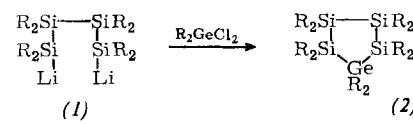


**Über den Einsatz gaschromatographischer Kapillarkolonnen hoher Trennleistung in direkter Kombination mit einem Massenspektrometer berichten J. A. Völlmin, I. Omura, J. Seibl, K. Grob und W. Simon.** Die Anlage ermöglicht es, sowohl Kapillarkolonnen als auch gepackte Kolonnen mit einem einfach fokussierenden Massenspektrometer kombiniert im Routinebetrieb zu verwenden. Am wichtigsten ist die Anordnung des Separators, der gläsernen Verbindungsleitungen und eines Hahns auf einem mit der Ionenquelle verschraubten Träger, wodurch erreicht wird, daß die Ionenquelle zusammen mit diesen Teilen vom restlichen Massenspektrometer ohne Trennung von Glasverbindungen entfernt werden kann. Dies System läßt sich auf maximal 250 °C aufheizen. Der Wechsel von Kapillarkolonnen zu gepackten Trennsäulen ist ohne Modifikation der Anlage möglich. — Auswertung und Interpretation z.B. des Massenspektrums der Substanzen im Zigarettenrauch gelingen um wenigstens eine Größenordnung schneller als die konventionelle gas-chromatographische Charakterisierung. / *Helv. chim. Acta* 49, 1768 (1966) / —WG. [Rd 636]

**Die Bildung von Dicyan-N-oxid,** NC—C≡N→O (1), aus Cyanformhydroximsäurechlorid NC—C(Cl)=NOH mit tert. Aminen oder wäßrigen anorganischen Basen konnten Ch. Grundmann und H.-D. Frommeld durch typische 1,3-dipolare Additionsreaktionen nachweisen. Bei der Herstellung des Oxids in Gegenwart aktiver Dienophile wie Styrol, Acrylnitril, 1,3-Butadien, Phenylacetylen und Acetylendicarbonsäure-dimethylester wurden substituierte 3-Cyan-4,5-dihydro-1,2-oxazole oder 3-Cyan-1,2-oxazole erhalten. (1) bildet ein festes explosives Polymeres. Im Unterschied zu Di-cyan-bis-N-oxid, ONC—CNO, einem infolge der zahlreichen möglichen mesomeren Strukturen ungewöhnlich beständigen aliphatischen Nitriloxid, ist (1) wegen geringer Resonanzstabilisierung ein typisches, sehr unbeständiges aliphatisches Nitriloxid. / 152. Meeting ACS 1966, S 49 / —Ma. [Rd 612]

**Tetrasilacyclopentane mit einem zusätzlichen Heteroatom im Ring** stellten E. Hengge und U. Brychey dar. Vertreter dieser bisher weitgehend unerforschten Substanzklasse werden wie folgt aufgebaut: Durch Spaltung von Octaphenylcyclotetrasilan mit Halogenen oder mit Lithium entstehen bifunktionelle Tetrasilane, z.B. (1), die mit anderen bifunktionellen



R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Molekülen unter Ringschluß zu den gewünschten Heterocyclen, z.B. (2), reagieren. In (2) liegt ein Heteroatom ohne freies Elektronenpaar vor. Die Verbindung ist für spektroskopische Vergleichszwecke interessant. / *Mh. Chem.* 97, 1309 (1966) / —WG. [Rd 637]

**Die Aromatisierung von Cyclohexan-carbonsäure zu Benzoesäure** wird von einem Enzym katalysiert, das B. M. Babior und K. Bloch aus Leber und Lebermitochondrien angereichert haben. Substrat ist Cyclohexan-carboxyl-CoA, Zwischenprodukt Cyclohexen-1-carboxyl-CoA. Die Reaktion verläuft nicht über eine Hydroxylierung und Wasserabspaltung, sondern ist eine Oxidation wie die Reaktion der Acyl-CoA-Dehydrogenasen beim Fettssäureabbau. Als Coenzym wirkt FAD, das bei niedrigen pH-Werten entfernt werden kann. Das Enzym läßt sich dann durch FAD-Zugabe reaktivieren. Die Aromatisierung benötigt Sauerstoff, der durch 5-Methyl-phenazinium-methylsulfat und Hexacyanoferrat(III) ersetztbar ist. Die Michaeliskonstante für Cyclohexan-carboxyl-CoA ist 9,1 × 10<sup>-5</sup>, für Cyclohexen-1-carboxyl-CoA 3,4 × 10<sup>-5</sup> mol/l. Das natürliche Substrat des Enzyms ist unbekannt. / *J. biol. Chemistry* 241, 3643 (1966) / —Hö. [Rd 634]

## LITERATUR

**The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems.** Von L. Salem. W. A. Benjamin, Inc., New York-Amsterdam 1966. 1. Aufl., XVI, 576 S., zahlr. Abb., Ganzleinen \$ 22.50.

Die MO-Theorie der konjugierten Systeme ist wahrscheinlich das am weitesten ausgebauten und eines der erfolgreichsten Teilgebiete der Quantenchemie. *Salem* unternimmt so etwas wie den — anerkennenswerten — Versuch einer methodisch vollständigen Darstellung der Theorie auf ihrem heutigen Stand.

Ohne Vorkenntnisse der elementaren Theorie der chemischen Bindung sollte man sich nicht an die Lektüre wagen. Das erste Kapitel ist eher eine Rekapitulation der Hückelschen MO-Methode als eine Einführung in diese. Eine ernstzunehmende Begründung für die Unterscheidung zwischen σ- und π-Elektronen sowie für die grundlegend wichtige σ-π-Trennung wird leider nicht gegeben. Das ist vor allem deshalb zu bedauern, weil Teilespekte der σ-π-Trennung gegenwärtig als sehr fraglich angesehen werden und weil gemeinsame Behandlungen von σ- und π-Elektronen — wenn auch im Rahmen der σ-π-Trennung — immer mehr an Bedeutung gewinnen. Zu den grundlegenden Dingen, für die man eine stichhaltige Begründung vergeblich sucht, gehört auch die Vernachlässigung der Überlappung sowie der differentiellen Überlappung. Der kurze Abschnitt über die Elektronenkorrelation wird nur Teilespekte dieses wichtigen Begriffes gerecht.

Im 2. Kapitel ist die Zusammenstellung über die verfeinerten Methoden eher willkürlich als systematisch.

Die Stärke des Buches liegt nicht in der Diskussion grundlegender Fragen, sondern in der eingehenden Beschreibung der Anwendungen und Anwendungsmöglichkeiten der MO-Theorie. Der Verfasser geht ein auf den Zusammenhang zwischen theoretischen Delokalisierungenergien und Resonanz-

energien, die Hückelsche Regel, die semiempirische Berechnung von Dipolmomenten, Bindungslängen, Kraftkonstanten und Ionisierungsenergien. Die magnetischen Eigenschaften der π-Elektronensysteme, vor allem die „Ringströme“, die Theorie der „chemischen Verschiebungen“ sowie die „Spindichten“ und ihr Zusammenhang mit den ESR-Spektren finden besondere Beachtung. Weitere Kapitel behandeln die Theorie der chemischen Reaktivität und die der UV-Spektren ungesättigter Moleküle. Ausgiebig und mit Vorteil verwendet der Verfasser die von der „englischen Schule“ abgeleiteten einfachen, für die Hückel-MOs alternierender Kohlenwasserstoffe gültigen Regeln, z.B. das Verfahren, ohne Rechnung die Koeffizienten eines nichtbindenden MOs zu erhalten.

Das abschließende Kapitel ist außer dem Jahn-Teller-Effekt einem Phänomen gewidmet, über das der Verfasser selbst erfolgreich gearbeitet hat, nämlich der Bindungsalternierung in Polyenen und anderen konjugierten Systemen.

Obwohl das Werk recht umfangreich ist und auch auf etwas ausgefallenere Probleme, z.B. konjugierte Ringe mit d-Elektronen, eingeht, mußte die Theorie einiger interessanter ungesättigter Systeme unberücksichtigt bleiben, z.B. die der nicht-klassischen Carbonium-Ionen, ferner die Konjugation in nicht-planaren Systemen. Das Schwergewicht liegt auf der Behandlung alternierender Kohlenwasserstoffe. Von der speziellen Problematik der Theorie der Heteroaromataten spürt der Leser wenig.

Die neuere Literatur ist ausgiebig, teilweise aber in etwas willkürlicher Auswahl zitiert.

Der hohe Preis wird es dem einzelnen kaum ermöglichen, sich dieses Buch zuzulegen; chemische Institute sollten auf die in ihm enthaltenen Informationen nicht verzichten.

W. Kutzelnigg [NB 560]