei Anwendung von gasförmigem NO_2 wurden Verbindungen mit mehreren NO-Gruppen erhalten, nämlich $\text{B}_{10}\text{H}_6(\text{NO})_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_4$ und $\text{B}_{10}\text{H}_6(\text{NO})_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_4$. Beide Verbindungen sind rote, kristallisierte Festkörper; die Trinitroso-Verbindung ist stoßempfindlich. (J. Amer. chem. Soc. 83, 4108 [1961]). -Ko. [Rd 992]

Die Trennung von Rubidium und Caesium gelingt nach J. Krtil durch Ionenaustausch mit Ammonium-phosphorwolframat und anschließende fraktionierte Elution. Als Säulenfüllung dient auf Asbest frisch gefälltes Ammonium-1-phosphor-12-wolframat. Dieses tauscht Ammonium- gegen Rubidium- und Caesium-Ionen aus, die Austauscherkapazität beträgt $2/3$ des theoretischen NH_4^+ -Gehalts. Man eluiert Rubidium mit 1 n NH_4NO_3 und Caesium mit 6 n NH_4NO_3 . (J. inorg. nucl. Chem. 19, 298 [1961]). -Ko. [Rd 995]

Technetiumhexafluorid stellten H. Selig, C. L. Chernick und J. G. Malm durch Einwirkung von Fluor auf Technetium-Metall bei 400 °C dar. Die Ausbeute betrug nach Reinigung durch fraktionierte Sublimation über 90 %. TcF_6 ist eine leicht flüchtige, gelbe Substanz vom Fp 33 °C. Der Dampfdruck beträgt bei 15,7 °C 140 Torr. Es wurden zwei Modifikationen gefunden, der Umwandlungspunkt liegt bei -3,5 °C. Beide Modifikationen sind mit den Hoch- bzw. Tieftemperatur-Modifikationen anderer Übergangsmetallhexafluoride isomorph. (J. inorg. nucl. Chem. 19, 377 [1961]). -Ko. [Rd 996]

Über Benstonit, $\text{Ca}_7\text{Ba}_6(\text{CO}_3)_{13}$, ein neues Ba-Ca-Carbonat, berichtet F. Lippmann. Es wurde im Baryt-Tagebau in Hot Spring County, Arkansas, als spaltenfüllendes Material neben Quarz, Baryt und Calcit gefunden. Es bildet weiße bis elfen-

beinfarbige Massen mit rhomboedrischer Spaltbarkeit. Die Härte beträgt 3-4, die Dichte $3,596 \text{ g/cm}^3$, $n_{\omega} = 1,6905$, $0,0005$, $n_e = 1,527 \pm 0,001$. Laue-Symmetrie C_{3i-3} ; Raumgruppe C_{3i}^2 $R\bar{3}$ oder C_{3i}^2 $R\bar{3}$, $a_0 = 18,28 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c_0 = 8,67 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Die chemische Zusammensetzung entspricht $(\text{Ca}_{0,874}\text{Mg}_{0,113}\text{Mn}_{0,013})\cdot(\text{Ba}_{0,879}\text{Sr}_{0,121})_2(\text{CO}_3)_{13}$. Die hexagonale Elementarzelle enthält 3 Einheiten. (Naturwissenschaften 48, 550 [1961]). Ma. [Rd 932]

Ein Silicium-Analogon des Cyclopentadiens ist nach *R. A. Benkeser, R. F. Grossman und G. M. Stanton* aus dem 1,1-Dichlor-silacyclopentan (I) (K_p 142–143°C), welches aus SiCl_4 mit dem Di-Grignard-Reagenz des 1,4-Dibrombutans erhalten wird, zugänglich. I liefert mit 2 Mol Sulfurylchlorid in Gegenwart von Benzoylperoxyd isomere Tetrachlor-Derivate, welche beim Passieren eines heißen Rohres mit Füllkörpern bei 525–540°C 1,1-Dichlor-silacyclopentadien (II), eine farblose Flüssigkeit, K_p 130°C (Zers.), liefern. II geht mit Phenylmagnesiumbromid in 1,1-Diphenyl-silacyclopentadien (Fp 55–56°C) und mit LiAlH_4 in Silacyclopentadien (K_p 60–62°C) über. (*J. Amer. chem. Soc.* 83, 3716 [1961]).

-De. [Rd 971]

Einen elektrophilen Angriff von Fluorolefinen durch Metall-Ionen beobachteten *W. T. Miller jr., M. B. Freeman, J. H. Fried* und *H. F. Koch*. HgF_2 addiert sich in HF bei 85°C an $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ bzw. $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ zu $((\text{CF}_3)_2\text{CH})_2\text{Hg}$ (Fp 39°C) bzw. $((\text{CF}_3)_2\text{CF})_2\text{Hg}$ (Kp₇₄₀ 116, 6°C). Bei Gegenwart von HgCl_2 neben HgF_2 entstand aus Perfluorpropen $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-\text{HgCl}$ (Fp 78°C), das mit überschüssigem Perfluorpropen bei 85°C nicht weiter reagierte. Auch von Silber-Ionen werden die Fluorolefine elektrophil angegriffen, doch erfolgt hier Weiterreaktion mit der Flußsäure. Ag^+ katalysiert daher die Addition von HF an Fluorolefine. (*J. Amer. chem. Soc.* 83, 4106 [1961]). Ko. [Rd 993]

n-Alkyl-perchlorate synthetisierten *J. Radell, J. W. Connolly* und *A. J. Raymond* aus den Alkyljodiden und wasserfreiem Silberperchlorat. Zur Stabilisierung der stoß- und hitzeempfindlichen Verbindungen $n\text{-C}_m\text{H}_{2m-1}\text{-O ClO}_3$ ($m = 5$ bis 8) wurde mit einer Harnstoff-Methanol-Lösung behandelt, worauf sich schwerlösliche Harnstoff-Einschlußverbindungen bildeten. Die Stabilität dieser Einschlußverbindungen, die in kleinen Mengen (ca. 0,5 g) gegen Stoß unempfindlich waren, stieg mit wachsender Alkyl-Kettenlänge. (*J. Amer. chem. Soc.* **83**, 3958 [1961]). Ko. [Rd 994]

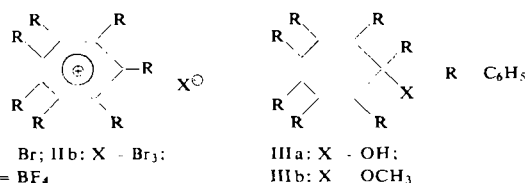
Die Chinon-Dehydrierung, eine allgemeine Präparationsmethode, haben *D. H. Reid, M. Fraser, B. B. Molloy, H. A. S. Payne* und *R. G. Sutherland* zur Darstellung stabiler Kohlenwasserstoff-Kationen ausgearbeitet. Durch Reaktion von Tetrachlor-1.2-benzochinon (I), 2.3-Dichlor-5.6-dicyan-1.4-benzochinon (II) und Chloranil (III) mit Cycloheptatrien erhielten sie eine Reihe neuer Verbindungen, so aus II Tropylium-2.3-dichlor-5.6-dicyan-1.4-chinolat, schwarze Nadeln, Fp 177–178°C (Zers.) (91 %), in Gegenwart von HClO₄ Tropyliumperchlorat, in Gegenwart von Oxalsäuredihydrat Tropyliumtetraoxalat, farblose Spieße, Fp 140–145°C (Zers.), mit KJ Ditropyliumjodid-trijodid, dunkelbraune Nadeln, Fp 128,5–129,5°C, analog das Hydrogensulfat, farblose Nadeln, Zers. 175°C und das Toluol-p-sulfonat, Platten, Fp 125 bis 130°C (Zers.). 1.2.3-Triphenyl-cyclopropen konnte in folgende Triphenyl-cyclopropenyliumsalze überführt werden: Perchlorat, farblose Nadeln, Fp 229–231°C (Zers.), Pikrat, gelbe Nadeln, Fp 193–197°C, Jodid, gelbe Nadeln, Fp 221 bis 224°C. Ferner ließen sich Perinaphthenylium-, 5-Methylphenanthridinium-, Acridinium- u. a. Salze erhalten. (Tetrahedron Letters 15, 530 [1961]). – De. [Rd 969]

Die Hydroborierung von Acetylenen liefert nach *H. C. Brown* und *G. Zweifel* zunächst substituierte Vinylborane. Diese ergeben bei Protonolyse cis-Olefine in hoher Ausbeute und Reinheit. Oxidation der Vinylborane mit Wasserstoffperoxyd in schwach alkalischer Lösung führt zu den entsprechenden Ketonen oder, wenn man von terminalen Acetylenen aus-

geht, Aldehyden. Behandelt man die Acetylene mit einem großen Überschuß an nicht sterisch gehinderten Boranen, so tritt zweifache Hydroborierung ein. Dabei treten die beiden Bor-Atome vorwiegend an das gleiche C-Atom, denn aus 1-Hexin läßt sich durch nachfolgende Oxydation überwiegend Hexanal, aber nur wenig 1,2-Hexandiol gewinnen. (J. Amer. chem. Soc. 83, 3834 [1961]). —Ko. [Rd 989]

Die polarographische Bestimmung von Aminosäuren gelingt nach *M. Matsuoka* durch Oxydation mit Kaliumperjodat bei Threonin, Serin, Methionin, Cystin und Cystein. KJO_4 reagiert mit Threonin und Serin im Verhältnis 1:1 ($\text{pH} = 9$), mit Cystin 2:1, Cystein 3:2 ($\text{pH} = 7$) und mit Methionin im Verhältnis 1:1 ($\text{pH} 4$). Andere Aminosäuren stören nicht. (*J. chem. Soc. Japan, pure chem. Sect. (Nippon Kagaku Zasshi) 82, 1193 [1961]*). De. [Rd 966]

Salze des Heptaphenyltropylium-Ions stellte *M. A. Battiste* dar. Heptaphenyltropyliiden (I) läßt sich mit Brom in CCl_4 zu Heptaphenyltropylium-bromid bromieren (IIa, rote Nadeln, Fp (Zers.) 265 270°C), das mit überschüssigem Brom das Tribromid IIb ergibt (orangefarbene Prismen, Fp (Zers.) 270 272°C). Mit AgNO_3 fällt sofort AgBr . IIa wird mit LiAlH_4 in guter Ausbeute wieder zu I reduziert. Mit Wasser oder Methanol entstehen Heptaphenyltropylialkohol (IIIa) bzw. -methylläther (IIIb), die sich mit Säuren leicht zu den

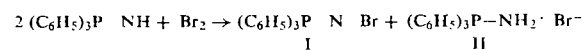


IIa: X = Br; IIb: X = Br₃;
IIc: X = BF₄

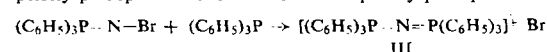
Salzen umsetzen lassen, z. B. mit HBF_4 zum Tetrafluorborat IIc. Das pK_A des Heptaphenyltropylium-Ions ist in Methanol/Acetonitril (1:1) um wenigstens 3 pK -Einheiten kleiner als das des unsubstituierten Ions. Das letztere ist also stabiler. (J. Amer. chem. Soc. 83, 4101 [1961]). Ko. [Rd 997]

Die „Königin-Substanz“ der Honigbienen, trans-9-Oxodec-2-ensäure (I), wurde von J. Kennedy, N. J. McCorkindale und R. A. Raphael aus Tetrahydro-2-hydroxypyran, dessen Kondensation mit Malonsäure zu 7-Hydroxyhept-2-ensäure (einem hochviscosen Öl mit $K_{p0,1}$ 152°C, n_D^{20} 1,4870) deren Überführung in die 7-Bromsäure ($K_{p0,1}$ 120°C, Nadeln aus Petroläther, Fp 64°C), Weiterbehandlung mit Äthylacetessigester und nachfolgender Hydrolyse erhalten. I bildet Kristalle (aus Petroläther), mit dem Fp 54,5–55°C und ein Semicarbazon vom Fp 163,5–164,5°C. (Proc. chem. Soc. [London] 1961, 3813 [1961]). -De. [Rd 972]

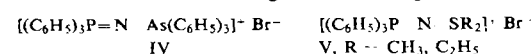
Über Triphenylphosphin-bromimin und eine neue Aminosäure-Synthese berichten *R. Appel* und *A. Hauss*. Triphenylphosphin läßt sich durch Brom in Benzol bromieren:



Das Bromimin I ist in Benzol löslich und dadurch vom Iminium-bromid II leicht trennbar. I, schwach gelbe Kristalle vom Fp 170 bis 172°C, setzt sich mit Triphenylphosphin in benzolischer Lösung zum Bis-triphenylphosphin-iminium-bromid III um, dessen Struktur u. a. durch die Austauschbarkeit von Br⁻ gegen NO₃⁻ und das Phosphor-Kernresonanzspektrum bewiesen wird. III entsteht ferner aus Triphenylphosphin-dibromid und Triphenylphosphin-imin.



Setzt man I mit Triphenylarsin oder Thioäthern um, so erhält man die zu III analogen Verbindungen IV und V.

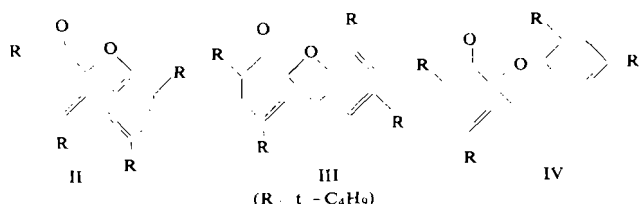


Der Austausch der NH-Gruppe des Triphenylphosphin-imins gegen Keton-Sauerstoff [1], der der *Wittigschen* Olefin-Syn-

[1] R. Appel u. A. Hauss, Chem. Ber. 93, 405 (1961).

these analog ist, läßt sich zu einer Aminosäure-Synthese ausweiten: Brenztraubensäure-ester wurde mit $(C_6H_5)_3P=NH$ in den α -Ketimino-ester und durch katalytische Hydrierung in Alaninester übergeführt. (Z. anorg. allg. Chem. 311, 290 [1961]). - Ko. [Rd 988]

Die Dehydrierung sterisch gehinderter Bis-phenole liefert nach Untersuchungen von *Eugen Müller, Rudy Mayer, B. Narr, A. Rieker* und *K. Scheffler* innere Spiro-chinoläther. 2,2'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetra-tert.-butyl-diphenyl (I) wird mit $K_3Fe(CN)_6$ oder mit 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenoxy zum inneren Chinoläther II (Fp 199 bis 201°C, Ausb. ~ 70 %) dehydriert. Reduktion von I mit HJ oder Triphenylphosphin gibt 1,3,6,8-Tetra-tert.-butyl-dibenzofuran; mit $LiAlH_4$ entsteht I zurück. 2,2'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetra-tert.-butyl-diphenylmethan läßt sich analog zum Dihydrofuran-Derivat III (Fp 153-155°C, Ausb. 83 %) dehydrieren. Intermediär ent-

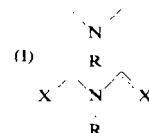


steht ein Aroxyl-Radikal, kenntlich an seiner blauen Farbe und dem Elektronenresonanz-Spektrum (Dreiliniensignal). Das spirocyclische Dihydropyran-Derivat IV erhält man durch Dehydrierung von 2-Methyl-4,6-di-tert.-butyl-phenol, wobei als Zwischenprodukt 2,2'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetra-tert.-butyl-diphenyläthan auftritt. (Liebigs Ann. Chem. 645, 25 [1961]). - Ko. [Rd 991]

Die Oxylumineszenz als neues Hilfsmittel zur Untersuchung der Polymerenstabilität untersuchte *G. E. Ashby*. Viele Polymere emittieren beim Erhitzen in Gegenwart von O_2 Licht („Oxylumineszenz“). Zwischen 100°C und 180°C beträgt die Lichtintensität 10^8 bis 10^{10} lm. Die λ -Verteilung des Lichts schwankt von Polymeren zu Polymeren, wobei Blau oder Blauviolett vorwiegt. In Polypropylen werden je emittiertes

Photon ca. 10^4 CO-Gruppen gebildet, in Polyäthylen ca. 10^6 . Die an der Lichtreaktion beteiligten Reaktionen sind nicht bekannt. Die Untersuchung der Oxylumineszenz liefert Unterlagen über die Oxydationsbeständigkeit eines Polymeren. Wirkung der Konzentration eines Antioxydans und synergistische Effekte von Antioxydanzen untereinander können mit Hilfe der Oxylumineszenz verfolgt werden. Die Methode ist sehr empfindlich und arbeitet rasch. (140. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 11 R). - Ma. [Rd 937]

3,8-Diazabicyclo[3.2.1]octan (I), ein neues Ringsystem, wurde von *E. Schipper* und *W. R. Boehme* bei Kondensationen von α,α' -Dibrom-adipinsäureestern (II) mit Aminen erhalten. 3,8-Dimethyl-(I)-2,4-dion ($R=CH_3$, $X=O$), Kp₁₃ 145-150°C, Fp (aus Pentan) 114-115°C, ist aus dem Dimethylester von II



und Methylamin in nur 3 %, aus dem Diäthylester mit 5 %, aus 1-Methyl-2-carbäthoxy-5-pyrrolidin-N-methyl-carboxamid durch 5-tägiges Erhitzen auf 160-180°C dagegen in 53 % Ausbeute erhältlich. Das 3,8-Di(2-diäthylaminoäthyl)-Derivat von I, Kp_{0,03} 175-180°C, n_D²⁰ 1,4840 ist aus dem Diäthylester von II mit Benzylamin in 16 % Ausbeute darstellbar. (J. org. Chemistry 26, 3599 [1961]). - De. [Rd 970]

Ein Platin/Seide-Hydrierungskatalysator wurde von *A. Akamatsu, Y. Izumi* und *S. Akabori* entwickelt. Durch Kochen von Seidenfibroin-Fäden mit wäßriger Lösung von Kaliumtetrachloroplatinat erhielten sie ein braunes, haarähnliches Seide-Platin-Chelat, das durch Hydrierung (9 atm, in Gegenwart von 1 % Essigsäure) einen schwarzen „Seide-Katalysator“ liefert. Er zeigt höchste Hydrierungswirkung für aromatische Nitro-Verbindungen; so ist seine Wirkung bei der Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin 250-mal so stark wie die eines PtO_2 -Katalysators der gleichen Pt-Konzentration. (Bull. chem. Soc. Japan 34, 1067 [1961]). - De. [Rd 942]

LITERATUR

Lehrbuch der organischen Chemie, von *L. F. Fieser* und *M. Fieser*, übersetzt von *H. R. Hensel*. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. 1960. 4. deutsche Aufl., XX, 1301 S., 51 Abb. u. 91 Tabellen, geb. DM 56. -

Wie schon bei der neubearbeiteten 3. Auflage des *Fieser und Fieser* [1] bemühten sich die Autoren, auch die 4. deutsche Auflage dieses beliebten und bewährten Lehrbuches der organischen Chemie durch mehrere Ergänzungen auf dem „neuesten Stand von Wissenschaft und Technik zu halten“. Dies ist wiederum in vortrefflicher Weise gelungen.

So wurde das Kapitel „Reaktionsmechanismen“ durch den Abschnitt „Brücken-Carboniumionen“ erweitert, der den besonders von *S. Winstein* in neuerer Zeit eingehend untersuchten Solvolysereaktionen an Bicyclo-(1.2.2)-heptan-Derivaten gewidmet ist. Erstmals wird auch die über die Arin-Stufe verlaufende nucleophile aromatische Substitution (im Kapitel „Phenole“) erwähnt. Den neueren Entwicklungen auf dem Gebiet der Polymerchemie wird durch eine kurze Beschreibung der *Ziegler*-Katalysatoren und ihre Verwendung für die Äthylen-Polymerisation Rechnung getragen. Weitere wertvolle Ergänzungen wurden dem Kapitel „Farbstoffe“ zuteil, in dem nun auch die chemischen Grundlagen der Farbphotographie behandelt werden sowie Abschnitte über Metallkomplex- und Reaktivfarbstoffe zu finden sind. Auch wurde

[1] Vgl. Angew. Chem. 70, 325 [1958].

die zu Azofarbstoffen heterocyclischer Amine führende oxydative Kupplung (*S. Hiinig*) berücksichtigt. Der Aufnahme neuerer Ergebnisse der Naturstoff- und Biochemie in den Kapiteln Steroide und Vitamine, besonders in den Abschnitten Biosynthese, Saponine und Sapogenine sowie Vitamin D gebührt besondere Beachtung. Nicht zuletzt wurden auch die Literaturzitate und biographischen Daten weiter vermehrt.

Nicht berücksichtigt wurden leider bei der Drucklegung der 4. Auflage einige der Korrektur bedürftige Ausführungen der 3. Auflage [1]. Einige kritische Bemerkungen seien zu den neuen Abschnitten erlaubt. Bei den „Brücken-Carboniumionen“ wurde nicht genügend die Bedeutung dieser nicht-klassischen Carboniumionen (auch im Hinblick auf andere Reaktionen) hervorgehoben. Auch wäre es wünschenswert, wenn die bei den Phenolen im Abschnitt „nucleophile Umlagerung“ nur kurz erwähnte nucleophile aromatische Substitution vom Arin-Typ im Kapitel „Theorie der aromatischen Substitution“ eingehender behandelt würde. Die Bedeutung der Al-organischen Katalysatoren ließe sich in einem Lehrbuch sicher noch besser demonstrieren, als allein durch Angaben über Anzahl und Höhe der US-Lizenzverträge. Der Abschnitt „Farbe und Konstitution“ läßt einen Hinweis auf das Elektronengas-Modell (*H. Kuhn*) vermissen.

In den übrigen Kapiteln gleicht die 4. Auflage nahezu vollständig der vorhergehenden. Ebenso wie diese kann auch die