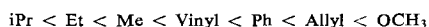


M. Tsutsui (New York) hat die große Zahl von Organoübergangsmetall-Verbindungen kritisch gesichtet, für die σ -Bindungen behauptet worden waren; übrig blieb eine relativ kleine Zahl sehr reaktionsfähiger Verbindungen des Ti, Cr, Cu, Ag und Au, die teilweise durch Anlagerung starker Elektronendonatoren stabilisiert werden können. Die Alkyltitan-Verbindungen können als Polymerisationskatalysatoren verwendet werden.

Therapeutische Anwendungen von Organometallverbindungen behandelte H. L. Yale (New Brunswick, N.J.). Aus der großen Zahl bekannter Organoarsen- und -antimon-Verbindungen werden nur wenige als Therapeutika benutzt. Mit ^{203}Hg markierte organische Quecksilber-Verbindungen finden Anwendung zur radiographischen Lokalisierung von Gehirntumoren.

R. Dessy (Cincinnati, Ohio) untersuchte die Austauschreaktionen zwischen Organometallverbindungen $\text{R}-\text{m}$ und $\text{R}'-\text{m}'$. Die Gleichgewichtslage ist eine Funktion der Differenz der Elektronegativitäten der Reste R und R' und der elektropositiven Eigenschaften der Metalle m und m': das elektropositivere Metall bevorzugt den elektronegativeren Rest. Für die Abschätzung der Gleichgewichtskonstanten lassen sich die Liganden nach steigender Negativität ordnen:



[VB 840]

Strahleninduzierte Chemilumineszenz

M. Höfert, München

Biochemisches Kolloquium der Universität Gießen,
am 26. Juni 1964

Tetralin, Cyclohexan, Cumol, Ölsäure, Ölsäure-n-butylester und Linolsäure zeigen unter Sauerstoffeinfluß bei Zimmertemperatur eine stationäre Lichtemission der Größenordnung 10^3 Photonen/ $\text{cm}^3\text{-sec}$, die mit der Autoxydation der Substanzen in Verbindung gebracht wird.

Diese Chemilumineszenz konnte mit einer Apparatur zur „Lichtquantenzählung“ nachgewiesen werden, wobei die Meßeffekte mit 25 Photonen/ $\text{cm}^2\text{-sec}$ deutlich über dem „Rauschäquivalent“ der verwendeten Multiplier von 10–20 Photonen/ $\text{cm}^2\text{-sec}$ lagen. Das extreme Signal-Rauschverhältnis

wurde durch Verwendung eines Photovervielfachers 6256 A der Firma EMI erreicht. Durch Kühlung mit Trockeneis, Einstellung des Diskriminators, magnetische und elektrische Abschirmung der Röhre und durch eine Schaltung zur Unterdrückung von Impulsschauern konnte das Rauschen auf eine durchschnittliche Impulsrate von 30–50 Imp./min herabgedrückt werden. Die Apparatur gestattete ferner die Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Lichtemission nach Röntgenbestrahlung sowie die Bestimmung des Spektrums der Chemilumineszenz. Bei Temperaturerhöhung nimmt die stationäre Lichtemission der untersuchten Proben zu, die daraus berechnete Aktivierungsenergie liegt bei 15 kcal/Mol. Nach Sauerstoffentzug (eingehend untersucht wurde das Verhalten von Ölsäure-n-butylester) wird eine Abnahme der Lumineszenz festgestellt, so daß die Natur des Leuchtens als Chemilumineszenz verbunden mit einer Oxydation bestätigt werden konnte.

Nach den klassischen Vorstellungen über die Autoxydation organischer Verbindungen sind freie Radikale Träger der Reaktionskette, so daß eine Bestrahlung durch Erzeugung aktivierter Moleküle den chemischen Umsatz beeinflussen sollte. Tatsächlich findet man bei allen untersuchten Systemen nach Bestrahlung mit Licht und Röntgenstrahlen (1–10 kR) eine Erhöhung der Lichtemission (maximal 10^4 Photonen/ $\text{cm}^3\text{-sec}$). Bei Zimmertemperatur lassen sich zwei Abklingvorgänge unterscheiden: nach Ablauf der schnellen Phase (ungefähr 6 min nach Bestrahlungsende) wird ein langsamer Abfall über etwa 30 min sichtbar. Temperaturerhöhung drängt den schnellen Intensitätsabfall bei den meisten Substanzen zurück, und die langsame Phase wird vorherrschend. Dieses Verhalten konnte qualitativ durch Integration des Gleichungssystems der autoxydativen Kettenreaktion am Analogrechner unter der Annahme eines Rekombinationsleuchtens beim Zusammentreffen zweier Peroxyradikale bestätigt werden. Die Lichtemission hat für alle untersuchten Substanzen ein deutliches Maximum im blau-grünen Spektralbereich, entsprechend einer Reaktionsenthalpie von $\Delta H = 55$ kcal/Mol.

Als Radikalfänger oder Inhibitoren bekannte Stoffe (Ionol, β -Naphthol, Thiophenol) zeigen in einer Konzentration von 0,05 M eine deutliche Verminderung der Lichtemission in den Proben nach Strahleneinwirkung.

Die Versuchsergebnisse stützen die Hypothese strahleninduzierter freier Radikale und gleichzeitig die Gültigkeit des klassischen Mechanismus der Kettenreaktion nach Einwirkung ionisierender Strahlung im untersuchten Dosisleistungsreich (0,1–2 kR/min). [VB 835]

RUNDSCHAU

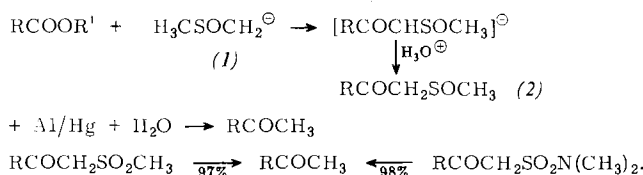
Einen neuen Kristallwachstumsmechanismus fanden R. S. Wagner und W. C. Ellis bei der Untersuchung der Whiskerbildung. Der sog. Dampf-Flüssig-Fest-Mechanismus kann zur Züchtung von Whiskern wie auch von gewöhnlichen Einkristallen dienen. Kennzeichnend ist, daß die Materialabscheidung aus der Gasphase an einem eine geeignete Verunreinigung enthaltenden Flüssigkeitströpfchen erfolgt. Beispielsweise bringt man zur Züchtung von Silicium-Kristallen eine Gold-Partikel von 10 μ bis 1 mm Durchmesser auf einen Silicium-Kristall. Dieser wird erhitzt, so daß die Gold-Partikel schmilzt und eine an Silicium gesättigte Gold-Silicium-Legierung bildet. Leitet man nun ein SiCl_4/H_2 -Gemisch über das Flüssigkeitströpfchen, so zersetzt sich das Gasgemisch an dem Tröpfchen, und dieses nimmt Silicium auf. Da hierdurch eine Übersättigung an Si eintritt, wird das überschüssige Silicium aus dem Tröpfchen ausgeschieden. Auf diese Weise wächst aus der Silicium-Unterlage langsam ein Kristall heraus, der an seiner Spitze das Gold-Silicium-Tröpfchen trägt. Für diesen Kristallwachstumsmechanismus ist das Vorhandensein von Kristallfehlern offenbar unnötig. / Chem. Engng. News 42, Nr. 11, 48 (1964) / -Ko. [Rd 82]

Die gaschromatographische Trennung isotoper Moleküle gelang J. W. Root, E. K. C. Lee und F. S. Rowland. Sie benutzten ein System aus zwei gleichen Kolonnen, welches durch eine geeignete Schaltung von den zu trennenden Gasen mehrfach durchlaufen werden kann. Mit dieser Anordnung konnten CH_4 und CD_4 sowie C_4H_{10} und C_4D_{10} getrennt werden. Cyclobutan und einfach tritiiertes Cyclobutan ließen sich bisher nur partiell trennen. / Science (Washington) 143, 676 (1964) / -Ko. [Rd 83]

Die Reaktion von Tetrakis(trifluormethyl)-diarsin mit Metallcarbonylen untersuchten W. R. Cullen und R. G. Hayter. Bis(cyclopentadienyleisendicarbonyl) und Bis(cyclopentadienylmolybdäntricarbonyl) liefern mit $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$ die einkernigen Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{As}(\text{CF}_3)_2)(\text{CO})_2]$ bzw. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{As}(\text{CF}_3)_2)(\text{CO})_3]$ als flüchtige, leicht lösliche Substanzen. Bei UV-Bestrahlung dimerisieren beide Komplexe unter CO-Abspaltung zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{As}(\text{CF}_3)_2)(\text{CO})]_2$ bzw. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{As}(\text{CF}_3)_2)(\text{CO})_2]_2$ mit Arsenbrücken-Struktur. Die Eisen-Verbindung existiert nach Ausweis der ^1H - und ^{19}F -

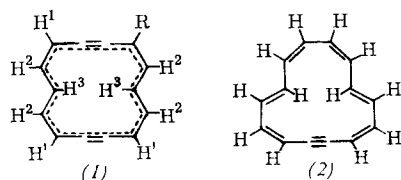
Kernresonanzspektren in zwei cis-trans-isomeren Formen, wobei die Menge der symmetrischen trans-Verbindung überwiegt. Mit Mangancarbonyl reagiert $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$ zu $[\text{Mn}(\text{As}(\text{CF}_3)_2)(\text{CO})_4]_2$, einer flüchtigen, gelben, kristallinen Verbindung. $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$ liefert mit Tetrakis-(trifluormethyl)-diarsin die flüchtige, dunkelrote Verbindung $[\text{Fe}(\text{As}(\text{CF}_3)_2)(\text{NO})_2]_n$. Aus dem Diamagnetismus und der Flüchtigkeit schließt man auf $n = 2$. / J. Amer. chem. Soc. 86, 1030 (1964) / -Ko. [Rd 86]

Eine neue Ketonsynthese beschreiben E. J. Corey und M. Chaykovsky. Das Methylsulfinyl-Carbanion (1) reagiert mit zahlreichen Estern unter Bildung von β -Ketosulfoxyden (2) (in Dimethylsulfoxyd-Tetrahydrofuran, 0°C , N_2 , Erwärmen auf Raumtemperatur, Wasserzusatz, Ansäuern): Ausbeute



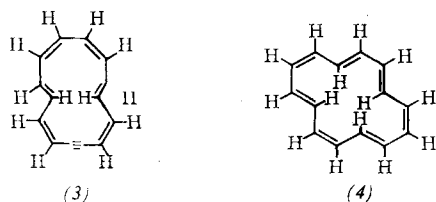
70 bis > 98 %. (2) gibt mit Al-Amalgam in Tetrahydrofuran/Wasser (90:10), glatt Ketone; Ausbeute 70 bis > 98 %. β -Ketosulfone und β -Ketosulfonamide geben die gleiche Reaktion. Die Ketonsynthese ist auch auf einige polyfunktionelle Ester anwendbar, z. B. Azelainsäuredimethylester, der mit 82 % Ausbeute Undecan-2,10-dion liefert. / J. Amer. chem. Soc. 86, 1639 (1964) / -Ma. [Rd 77]

Die elektrophile Substitution aromatischer 14-gliedriger konjugierter Ringsysteme untersuchten Y. Gaoni und F. Sondheimer. 1,8-Bis-dehydro-[14]-annulen (1) und Mono-dehydro-[14]-annulen (2) oder (3) sind, in Übereinstimmung mit den NMR-Spektren, als aromatisch, [14]-Annulen (4) als nichtaromatisch erkannt worden. In Einklang hiermit wurde jetzt gefunden, daß sich (4) nicht wie die Dehydroverbindungen nitrieren, sulfonieren und acylieren läßt. (1) bildet mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in Acetanhydrid bei Raumtemperatur



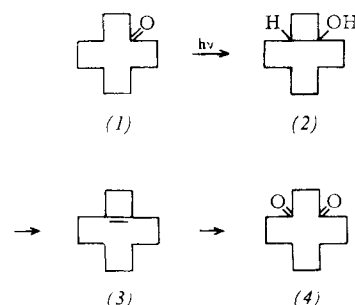
R = H, SO_3Me , NO_2 , COMe

eine Mononitroverbindung, schwarze Nadeln, Zers. 200°C (Ausbeute 25 %). Sulfonierung von (1) mit Oleum in Dioxan gibt eine wasserlösliche Sulfonsäure, die über das Ag-Salz mit Methyljodid in den Methylester übergeführt werden kann (30 %). Acylierung von (1) mit Acetanhydrid und BF_3 -Ätherat in CH_2Cl_2 liefert in schlechter Ausbeute ein Acetyl-Derivat, braune Kristalle. (2) geht bei Nitrierung in eine Mononitroverbindung über, dunkelbraune Nadeln, Fp = $185-186^\circ\text{C}$ (Zers.) (20 %), bei Sulfonierung und Methylierung in zwei isomere Monomethylsulfonate, Fp des Gemisches $153-154^\circ\text{C}$, dunkelrote Platten, die dünnschicht-chromatographisch getrennt werden können. Bei Acylierung mit Acetanhydrid entsteht mit schlechter Ausbeute ein Acetyl-Derivat. (1) und (2) bilden mit Verbindungen wie



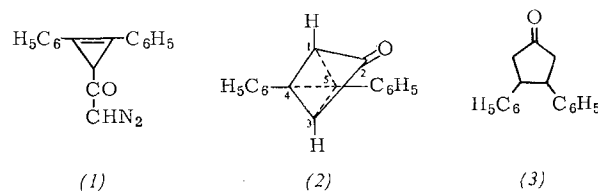
1,3,5-Trinitrobenzol 1:1- π -Komplexe, nicht jedoch (4). Es reagiert aber auf Grund seiner nichtaromatischen Natur im Unterschied zu (1) und (2) mit Maleinsäureanhydrid. / J. Amer. chem. Soc. 86, 521 (1964) / -Ma. [Rd 70]

Eine photochemisch induzierte transannulare Wasserstoffverschiebung an Cyclododecanon (1) beobachteten B. Camerino und B. Patelli. Bei der Bestrahlung von (1) in Cyclohexan mit einer Hg-Hochdrucklampe (75 W) entsteht in 85-proz. Ausbeute Bicyclo[8.2.0]dodecan-1-ol (2), Fp = $38-40^\circ\text{C}$. Behandlung mit SOCl_2 in Pyridin liefert unter transannularer Wasserabspaltung (3), das mit $\text{KMnO}_4/\text{HJO}_4$ zu Cyclodode-



can-1,4-dion (4) oxydiert wird, Fp = $78-80^\circ\text{C}$. (4) wurde zum Vergleich auch über mehrere Stufen aus Cyclododecanol synthetisiert. / Experientia 20, 260 (1964) / -Re. [Rd 103]

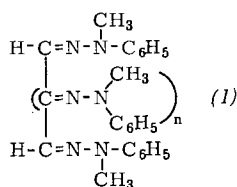
Über die Synthese des neuen, extrem spannungsreichen Tricyclo[1.1.1.0^{4,5}]penten-Systems berichtet S. Masamune. UV-Bestrahlung einer 0,5-proz. Lösung von 1,2-Diphenyl-3-diazomethylketocyclopropan (1) in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur liefert unter N_2 -Entwicklung das Keton (2), Fp = $139-140^\circ\text{C}$ (Zers.), das durch Kieselsäure-Chromatographie isolierbar ist. IR- und NMR-Spektrum stehen mit der angenommenen Konstitution in Einklang. Katalytische Hydrierung führt zu cis-3,4-Diphenylcyclopentanone (3), Fp = $106-107^\circ\text{C}$. (2) entsteht offensichtlich durch intramolekulare Addition eines photolytisch gebildeten α -Ketocarbens



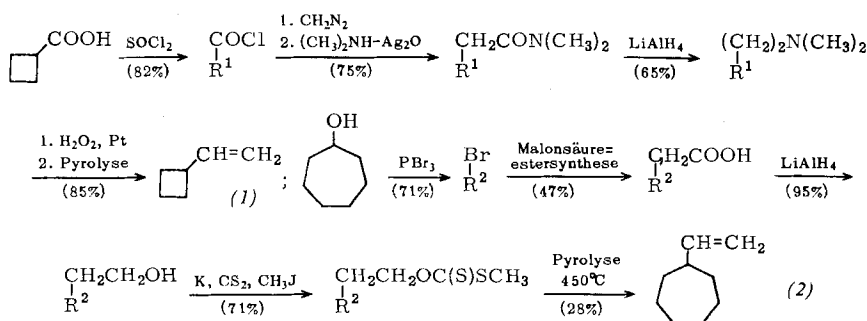
an die Doppelbindung von (1). 1,2-Di-n-propyl-3-diazomethylketocyclopropan gibt ein (2) analoges Keton. / J. Amer. chem. Soc. 86, 735 (1964) / -Ma. [Rd 987]

Über die Synthese substituierter Benzoesäuren, Benzonitrile und Benzaldehyde berichten F. Effenberger und R. Gleiter. Die Substanzen sind aus p-substituierten N-Alkyl- und N-Arylbenzoesäureamiden, die in guter Ausbeute aus Benzol-Derivaten mit Isocyanaten nach Friedel-Crafts erhalten werden, zugänglich. Verseifung N-substituierter Benzoesäureamide, z. B. p-Chlorbenzanilid, mit alkoholischer KOH liefert p-substituierte Benzoesäuren, z. B. p-Chlorbenzoesäure (91 % Ausbeute). Der von-Braun-Abbau N-substituierter Benzamide, z. B. N-Cyclohexyl-p-toluylsäureamid, führt zu Nitrilen, z. B. p-Tolynitril (100 % Ausbeute). Die Aldehydsynthese nach A. Sonn und E. Müller über die Imidchloride, die mit $\text{Sn}(\text{II})$ -Chlorid zu Schiffchen Basen reduziert und anschließend sauer zu Aldehyden hydrolysiert werden, ermöglicht die Herstellung einiger aromatischer Aldehyde, besonders solcher, die durch direkte Formylierung nicht zugänglich sind, z. B. p-Fluorbenzaldehyd und 2,4-Dichlorbenzaldehyd (83 bzw. 61 % Ausbeute). / Chem. Ber. 97, 480 (1964) / -Ma. [Rd 5]

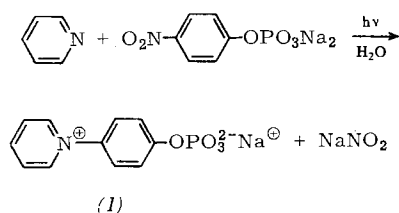
Alkazone sind eine neue Klasse stark ungesättigter Verbindungen, die nach *O. L. Chapman, W. J. Welstead jr., T. J. Murphy* und *R. W. King* durch vollständige Oxydation von Zuckern mit 1-Methylphenylhydrazin erhalten werden. Behandlung von 1,3-Dihydroxyaceton, Erythrose, Arabinose und Xylose mit überschüssigem 1-Methylphenylhydrazin in Wasser/Äthanol/Essigsäure gibt mit 94, 55, 30 bzw. 39 % Ausbeute die kristallinen Alkazone; Fp = 124,5–127, 141–151 und 156 bis 159,5 (Polymorphe), 150–152 bzw. 150–152 °C. Arabinose



und Xylose liefern identische Alkazone. Die Ausbeuten aus C₆-Zuckern sind schlecht; die Reaktion verläuft langsam. Die Konstitution (1) steht mit der Gruppenanalyse und IR- sowie NMR-Spektren in Einklang. / *J. Amer. chem. Soc.* 86, 732 (1964) / –Ma. [Rd 991]



Eine neuartige lichtinduzierte nucleophile aromatische Substitution fanden *R. L. Letsinger* und *O. B. Ramsay*. Pyridin reagiert mit p-Nitrophenylphosphat in Gegenwart von Licht unter Bildung von 1-Phenylpyridinium-4'-phosphat (1). Diese lichtinduzierte Austauschreaktion verläuft rasch bei 3 °C in verdünnter wässriger Lösung oder in Eis bei ≈ –70 °C. Das Hexahydrat von (1) ist beständig, zersetzt sich aber beim Erhitzen oder beim Trocknen im Vakuum bei Raumtemperatur



teilweise zu farbigen Produkten. Die Konstitution von (1) wurde durch saure Hydrolyse zu Phosphorsäure und 1-(p-Hydroxyphenyl)-pyridiniumchlorid (50 % Ausbeute) bewiesen. / *J. Amer. chem. Soc.* 86, 1447 (1964) / –Ma. [Rd 992]

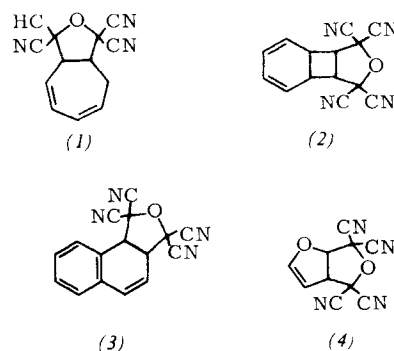
Das Cancerogen Dimethylnitrosamin reagiert in vivo mit Leber-Thiolgruppen. *V. M. Craddock* injizierte Ratten ¹⁴C-markiertes Nitrosamin und arbeitete nach 5 Std. die Leber in säurelösliche Fraktionen und Leberproteine auf. Die Radiomarkierung war in Form von S-Methylcystein und S-Methylcysteinsulfon (nach H₂O₂-Oxydation) sowohl im Protein wie im säurelöslichen Anteil zu finden. Damit ist am intakten Tier bewiesen, daß das Cancerogen Gewebe-Thiolgruppen zu methylieren vermag, wie es aus Versuchen in vitro bekannt ist. / *Proc. biochem. Soc.* 1964, 33 P, in *Biochem. J.* 90, No. 2 (1964) / –De. [Rd 993]

Die ω-Oxydation von langkettigen Fettsäuren in Rattenleber wiesen *B. Preiss* und *K. Bloch* nach. Bei der Untersuchung der enzymatischen Desaturierung von Stearin- und Palmitinsäure zu den entsprechenden ungesättigten Säuren fanden die Autoren durch Zufall, daß eine durch wiederholtes Einfrieren und Auftauen gealterte Lebermikrosomenfraktion aus Stearinsäure 1.18-Octadecandisäure, wahrscheinlich über 18-Hydroxystearinsäure, synthetisiert. Normalerweise entstehen diese Dicarbonsäuren nur in geringem Ausmaß. Durch die Vorbehandlung der Mikrosomenfraktion kann aber der Anteil der ω-Oxydation bis zu etwa 20 % gesteigert werden. Anscheinend werden nicht die CoA-Ester der Fettsäuren als Substrate benutzt. Die Dicarbonsäuren können offenbar von beiden Seiten her durch β-Oxydation abgebaut werden. Die normale β-Oxydation wird im Gegensatz zur ω-Oxydation von mitochondrialen Enzymen katalysiert. / *J. biol. Chemistry* 239, 85 (1964) / –Sch. [Rd 46]

Die Synthese kristallinen Polyvinylcyclobutans und Polyvinylcycloheptans beschreiben *C. G. Overberger, H. Kaye* und *G. Walsh*. Vinylcyclobutan (1) und Vinylcycloheptan (2) wurden durch nachstehende Reaktionen erhalten:

Polymerisation von gaschromatographisch gereinigtem (1) mit Triisobutyl-Al/TiCl₄ gab festes Polyvinylcyclobutan (24,5 % Ausbeute; 34 % benzollöslicher Anteil). Aus (2) wurde analog Polyvinylcycloheptan erhalten (9,8 % Umwandlung; 100 % benzollöslich, 58,8 % ätherunlöslich). / *J. Polymer Sci. A* 2, 755 (1964) / –Ma. [Rd 986]

Die Addition von Tetracyanäthylenoxyd an Dipolarophile, vorwiegend Di- und Polyene, untersuchten *P. Brown* und *R. C. Cookson*. In allen Fällen, ausgenommen bei Anthracen, entstand durch 1,3-Addition des Oxyds an eine Doppelbindung des Dipolarophils ein Tetracyantetrahydrofuran-Addukt. Zahlreiche Reaktionen gaben außerdem Oxydationsprodukte des Dipolarophils und Tetracyanäthylen oder dessen Addukt. Bei Anthracen ist die 1,3-dipolare Cycloaddition



energetisch ungünstig (Bildung von Tetracyanäthylen-Addukt, Anthron, Anthrachinon, Dianthrone). Beispiele: Cycloheptatrien → (1), Cyclooctatetraen → (2), Naphthalin → (3), Furan → (4). / *Proc. chem. Soc. (London)* 1964, 185 / –Ma. [Rd 76]

$$\begin{array}{l}
 (1) \quad \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{COCl} \\ | \quad | \\ \text{R}-\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{R} \\ || \\ \text{O} \end{array} \longrightarrow 2 \text{RNCO} + \text{HCl} \\
 (2) \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{H}-\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{COCl} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NCO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{NCO} \end{array} + \text{HCl}
 \end{array}$$

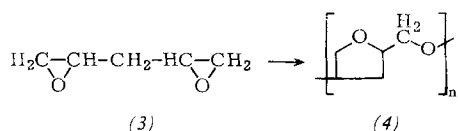
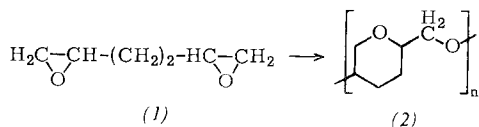
thermisch nur schwer, aber leicht katalytisch bei 25°C. Die gute Zugänglichkeit der Allophanoylchloride aus Harnstoffen und Phosgen ermöglicht so eine vorteilhafte Isocyanatsynthese. / 147. Meeting Amer. chem. Soc. 1964, 35 N / -Ma. [Rd 985]

$$\begin{array}{l}
 \text{H}_3\text{C}-(\text{C}\equiv\text{C})_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (1) \\
 \downarrow \\
 \text{H}_3\text{C}-(\text{C}\equiv\text{C})_4-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2 \quad (4) \\
 \downarrow \\
 \text{H}_3\text{C}-(\text{C}\equiv\text{C})_4-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\underset{\text{OR}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2 \quad (2) \text{ R} = -\text{COCH}_3 \\
 \hspace{15em} (3) \text{ R} = \text{H} \\
 \text{H}_3\text{C}-(\text{C}\equiv\text{C})_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\
 (6) \quad \rightarrow \quad \text{H}_3\text{C}-(\text{C}\equiv\text{C})_3-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\
 \hspace{15em} (5) \\
 \text{H}_3\text{C}-(\text{C}\equiv\text{C})_3-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{COOH} \\
 (7) \\
 \text{H}_5\text{C}_6-\text{CO}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{H}_5\text{C}_6-\text{CO}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2 \\
 (8) \hspace{15em} (9)
 \end{array}$$
$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{RO} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{RO} \quad \text{NH-NH}_2 \end{array} & \xrightarrow{\quad} & \begin{array}{c} \text{O}^- \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{RO} \quad \text{NH-NH}_2 \end{array} \xrightarrow{\text{J}_2} \\
 (1) & & (2)
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \xrightarrow{\text{R}^1\text{OH}, \text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{RO} \quad \text{O} \quad \text{OR}^1 \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \end{array} + \begin{array}{c} \text{RO} \quad \text{O} \quad \text{OR} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \end{array} \\
 \xrightarrow{\text{R}^1\text{OPO}_3^{2-}} \begin{array}{c} \text{RO} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OR}^1 \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagup \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \quad \text{O}^- \end{array}
 \end{array}$$
$$\begin{array}{ccc} \text{Pyridinium ring with } \text{N}^+\text{CH}_3 \text{ and } \text{COO}^- & \rightarrow & \text{Pyridine ring with } \text{COOH} \\ (1) & & (2) \end{array}$$

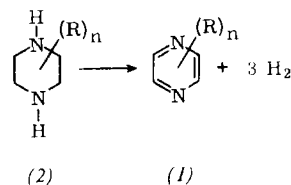
829

Die Cyclopolymerisation von Diepoxyden untersuchten *J. K. Stille* und *B. M. Culbertson*. 1,2,5,6-Diepoxyhexan (1), erhalten aus Hexa-1,5-dien mit Perbenzoesäure in CHCl_3 , gibt mit einigen Katalysatoren ein Polymeres (2), das Tetrahydropyran-Ringe enthält. Ein $\text{PF}_5/\text{H}_2\text{O}$ -Katalysatorsystem liefert ein lösliches Polymeres mit Viscositätszahlen bis 0,37. Polymerisationsgeschwindigkeit und Molgewicht hängen von Katalysator- und Wassermenge ab. Ein Diäthylzink/Wasser-System gibt ein höhermolekulares Polymeres sehr beschränkter



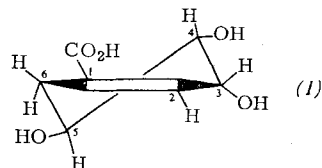
Löslichkeit und hoher Kristallinität, dessen löslicher Anteil die Viscositätszahl 0,45 hat. 1,2,4,5-Diepoxyptenan (3) wird von allen geprüften Katalysatoren in ein völlig unlösliches Polymeres (4) übergeführt. 3,4-Epoxytetrahydrofuran geht ebenfalls mit allen Katalysatoren in ein unlösliches Polymeres über. / *J. Polymer Science A* 2, 405 (1964) / -Ma. [Rd 990]

Die Synthese von Pyrazinen (1) durch Dehydrierung von Piperazinen (2) in der Dampfphase beschreiben *M. Cenker*, *D. R. Jackson*, *W. K. Langdon*, *W. W. Levis, jr.*, *S. D. Tarailo* und *G. E. Baxter*. In einem kontinuierlichen Prozeß wird unter Verwendung eines vorreduzierten, aus 80 % CuO und 20 % Cr_2O_3 bestehenden Katalysators bei 350 °C 2-Methylpiperazin mit maximal 89-proz. Ausbeute zu 2-Methylpyrazin dehydriert. Die Ausbeute sinkt nach 100 Std. auf ca. 50 %. Oxydation mit Luft und Reduktion mit Wasserstoff reaktivieren den Katalysator wieder. Alkalische oder saure Zusätze setzen die Katalysatoraktivität herab. Arbeiten bei mäßigem Druck erlaubt höhere Durchsätze und erhöhte Um-



wandlung. Durch den gleichen Prozeß werden Piperazin, 2-Äthylpiperazin, 2,6-Dimethylpiperazin und 2,3,5,6-Tetramethylpiperazin zu 79-89 % in die Pyrazine übergeführt. / *Ind. Engng. Chem., Prod. Res. Development* 3, 11 (1964) / -Ma. [Rd 71]

Die Konformation von Shikimisäure, einer wichtigen Zwischenstufe bei der Umwandlung von Kohlenhydraten in aromatische Verbindungen, untersuchte *L. D. Hall* in Lösung durch



NMR-Spektroskopie. Von den vier möglichen extremen Konformationen nimmt Shikimisäure aus energetischen Gründen eine Art Halbessel-Form (1) ein. / *J. org. Chemistry* 29, 297 (1964) / -Ma. [Rd 989]

Die cis-trans-Konfiguration der Peptidbindung N-monosubstituierter Amide untersuchten *L. A. La Planche* und *M. T. Rogers* durch NMR-Spektrographie. Nur die Formamide liegen – in Abhängigkeit vom Lösungsmittel – teilweise in der cis-Form vor, wie aus den zusätzlichen Maxima für $\delta_{\text{N-CH}_3}$ und $\delta_{\text{H-CO}}$ hervorgeht. Schon die Acetamide und alle höheren Verbindungen mit der Peptidbindung liegen vollständig in der trans-Form vor. Die früheren Ergebnisse der UV-, IR- und Raman-Spektrographie sowie von DK- und Dampfdruckmessungen stimmen hiermit überein. / *J. Amer. chem. Soc.* 86, 337 (1964) / -W. [Rd 81]

LITERATUR

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Dritte, völlig neugestaltete Auflage, herausgeg. v. *W. Foerst*, Redaktion *Hertha Buchholz-Meisenheimer*. Verlag Urban & Schwarzenberg, München-Berlin. Band 11: Kunststoffe bis Lithium. 1960, XII, 798 S., 308 Abb.; Band 12: Lösungsmittel bis Nitrochlorbenzole und -toluole. 1960, XII, 800 S., 226 Abb.; Band 13: Nitro- und Nitrosofarbstoffe bis Pikrinsäure. 1962, XV, 823 S., 158 Abb. Preis pro Band in Ln. DM 128.-. Sachregister für die Bände 3–13 (200 S., brosch.).

Bei der Durchsicht des Materials spürt man, wie die redaktionelle Erfahrung der ersten Bände [1] den neueren Bänden genutzt hat. Das Ziel, enzyklopädisch zu informieren, den allgemeinen Überblick zu liefern und außerdem bis in das Detail von Methoden und Rezepturen vorzustoßen, unmittelbare Gebrauchsanweisung für den Einzelfall zu liefern, wird immer besser erreicht. Dies gelingt dadurch, daß zahlreiche Spezialisten zur Sprache kommen – an den drei Bänden haben über 200 Autoren mitgearbeitet – und daß eine intensive redaktionelle Bearbeitung für straffe Gliederung und Querverbindungen sorgt und Wiederholungen und Überschneidungen ausmerzt. Betrachten wir einzelne Abschnitte näher.

[1] Vgl. *Angew. Chem.* 75, 584 (1963).

Bd. 11 enthält 18 Artikel, darunter: Kunststoffe, 119 S.; Lacke und Anstrichmittel, 138 S.; Lebensmittel, 128 S.; Lichterzeugung und Lichtmessung, 64 S. – Im Mittelpunkt des Kunststoffartikels stehen die Probleme der Eigenschaften (27 S.) und der Verarbeitung (39 S.). Eine gute Einführung (14 S.) stellt den allgemeinen Zusammenhang her. In weiteren Abschnitten werden Färbung, Oberflächenbehandlung, Prüfung und Analyse behandelt, und ein Abschnitt über Wirtschaftliches sowie Literatur beschließen den Artikel. Nicht zur Sprache kommen in diesem Artikel alle Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen – hier konnte auf zahlreiche Spezialartikel verwiesen werden. So wird Platz für detaillierte Angaben geschaffen. Der Abschnitt „Eigenschaften“ hat nur 5 S. Text, dagegen 8 S. Diagramme und 14 S. Tabellen, so daß man eine außerordentlich geschlossene Übersicht bekommt, und zwar für alle wichtigeren Kunststoffe, untergliedert nach Haupteigenschaftsklassen. (Abgewandelte Naturstoffe, amorph-kristalline und amorphe Thermoplasten, vernetzt, unvernetzt usw.) Im Abschnitt Oberflächenbehandlung erfährt man z.B., wie durch elektrostatisches Beflocken von Kunststoffen mit Textilfasern samt- und wildlederartige Folien hergestellt werden. Zur Färbung von PVC werden Rezepturen und 25 geeignete Pigmente aufgeführt. Der Abschnitt Prüfung enthält für 30 Eigenschaftswerte die für den Praktiker nötigen Angaben. Etwas knapp sind die wirtschaftlichen