

ren Messungen von *Elias*<sup>[3]</sup>, der in denselben Systemen negative osmotische Drucke gefunden hat; d. h. das Lösungsmittel strömt entgegen dem Konzentrationsgefälle. Diese Erscheinung wird auch als anomale Osmose bezeichnet. Unsere Methode der Molekulargewichtsbestimmung dürfte somit auch noch bei anomaler Osmose angewendet werden.

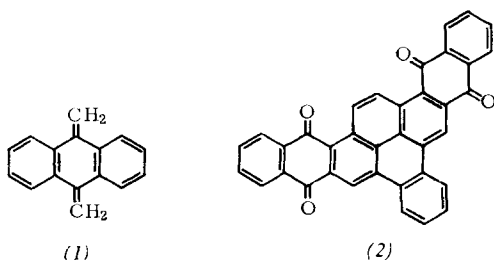
[3] H. G. Elias, Z. physik. Chem. N.F. 28, 301 (1961).

bar sein. Eine theoretische Erklärung der starken Konzentrationsabhängigkeit von  $\sigma$  wurde auf der Basis konzentrationsunabhängiger Reibungskoeffizienten und starker selektiver Adsorption des Gelösten an der Membran (was tatsächlich beobachtet wurde) gegeben<sup>[4]</sup>. [VB 964]

[4] A. J. Staverman, D. J. F. Pals u. C. A. Kruissink, Trans. Faraday Soc., im Druck.

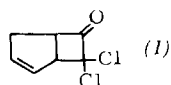
## RUNDSCHAU

**Diels-Alder-Reaktionen von 9,10-Anthrachinodimethan (1)** untersuchten I. T. Millar und K. E. Richards. (1) bildet Addukte mit 2 Mol Dienophil, während andere p-Chinodimethane nur 1 Mol Dienophil aufnehmen. (1) wird aus *cis*- oder *trans*-9,10-Dimethyl-9,10-dihydroanthracen-9,10-diol durch Dehydratisierung in Gegenwart überschüssigen Dienophils freigesetzt, wobei sich anschließend das Diaddukt bildet. In Nitrobenzol tritt Aromatisierung ein. Acetylendicarbonsäuredimethylester



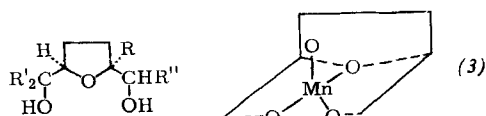
liefert mit (1) Benzo[e]pyren-2,3,6,7-tetracarbonsäuretetramethylester, Fp = 321 °C, 23 % Ausbeute (in siedendem Nitrobenzol). In siedendem Acetanhydrid reagiert (1) mit Maleinsäureanhydrid zu 1,2,3,6,7,8,8a,12b-Octahydrobenzo[e]pyren-2,3:6,7-dicarbonsäureanhydrid, Fp = 230 °C, 60 %. Aus (1) und 1,4-Naphthochinon in siedendem Nitrobenzol erhält man das Dichinon (2), Fp = 360 °C, 46 %. / Chem. Commun. (London) 1965, 369 / -Ma. [Rd 384]

**Eine neue Tropolon-Synthese mit Dichlorketen** beschreiben D. R. Brandt, K. R. Fountain, E. J. Gaughan, D. A. Reich und H. C. Stevens. Dichlorketen wird bei niedriger Temperatur durch Dehydrochlorierung von Dichloracetylchlorid mit Triäthylamin hergestellt und in situ mit Cyclopentadien zum 1:1-Addukt mit 70–75 % Ausbeute umgesetzt. Dieses hat wahrscheinlich die bicyclische Struktur (1). Hydrolyse von (1) mit wässrigem K-Acetat in Essigsäure liefert Tropolon,



das als Cu-Komplex isoliert werden kann (Fp = 320 °C, Ausbeute 52 %). Aus diesem wird Tropolon mit H<sub>2</sub>S in CHCl<sub>3</sub> freigesetzt. / 150. Meeting Amer. chem. Soc. 1965, 62S / Ma. [Rd 383]

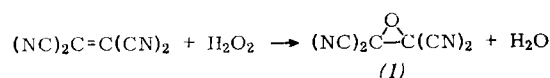
**cis-2,5-Bis-hydroxymethyltetrahydrofurane durch Permanganatoxidation von 1,5-Dienen** erhielten E. Klein und W. Rojahn in guten Ausbeuten. Geranylacetat liefert das Tetrahydrofuranderivat (1) ausschließlich in der erythro-Form (70 %



(1) R=R' = -CH<sub>3</sub>; R'' = -CH<sub>2</sub>OAc; Fp = 107–108 °C.  
(2) R=R'=R'' = -H; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,944, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4446.

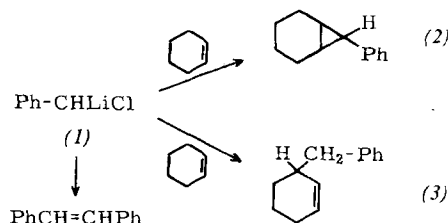
Ausbeute), Nerylacetat dagegen ausschließlich in der threo-Form (68 % Ausbeute). Aus 1,5-Hexadien erhält man (2) in 20 % Ausbeute. Die strenge Stereospezifität wurde von den Autoren und von G. Wilke mit der Annahme erklärt, daß gleichzeitig cyclisiert und oxidiert wird. Im MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ion hat Mangan die Koordinationszahl 4 und die formale Wertigkeit +7. Dem Mangan-Atom werden sehr viele Elektronen entzogen, so daß seine Elektronenaffinität sehr hoch sein sollte. Als Zwischenstufe der Oxidation wird der Komplex (3) vorgeschlagen. / Tetrahedron 21, 2353 (1965) / -Bu. [Rd 445]

**Über die Synthese von Tetracyanoxiran (1)** berichten W. J. Linn, O. W. Webster und R. E. Benson. Es wird durch Zutropfen einer 30-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung zu einer gekühlten Lösung von Tetracyanäthylen in Acetonitril mit 65–70 % Ausbeute erhalten. Oxidation des Tetracyanäthylenanion-Radikals mit saurem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Wasser liefert gleichfalls (1) (58 %). Die Verbindung, Fp = 177–178 °C, bildet Nadeln, ist an der Luft beständig und wird von Wasser langsam zersetzt.



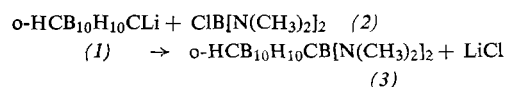
Jodid- und Bromid-Ionen greifen (1) an einer Nitrilgruppe unter Bildung von Halogencyan und Tricyanvinylalkoholat an. Pyridinderivate und Dialkylsulfide spalten den Ring unter Bildung von stabilen Dicyanmethylen und Carbonylcyanid. Unter Verwendung von Di-n-butylsulfid konnte Carbonylcyanid mit 86–91 % Ausbeute erhalten werden. / J. Amer. chem. Soc. 87, 3651 (1965) / -Ma. [Rd 381]

**Die Reaktion von Benzalchlorid mit Lithium und Cyclohexen** in THF bei 5 bis 10 °C untersuchten J. V. Swisher, P. Mavrikos und A. Cheng. Das Destillat enthielt nach gaschromatographischer Analyse neben 26 % Bibenzyl, 11 % Stilben und 8 % Benzylchlorid noch 20 % 7-Phenylnorcaran (2) (zwei Isomere) und 6 % 3-Benzylcyclohexen (3). Vermutlich entsteht zunächst das Carbenoid  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -lithiumtoluol (1), das direkt oder über freies Phenylcarben durch Addition an die Doppelbindung oder Einschiebung in eine Allyl-C-H-Bindung des Cyclohexens die Produkte (2) und (3) liefert. (1) kann auch als Vorstufe des Stilbens angenommen werden.

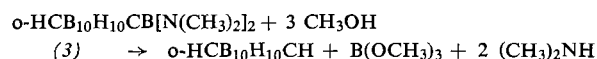


(1) lieferte ferner durch Ummetallierung Benzylchlorid, das wahrscheinlich für die Bildung von Bibenzyl verantwortlich ist. Die ähnliche Produktzusammensetzung der Reaktion von Benzylchlorid mit Butyllithium weist auf eine gemeinsame Zwischenstufe (1) hin. / J. org. Chemistry 30, 1675 (1965) / -Eb. [Rd 424]

**o-Carboranyl-Derivate von Borverbindungen** synthetisierten J. L. Boone, R. J. Brotherton und L. L. Petterson durch doppelte Umsetzung von Monolithium-o-carboran (1) mit Chlorbis(dimethylamino)boran (2) in Äther:

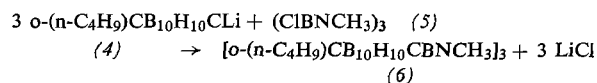


Bis(dimethylamino)-o-carboranyl-boran (3) entsteht dabei in 45-proz. Ausbeute; Fp = 46 °C. Die Alkoholyse verläuft quantitativ nach



Bei der Hydrolyse von (3) in Äther entstehen nur 70% der theoretischen Menge an Dimethylamin sowie ein viscoser, unlöslicher Niederschlag. IR-Untersuchungen der nichtflüchtigen Bestandteile ergaben, daß bei dieser Reaktion etwas o-Carboran (aber kein Dihydroxy-o-carboranyl-boran) gebildet wurde.

N,N',N''-Trimethyl-B,B',B''-trichlorborazin (5) gibt mit C-Monolithium-C'-n-butyl-o-carboran (4) in einer Äther/Heptan-Mischung in 64-proz. Ausbeute



B,B',B''-Tris(n-butyl-o-carboranyl)-N,N',N''-trimethylborazin (6). Diese Verbindung ist ein leicht gelbes, niedrigschmelzendes Wachs. / Inorg. Chem. 4, 910 (1965) / -Sch. [Rd 428]

**Nichtsolvatisierte „Grignard-Verbindungen“** kristallisieren nicht als solche, wie E. Weiss für Methyl- und Äthylmagnesiumchlorid und -bromid beweisen konnte. Alkylmagnesiumhalogenidkristalle, die aus ätherischer Lösung gewonnen wurden, verlieren bei 100 bis 120 °C/10<sup>-3</sup> Torr den Kristalläther; zugleich verschwinden auch alle Röntgenreflexe, die auf die Existenz einer solvatenfreien Grignard-Verbindung schließen lassen. Vielmehr bekam man die Beugungslinien für (polymere) Dialkylmagnesium, (R<sub>2</sub>Mg)<sub>∞</sub> (R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), und für Magnesiumhalogenid, MgX<sub>2</sub> (X = Cl, Br). Ob alle Grignard-Verbindungen bei der Desolvatation dismutieren und ob in einem nichtsolvatisierenden Medium erzeugte Grignard-Verbindungen bereits in Lösung dismutiert sind, steht dahin. Die MgX<sub>2</sub>-Reflexe waren stark verbreitert, was auf Fehlstellen im Gitter zurückzuführen ist. / Chem. Ber. 98, 2805 (1965) / -Eb. [Rd 425]

**Für die Homoserin-Dehydrogenase aus Rhodospirillum rubrum** fanden P. Datta und H. Gest interessante Kontrollphänomene. Das Enzym, das die Autoren 1800-fach anreicherten, katalysiert die DPNH-abhängige Oxidation des Homoserins zu 2-Amino-4-oxobutansäure. Das Enzym zeigt Endprodukt-Hemmung durch L-Threonin. Die Hemmung ist jedoch in Gegenwart von L-Isoleucin oder L-Methionin aufgehoben. Beide Aminosäuren sind Endprodukte eines weiteren Reaktionsweges, der vom Homoserin ausgeht. In Abwesenheit des Threonins aktivieren Isoleucin und Methionin die Oxidation von Homoserin, nicht aber die Reduktion der 2-Amino-4-oxobutansäure. Die regulatorischen Effekte der Aminosäuren sind völlig reversibel. In Abwesenheit von K<sup>+</sup> kann kein regulatorischer Effekt von Threonin und Isoleucin mehr beobachtet werden. / J. biol. Chemistry 240, 3023 (1965) / -Hö. [Rd 405]

## LITERATUR

**Brennstoffelemente.** Moderne Verfahren zur elektrochemischen Energiegewinnung. Monographie Nr. 82 zu „Angewandte Chemie“ und „Chemie-Ingenieur-Technik“. Von W. Vielstich. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. 1965. 1. Aufl., XV, 388 S., 267 Abb., 31 Tab., Kunststoffeinband 54,-.

Die Probleme der in Brennstoffelementen ablaufenden direkten Umwandlung von chemischer in elektrische Energie haben im letzten Jahrzehnt immer mehr Techniker und Wissenschaftler in ihren Bann gezogen. Der Zeitpunkt für eine breit angelegte Sichtung der Ergebnisse und der Aufzeichnung der ungelösten Probleme ist von W. Vielstich gut gewählt.

Das einführende Kapitel reiht die Zellen nach dem Aggregatzustand der Reaktionsteilnehmer auf. Durch anschauliche Schemazeichnungen wird dem Neuling das Verständnis leicht gemacht.

Der Bedeutung entsprechend nimmt die Darstellung der elektrochemischen Untersuchungsmethoden, der Elektrodenkinetik und des Stofftransportes einen breiten Raum ein. Spezielle Behandlung erfährt die anodische Oxidation von Wasserstoff, ein- und mehrwertigen Alkoholen, Aldehyden, Carbonsäuren, Kohlenwasserstoffen, Ammoniak, Hydrazin und Borhydriden sowie die kathodische Reduktion von Sauerstoff, Wasserstoffperoxid, Salpetersäure, Brom und Chlor. Hier findet man einige bisher unveröffentlichte Arbeiten des Autors, z.B. über die pH-Abhängigkeit der Austauschstromdichte der H<sub>2</sub>-Reaktion und über potentiostatische Stromspannungsdiagramme von glatten Edelmetallelektroden. Die grundlegenden Studien haben wesentlich zu einem besseren Verstehen der beobachteten Effekte beigetragen; es muß sich aber in den kommenden Jahren zeigen, ob sie darüber hinaus dem Techniker die Basis für neue, erfolgversprechende Entwicklungen bereiten können.

Auf über 100 Seiten wird der Entwicklungsstand der Nieder-, Mittel- und Hochtemperaturzellen sowie der Zellen mit gelöstem Brennstoff dargelegt. Beim Lesen dieses 1964 abgeschlossenen Kapitels fällt besonders auf, wie lebhaft die technische Entwicklung von Zellen und Batterien zur Zeit verläuft. Spezielle Typen wie Redoxelemente, Amalgam-Sauerstoff- und biochemische Brennstoffelemente erfahren eine gesonderte Behandlung.

Neu ist die Besprechung der Umwandlung von Wärme und Kernenergie nach elektrochemischen Verfahren in einer Brennstoffzellen-Monographie. Die elektrochemische Energiespeicherung und die elektrochemische Deuterium- und Tritium-Anreicherung gehören zu den Randproblemen, die auf etwa 30 Seiten behandelt werden. Bei der Abfassung einzelner Kapitel stützte sich W. Vielstich auf die Mitarbeit von A. Küssner (Wasserstoff-Folienelektrode), R. P. Tischer (Brennstoffelemente bei mittleren und hohen Temperaturen), H. Schmidt (Hochtemperaturelemente mit Festelektrolyt) und G. Grüneberg (Wärme- und Kernenergiekonverter).

Man kann sicher sein, daß der hervorragend ausgestattete Band dank der ausgewogenen Darstellung von Theorie und technischem Stand der Brennstoffelemente eine gute Aufnahme in einem weiten Fachkreis finden wird.

F. von Sturm [NB 446]

**Coordination Chemistry.** Von F. Basolo und R. C. Johnson. W. A. Benjamin, Inc., New York-Amsterdam 1964. 1. Aufl., XII, 180 S., einige Tab. u. zahlr. Abb., Leinen \$ 4.35.

Dieses Buch ist als Einführung in die Komplexchemie für amerikanische Chemiestudenten in den Anfängervorlesungen gedacht. Zur Erklärung der koordinativen Bindung werden Molekularbahnverfahren und Ligandenfeldtheorie in päd-