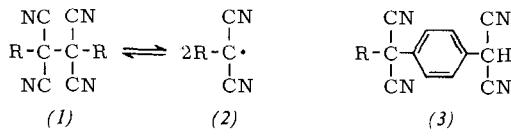


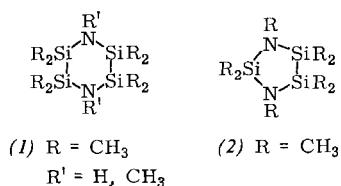
Polycyan-Radikale wie (2) untersuchte *H. D. Hartzler*. Das aus Phenylmalonsäuredinitril und tert. Butylperoxid oder aus sym. Tetracyan-diphenyläthan (1) gebildete α,α -Dicyanbenzyl-Radikal (2) dimerisiert zu *p*-(α,α -Dicyanbenzyl)-phenylmalonsäuredinitril (3). (2) reagiert nicht mit O_2 , wohl aber mit NO_2 , NO , Br_2 und 2,2-Diphenyl-pikrylhydrazyl.



$R = C_6H_5$

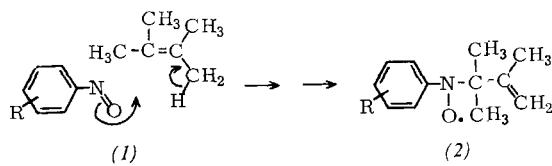
Es entzieht THF Wasserstoff, initiiert aber nicht die Styrol-polymerisation. In Lösungen von 1,2-Bis-(4-nitrophenyl)-tetracyanäthan, sym.-Dicyantetraphenyläthan und Hexacyanäthan entstehen bei Raumtemperatur ebenfalls Radikale, die sich mit 2,2-Diphenyl-pikrylhydrazyl abfangen lassen. Die Reaktionen von Polycyanäthanen wie (1) sind am besten unter Annahme einer leicht eintretenden homolytischen Dissoziation zu deuten. 9-Cyan-9-tricyanmethyl-fluoren erleidet eine viel langsamere homolytische Spaltung als die genannten Verbindungen. / *J. org. Chemistry* 31, 2654 (1966) / -Ma. [Rd 614]

Über neue Sechs- und Fünfringsysteme aus Silicium und Stickstoff berichten *U. Wannagat* und *O. Brandstätter*. Das zuvor unbekannte substituierte 1,4-Diaza-tetrasilacyclohexan (1) ($R' = H$, $F_p = 1^\circ C$; $R' = CH_3$, $F_p = 23^\circ C$) konnte durch Reaktion von Ammoniak oder Methylamin mit 1,2-Dichlortetramethyldisilan dargestellt werden.



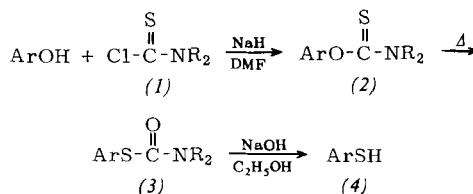
Aus 1,2-Dichlortetramethyldisilan und N,N' -Dilithiumbis-(methylamino)dimethylsilan wird das neue 1,3-Diaza-trisilacyclopentan-Derivat (2) aufgebaut ($F_p = -12^\circ C$). / *Mh. Chem.* 97, 1352 (1966) / -WG. [Rd 635]

Sehr stabile Nitroxid-Radikale entstehen aus Nitrosoaromaten-Olefin-Addukten. Die Nitrosoaromaten reagieren mit den Olefinen in einer Art Diels-Alder-Reaktion gemäß (1) zu N,N -disubstituierten Hydroxylaminen, die von überschüssiger Nitrosoverbindung zum Radikal (2) oxidiert werden.



Um möglichst einfache ESR-Spektren zu erhalten, setzte *A. B. Sullivan* 2,3-Dimethyl-2-buten ein (0,01 N in Benzol). Die zersetzenen Nitroxid-Radikale konnten nicht gefaßt werden; jedoch konnte durch Reduktion mit Natrium in n-Butanol das *N*-(Trimethylprop-2-enyl)anilin isoliert werden. Die Radikale bilden sich in einer Reaktion 2. Ordnung. Die Kopplungskonstanten a_N für eine Reihe *m*- und *p*-substituierter Verbindungen (z.B. $R = Cl, CH_3, OCH_3, OC_6H_5$) lassen sich in lineare Beziehung zu den Hammettschen σ -Werten setzen. Die Substituenteneinflüsse auf die ESR-Spektren sind die gleichen wie bei den Nitrobenzol-Radikal-anionen. / *J. org. Chemistry* 31, 2811 (1966) / -Bu. [Rd 622]

Die Umwandlung von Phenolen in Thiophenole gelingt allgemein nach *M. S. Newman* und *H. A. Karnes* durch die Reaktionsfolge (1)–(4). Der entscheidende Schritt ist die thermische Umlagerung von *O*-Aryldialkylthiocarbamat (2) in *S*-Aryldialkylthiocarbamat (3). Sie verläuft bei $130\text{--}300^\circ C$



(abhängig von Ar) mit hohen Ausbeuten. Die Reaktion wurde bei zahlreichen Phenolen und Hydroxyheterocyclen angewendet. 2- und 4-Pyridylester lassen sich bei $25^\circ C$ mit sauren Agentien umlagern. / 152. Meeting Amer. chem. Soc. 1966, S 111 / -Ma. [Rd 608]

LITERATUR

Advances in Structure Research by Diffraction Methods, Vol. 2. — Fortschritte der Strukturforschung mit Beugungsmethoden, Bd. 2^{1/2}. Herausgeg. von *R. Brill* und *R. Mason*. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig — Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, Inc., New York-London-Sydney 1966. 1. Aufl., III, 166 S., 73 Abb., 11 Tab., geb. DM 34.—.

Fortschrittsberichte dieser Art erfüllen eine sehr wichtige Aufgabe im wissenschaftlichen Schrifttum: Sie geben die neuesten Ergebnisse auf Spezialgebieten einer Forschungsrichtung zusammenfassend und ohne allzu große Verzögerung wieder. Das Buch enthält vier Artikel, die sämtlich von erstklassigen Fachleuten geschrieben wurden.

Auf den Seiten 1 bis 33 diskutiert *G. E. Bacon* die Untersuchung magnetischer Strukturen durch Neutronenbeugung. Entsprechend dem großen technischen Interesse liegen sehr viele Publikationen vor; der Autor gibt einen guten allgemeinen Überblick.

Eine wichtige Frage behandelt der Artikel von *R. Mason* und *G. B. Robertson* (Diffraction Methods and Quantum Chem-

[*] Bd. 1 vgl. *Angew. Chem.* 77, 184 (1965).

istry). Er zeigt, wie genaue Röntgenstrukturanalysen (insbesondere genaue Abstands- und Winkelmessungen) experimentelle Unterlagen zu quantenchemischen Rechnungen liefern können.

Der längste Artikel (*D. C. Phillips*: Advances in Protein Crystallography) behandelt eines der aktuellsten Kapitel der Röntgenstrukturanalyse. Er ist freilich auch ein Beweis dafür, wie schnell derartige Artikel veralten. Er enthält beispielsweise die neuen Untersuchungen von *Phillips* über Lysozym noch nicht, ist seines methodischen Inhalts wegen trotzdem sehr wertvoll. Der letzte, kurze Artikel von *P. Corradini* (New Results of Structural Researches on High Polymers) behandelt im wesentlichen die neueren Arbeiten der italienischen Schule über Hochpolymere.

W. Hoppe [NB 572]

Advances in Free-Radical Chemistry, Vol. 1. Herausgeg. von *G. H. Williams*. Logos Press — Academic Press, London 1965. 1. Aufl., XI, 291 S., mehrere Abb. u. Tab., geb. \$ 12.00; 75 s.

Die Chemie freier Radikale entwickelte sich von der Physikalischen Chemie (Gasphasenreaktionen) und der Organischen Chemie (Lösungsreaktionen; stabile Radikale) aus unab-

hängig. Es ist zu hoffen, daß die von *G. H. Williams* herausgegebenen „*Advances in Free Radical Chemistry*“ die Annäherung beider Richtungen fördern wird.

In dem wohl wichtigsten Artikel des ersten Bandes wurde die Literatur über „Wasserstoff-Abspaltungen durch Atome und freie Radikale“ durch *A. F. Trotman-Dickenson* kritisch gesichtet und prägnant kommentiert. Die Beiträge von *N. J. Friswell* und *B. G. Gowenlock* (anorganische, Wasserstoff und Alkylgruppen enthaltende Radikale) und *E. S. Huyser* (Lösungsmittelleffekte bei Radikalreaktionen) sind erste Zwischenberichte aktueller Forschungsgebiete, deren Aufgabe es ist, Neuland aufzuzeigen und durch bisweilen überspitzte Formulierungen zu stimulieren.

Einen wichtigen Forschungsbericht über die hauptsächlich im eigenen Laboratorium seit 1957 untersuchten, wenig bekannten, aber erstaunlich glatt verlaufenden „Dampfphasen-Halogenierungen aromatischer Verbindungen“ liefert *E. C. Kooyman*. *R. Kh. Freidlina*s Aufsatz über „Radikalumlagerungen bei Lösungsreaktionen“ stellt die russischen, und dabei vor allem die Arbeiten der Autorin in den Vordergrund; er ergänzt so mit ein vor kurzem erschienenes Referat *Ch. Wallings*. Dennoch befriedigt die Stoffauswahl nicht völlig. Die wichtigen 1,5-H-Wanderungen wurden z.B. nur an Hand der ältesten Beispiele erwähnt, neuere Übersichten blieben unzitiert. „Radikalreaktionen in verbrückten cyclischen Systemen“ behandeln *D. I. Davies* und *S. J. Cristol*. Im Gegensatz zur Chemie der Carboniumionen bieten diese Radikalreaktionen wenig Ungewöhnliches; das Referat zeigt nützliche Querbeziehungen auf.

Die Literatur wurde nur bis 1964 erfaßt (einzelne Ausnahmen!), aber auch hier leider nicht immer vollständig. Die Autoren sollten sich über Vollständigkeit und Zeitraum der verarbeiteten Literatur äußern. Aufmachung und Index sind gut, die Zitate wären als Fußnoten übersichtlicher.

C. Rüchardt [NB 574]

Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium. Bd. 2^[*]: Die Untersuchung der metallischen Stoffe. Herausgeg. vom Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute. Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1966. 2. Aufl., XXIII, 441 S., 117 Abb., Ganzleinen DM 88.—.

Das Werk gibt einerseits genaue Analysenvorschriften für Roheisen, Stahl, Ferrolegerungen, Zusatzmetalle, metallische Überzüge und (kürzer) Hartmetalle und Gefügebestandteile. Andererseits enthält es Abschnitte, in denen Analysenverfahren besprochen werden (Lichtemissionsspektrometrie, Röntgenemissionsspektrometrie, mikrochemische Analyse). Es ist insofern etwas inhomogen, doch muß die Beurteilung der Zweckmäßigkeit dieser Einteilung den Herausgebern überlassen bleiben.

Gegenüber der ersten Auflage sind außer den zahlreichen Verbesserungen einzelner Vorschriften einige größere Veränderungen zu vermerken: Die Kapitel „Probenahme“ und „Untersuchung von Metallen und Metallegierungen“ sind fortge-

[*] Vgl. Chemie-Ing.-Techn. 36, 569 (1964).

fallen, ferner die Vorschriften zur Ermittlung des Beryllium-, Thorium- und Urangehaltes, die keine praktische Bedeutung haben. Dafür wurde der Abschnitt „Lichtemissionsspektrometrie“ erweitert und ein Kapitel „Röntgenemissionsspektrometrie“ neu aufgenommen. Letzteres enthält als einziges keine Arbeitsvorschriften, sondern nur eine Beschreibung der Methode und eine Literaturzusammenstellung über Anwendungen in der Stahlindustrie.

Der sehr hoch einzuschätzende Wert des Buches liegt in der Fixierung erprobter Analysenverfahren, in welche die Erfahrungen zahlreicher großer Laboratorien der Stahlindustrie eingearbeitet sind. Es fällt jedoch auf, daß einige modernere Methoden wie Polarographie, Röntgenanalyse und Atomabsorption verhältnismäßig wenig oder überhaupt nicht verwendet werden. Ferner seien einige Zweifel an der Brauchbarkeit des angegebenen Selen-Bestimmungsverfahrens geäußert.

Es ist sehr zu begrüßen, daß das Werk durch die Neuauflage modernisiert wurde, und es dürfte ein unentbehrlicher Bestandteil jedes Eisenhüttenlaboratoriums sein.

R. Bock [NB 558]

Immunopathology. IVth International Symposium, Monte Carlo 1965. Herausgeg. von *P. Grabar* und *P. A. Miescher*. Schwabe & Co., Publishers. Basel-Stuttgart 1966. 1. Aufl., 467 S., 153 Abb., 1 Farbtafel, geb. DM 80.—.

Der vorliegende Band IV der Serie über Fragen der Immunopathologie schließt sich würdig an die vorausgegangenen an und bedarf in Fachkreisen keiner besonderen Referenz mehr.

Als Themen dieses Symposiums standen zur Diskussion: Die Frage der tumorspezifischen Antigene und das damit eng verbundene Problem der Histocompatibilitätsantigene, deren Chemie noch weitgehend unbekannt ist. Ein zweiter Vortragszyklus behandelt die Immunoglobuline und „Paraproteine“ im weitesten Sinn des Wortes; schließlich werden Autoimmunerkrankungen – mit Recht unter besonderer Hervorhebung der „Immunovasculitis“ – von verschiedenen Seiten beleuchtet.

Die Auswahl der Referenten ist ausgezeichnet, die Diskussionen sind gestrafft und auf das Wesentliche zurechtgeschnitten. Man kann sich allerdings fragen, ob man die französischen Beiträge – beispielsweise einen so wichtigen Vortrag wie den von *Voisin* – nicht besser ins Englische übersetzt hätte. Die Gesamtaufmachung ist so, daß der hohe Preis gerecht erscheinen mag.

Dem Biochemiker, heute mehr und mehr mit Fragen der Immunbiologie als integriertem Bestandteil seines Fachgebietes konfrontiert, sollte man die Beschäftigung mit diesem Buch – es ist mehr als eine Freizeitlektüre – anraten. Einige Dinge, so immunchemische Strukturfragen von Proteinen, werden ihm vertraut sein und ihm den Mut geben, sich auch den so kompliziert erscheinenden immun-„biologischen“ Phänomenen zuzuwenden, die sich ihm hier als gewaltiges Arbeitsfeld präsentieren. Diese Anregung ist umso notwendiger, als sich das Fach „Immunologie“ in den Empfehlungen des Wissenschaftsrates für das Studium der Biochemie nicht findet.

G. Uhlenbrück [NB 575]

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

Redaktion: 6900 Heidelberg, Ziegelbäuser Landstr. 35; Ruf 24975; Fernschreiber 461855 *kemia d.*

© Verlag Chemie, GmbH., 1967. Printed in Germany.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält sich der Verlag vor. – Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen, der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommen vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: *Dr. W. Jung* und *Dipl.-Chem. Gerlinde Kruse*, Heidelberg. – Verantwortlich für den Anzeigenteil: *W. Thiel*. – Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer *Eduard Kreuzhage*), 6940 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher Sammelnummer 3635, Fernschreiber 465516 vchwh d; Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr. – Druck: *Druckerei Winter*, Heidelberg.