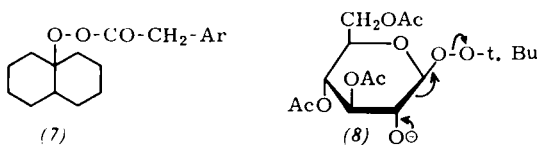
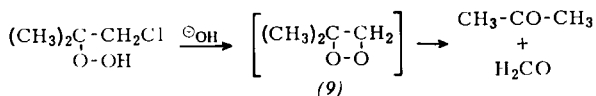


unpolaren Lösungsmitteln. Es wurde durch kinetische Verfolgung des Peresterverbrauchs und der Radikalbildung (Abfangen mit Galvinoxyl) gefunden, daß Heterolyse und Homolyse der O-O-Bindung in (7) echte Konkurrenzreaktionen sind. Die Radikalbildung wird durch elektronenliefernde Substituenten (S ... *p*-OCH₃) gefördert.

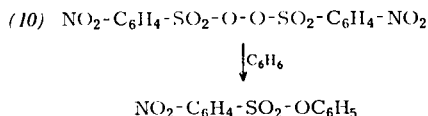


Mit der heterolytischen Fragmentierung des Systems (8) befaßte sich *M. Schulz* (Berlin-Adlershof). Diese Zerfallsreaktion wurde bei der basenkatalysierten Zersetzung von acylierten tert.-Butylperoxyglykosiden, Zuckerazohydroperoxiden und acetylierten Zuckerperoxycarbonsäureestern untersucht. Die 5-Zentren-Fragmentierung von Peroxyglykosiden hat präparative Bedeutung als Zuckerabbaureaktion. *E. Schmitz* (Berlin-Adlershof) gab mehrere Beispiele für die heterolytische Fragmentierung stickstoffhaltiger Peroxide, bei denen γ -ständig zur Peroxygruppe ein basisches N-Atom oder deprotonierter Säureamidstickstoff die Fragmentierung auslöst.

W. H. R. Richardson (San Diego, Californien) diskutierte den Zerfall des Chlor-tert.-butylhydroperoxids mit Basen in Aceton und Formaldehyd über eine Zwischenstufe (9) mit viergliedrigem Ring. Kinetische Daten für die Nachbargruppenbeteiligung der Peroxidgruppe wurden gebracht.

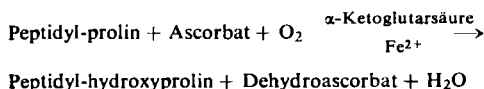


R. L. Dannley (Cleveland, Ohio) untersuchte die elektrophile Substitution von Aromaten mit Nitrophenylsulfonylperoxiden (10). Die Reaktion führt mit sehr guter Ausbeute über Sulfonsäureester direkt zu Phenolen.

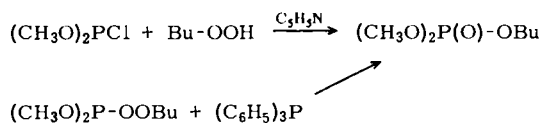


RUNDSCHAU

Den Cofaktor-Bedarf der Collagenprolin-Hydroxylase haben *J. J. Hutton*, *A. L. Tappel* und *S. Udenfriend* bestimmt. Sie fanden, daß außer Sauerstoff Eisen(II)-Ionen, α -Ketoglutarat und Ascorbat nötig sind. Die Michaelis-Konstanten wurden zu $3 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-6}$ bzw. $2 \cdot 10^{-4}$ bestimmt in einem Standardansatz, der (abgesehen von der zu messenden Substanz) 10^{-4} M Eisen(II)-Ion, 10^{-4} M α -Ketoglutarat und $5 \cdot 10^{-4}$ M Ascorbat enthält. Dem α -Ketoglutarat wird eine regulatorische Funktion zugeschrieben. Obwohl in den Testansätzen α -Ketoglutarat verbraucht wurde, konnte keine Korrelation zur Hydroxyprolin-Bildung gefunden werden. Das Enzym aus Hühnerembryonen wurde so weit gereinigt, daß ohne Cofaktorzugabe keine Reaktion beobachtet wurde. Dabei trat aber nur eine geringe Erhöhung der spezifischen Aktivität ein; auch genügte die Reinheit noch nicht zur Klärung der Stöchiometrie. Das Enzym katalysiert die Hydroxylierung bestimmter Prolinreste in prolin-reichen aber hydroxyprolin-armen Polypeptiden, die durch Collagenase zerlegbar sind.



Nach *G. Sosnovsky* (Milwaukee, Wisconsin) reagieren Monochloride des dreiwertigen Phosphors mit tert.-Butylhydroperoxid in Pyridin zu einem Phosphorsäureester, der auch aus dem Phosphorsäureperester mit Triphenylphosphin erhalten wurde.



Ozonreaktionen: Ozonide

P. S. Bailey (Austin, Texas) gab eine Übersicht über die Reaktion des Ozons mit organischen Verbindungen. Es werden vier Reaktionstypen unterschieden: 1. Cycloaddition mit Olefinen zu Primärozoniden, 2. elektrophiler Angriff, beispielsweise auf Phosphine und Amine, 3. nucleophiler Angriff, beispielsweise auf Schiffsche Basen und 4. 1,3-dipolare Einschüben in CH-Bindungen, beispielsweise beim Benzaldehyd. *R. W. Murray* (Murray Hill, New Jersey) diskutierte an einem umfangreichen Versuchsmaterial den Weg vom Primärozonid zu den Ozoniden. Der Criegee-Mechanismus bedarf einiger Ergänzungen. Auf Grund von stereochemischen Experimenten und Kreuzversuchen, sowie Markierung mit Deuterium oder ¹⁸O werden die Zwischenstufen (11) und (12) in die Diskussion einbezogen.

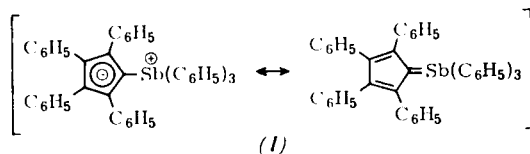


R. Criegee (Karlsruhe) zeigte, daß Aldozone aus Styrol und substituierten Styrolen durch einige Lösungsmittel, besonders schnell durch Methanol, in Aldehyd und Säure gespalten werden. Ein Diozonid isomerisiert unter Säurekatalyse zu einer Verbindung, die zwei Peroxidgruppen und zwei acetalische Sauerstoffatome enthält.

Die Analytik von Peroxiden behandelten u. a. *G. Öhlmann*, Berlin-Adlershof (Gaschromatographie) und *T. Urbanski*, Warschau (Kernresonanz). [VB 104]

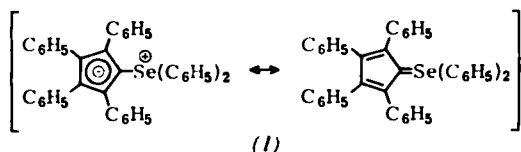
Die Messung der Hydroxylase-Aktivität beruht auf der Bestimmung von Tritium im Wasser des Reaktionsansatzes, das bei der Hydroxylierung peptid-gebundenen [3,4-T₂]-Prolins freigesetzt wird. Die Peptide werden ebenfalls aus Hühnerembryonen gewonnen, oder synthetisiert. Die für Collagen charakteristische Tripelhelix-Struktur ist keine Voraussetzung für seine Eignung als Hydroxylase-Substrat. / Arch. Biochem. Biophysics 118, 231 (1967) / -Hö. [Rd 708]

Ein kristallisiertes Antimon-Ylid, Tetraphenylcyclopentadienyliden-triphenylstiboran (1), synthetisierten erstmals *D. Lloyd* und *M. I. C. Singer* durch Erhitzen von Diazotetraphenylcyclopentadien in geschmolzenem Triphenylstibin unter N₂ auf 140 °C (Isolierung durch Ätherzusatz); Fp =



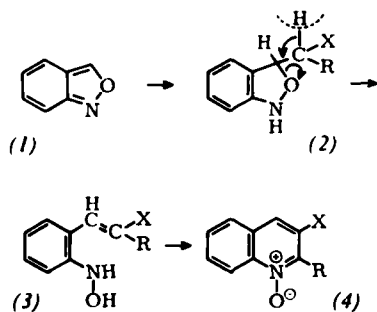
196–198 °C, ockerfarbene Kristalle, löslich in Mineralsäuren, $\lambda_{\text{max}} = 349 \text{ nm}$ (Benzol). (1) geht bei längerem Erhitzen vorwiegend in Tetraphenylcyclopentadien über. / Chem. and Ind. 1967, 787 / –Ma. [Rd 721]

Die Synthese eines Selen-Ylids beschreiben erstmals D. Lloyd und M. I. C. Singer. Beim Erhitzen von Diazotetraphenylcyclopentadien in Diphenylselenid unter N_2 auf 140 °C (10 min) und Verdünnen der abgekühlten grünen Lösung mit Äther/Petroläther wurden gelbe Kristalle von Diphenylselenoniumtetraphenylcyclopentadienylid (1), $\text{Fp} = 188$ bis



190 °C (Zers.), in 93 % Ausbeute erhalten. Das IR-Spektrum gleicht weitgehend dem des Sulfoniumanalogen. (1) ist luftbeständig bei Lichtausschluß, nur schwach basisch und in HCl unlöslich. / Chem. Commun. 1967, 390 / –Ma. [Rd 730]

Die Ringverweiterung von Benzoxazol zu Chinolin-1-oxiden (4) beschreiben E. C. Taylor und J. Bartulin bei Reaktion mit einer Anzahl aktiver Methylenverbindungen wie $\text{NC}-\text{CH}_2-\text{R}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{R}$. So gibt Benzoxazol (Anthranil) (1) mit Malonsäuredinitril in Äthanol in Gegenwart einer katalytischen Menge Piperidin unter exothermer Reaktion 2-Amino-3-cyanchinolin-1-oxid (Ausbeute 99 %). Weniger reaktionsfähige Methylenverbindungen werden zweckmäßig als



Alkalisalze eingesetzt. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über (2) und (3). Beispiele: Cyanessigsäureäthylester \rightarrow 3-Cyan-1-hydroxy-1,2-dihydrochinolin-2-on, 97 %; Phenylsulfonylacetonitril \rightarrow 2-Amino-3-phenylsulfonylchinolin-1-oxid, 82 %. / Tetrahedron Letters 1967, 2337 / –Ma. [Rd 723]

Der H/D-Isotopeneffekt salzartiger Hydride muß sich bei einem Austausch $\text{H} \rightarrow \text{D}$ gemäß der Potentialkurven in einer Verkürzung der Gitterkonstanten der Kristalle äußern. (Bei homöopolarer Bindung werden die Gitterkonstanten größer!) V. Subrtová konnte durch röntgenographische Vermessung von Pulvern unter Stickstoff für einige salzartige Hydride die in der Tabelle angegebenen Werte ermitteln.

Verbindung	Kristallklasse	Gitterkonstanten
NaH/NaD	kub. NaCl-Typ	$a = 4,885 \pm 0,001/4,871 \pm 0,001$
$\text{NaBH}_4/\text{NaBD}_4$	kub. NaCl-Typ	$a = 6,163 \pm 0,001/6,146 \pm 0,001$
$\text{NaAlH}_4/\text{NaAlD}_4$	tetragonal Scheelit-Typ I 4 ₁ /a	$a = 5,024 \pm 0,001/5,011 \pm 0,001$ stets $c/a = 2,259$
$\text{LiBH}_4/\text{LiBD}_4$	rhomb. Pcmn	$a = 6,827 \pm 0,002/6,769 \pm 0,002$ stets $c/a = 1,052$

Z. anorg. allg. Chem. 350, 211 (1967) / –Jg. [Rd 748]

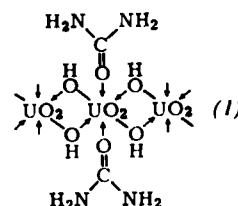
Komplexe des dreiwertigen Mangans konnten H. Funk und H. Kreis herstellen, indem sie frischen, wasserfreien, ätherischen MnCl_3 -Lösungen (aus B.-aunstein + HCl) bei –40 bis –5 °C langsam den jeweiligen Reaktionspartner zusetzten.

Komplex	Farbe/beständig bis (°C)	Bemerkungen
$\text{MnCl}_3 \cdot 3 \text{ Amin}$	braun/20	Amin = NH_3 ; $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ ($n = 1$ bis 4); $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$
$\text{MnCl}_3 \cdot 3 \text{ R}_3\text{N}$	dunkelbraun bzw. -grün	
$\text{MnCl}_3 \cdot 3 \text{ Z}$	grün/100	$\text{Z} = \text{Pyridin, Chinolin}$
$\text{MnCl}_3 \cdot 2 \text{ Z}$	braun	$\text{Z} = \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$; Piperidin
$\text{MnCl}_3 \cdot 1 \text{ Z}$	grün/-10	$\text{Z} = \text{Pyridin, Chinolin}$
$\text{MnCl}_3 \cdot \text{A}$	dunkelrot bzw. -braun/180	$\text{A} = \alpha, \alpha'$ -Bipyridyl; o, o' -Phenanthrolin
$\text{MnCl}_3 \cdot 5 \text{ THF} \cdot 1 \text{ HCl}$	rotbraun/-40	wahrscheinlich als MnCl_4^- -Onium-Salz
$\text{MnCl}_3 \cdot 4 \text{ THF}$	braunviolett/5	
$\text{MnCl}_3 \cdot 2(1,4\text{-Dioxan})$	rotviolett/20	
$\text{MnCl}_2(\text{acac})$	grün/-30	} acac = Acetylacetonat
$\text{MnCl}(\text{acac})_2$	grünbraun/ ≈ 10	

Die Komplexe sind fast alle sehr feuchtigkeitsempfindlich, im trockenen Zustand aber wesentlich beständiger als das „freie“ MnCl_3 (ab –35 °C Zers.). / Z. anorg. allg. Chem. 349, 45 (1967) / –Jg. [Rd 734]

Die Synthese von N-(tert.-Butyloxycarbonyl)amino-säuren, wichtigen Bausteinen für Peptid-Synthesen, optimierte E. Schnabel hinsichtlich Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute durch richtigen pH-Wert (pH-Stat-Reaktionen; Autotitrator). Freie – auch sterisch gehinderte –, oder N-benzylsowie N-carbobenzoxysubstituierte Aminosäuren (Ala, Arg(NO_2), Arg(Tos), Asp($\text{NH}-\text{NH}-\text{Boc}$), Glu(NH_2), Ile, Lys(Z), Met, Sar, Thr(Bu^t) usw. werden in Dioxan/Wasser (1:1), Wasser oder Aceton mit einem 10-proz. Überschuß an Azidoameisensäure-tert.-butylester im Verlauf einiger Stunden und in Ausbeuten von 80 bis 100 % umgesetzt; als Basen fungieren z.B. Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, NaOH oder MgO (pH = 8,5 bis 12, meist 9,8). Die N-(tert.-Butyloxycarbonyl = Boc)amino-säuren oder ihre Na-Salze fallen meist kristallin und sehr rein an; Reinigung ist über die Dicyclohexylammonium-Salze möglich. / Chem. Ber. 702, 188 (1967) / –Jg. [Rd 743]

Die Struktur des Dihydroxyuranyl-Harnstoff-Komplexes $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{UO}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 1958 erstmals hergestellt und als Harnstoff-uranat aufgefaßt, klärten W. Dembiński und A. Deptula. Während mit starken Basen wie NaOH oder $\text{Ba}(\text{OH})_2$ aus Uranylsalz-Lösungen echte Uranate (Polyurane) gefällt werden, bildet sich mit Harnstoff (die Neigung des UO_2^{2+} zu Sechser-Koordination sowie zu O- und HO-Brücken ist bekannt) der Dihydroxyuranyl-Komplex (1). Dafür sprechen: a) Der IR-Bereich um 3000 cm^{-1} ist gegenüber dem von freiem Harnstoff so wenig verbreitert, daß allein OH– NH_2 -Brücken denkbar sind; $-\text{NH}_3^+$ -Banden um 1050 cm^{-1} fehlen; die C=O-Bande, normal bei 1680 cm^{-1} , ist um 55 cm^{-1} langwellig verschoben, was eine CO–U-Koordination anzeigt (Analog verhalten sich Cr(III)- oder Ti(IV)-Harnstoff-Komplexe). b) Die thermische Zersetzung setzt



schon 30°C über dem Schmelzpunkt des freien Harnstoffs ein; zahlreiche Zersetzungsprodukte weisen auf kovalente Bindung der Partner. c) Schon um den Faktor 10⁴ stärkere Basen wie Anilin oder Chinolin bilden keine Salze mehr, sondern fällen UO₃·2H₂O. d) NH₃ wird aus seinen Komplexen durch die schwächere Base Harnstoff verdrängt. e) Das Verhältnis „Kation“: U beträgt selbst bei starken Basen nur 1:1, hier aber 2:1. f) Die Molvolumen von UO₂(OH)₂, UO₂(OH)₂·H₂O, UO₂(OH)₂[CO(NH₂)₂]₂, UO₂(OH)₂[CONH₂NHCH₃]₂ stehen in linearer Beziehung zu den Molvolumina ihrer Bestandteile. / J. inorg. nuclear Chem. 29, 799 (1967) / -Jg. [Rd 742]

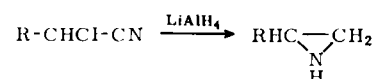
Über die Diazotierbarkeit der Aminophenole in konzentrierter Tetrafluoroborsäure stellten O. Daněk, D. Šnobl, I. Křížek und S. Nouzová Versuche an, da es bisher nicht gelungen war, auf diesem Weg zu Fluorphenolen zu kommen. Bei -5 bis -10°C werden 0,5 mol des Aminophenols mit 1,4 mol 40-proz. HBF₄ versetzt und bei maximal 0°C mit 0,5 mol wässriger NaNO₂-Lösung diaziiert. Dabei entstehen intermediär

Intermed. Verb. [a]	Zers.-Pkt. (°C)	Fluorphenol	Kp (°C/Torr)	Ausb. (%)
2-Hydrb.-BF ₄ -Z	99	<i>o</i> -	49-50/14	37,4
3-Hydrb.-BF ₄	78	<i>m</i> -	75/15	34,8
4-Hydrb.-BF ₄ -Z	128	<i>p</i> -	83-84/15	69,5

[a] Hydrb. = Hydroxybenzoldiazonium; Z = 2,2-Diazido-cyclohexadienon; nach NMR- und IR-spektroskopischen Ergebnissen über N...OH-Brücken gebunden.

die bei -10°C auskristallisierenden und in der Tabelle angegebenen Verbindungen, die sich thermisch in die Fluorphenole umwandeln lassen. / Collect. czechoslov. chem. Commun. 32, 1642 (1967) / -Jg. [Rd 753]

Aziridine durch LiAlH₄-Reduktion von α-Chlornitrilen gewannen K. Ichimura und M. Ohta auf einfache Weise und in guten Ausbeuten. Bei -5 bis 0°C tropft man unter Rühren in eine ätherische α-Chlornitril-Lösung eine etwas mehr als äquivalente (≈1:1,3) LiAlH₄-Äther-Suspension ein. Nach einigen Stunden zersetzt man den LiAlH₄-Überschuß mit Alkali. Piperazine (die als Nebenprodukt bei Verwendung



R	Kp (°C/Torr)	Ausb. (%)
n-C ₃ H ₇	114-118/760	82
i-C ₃ H ₇	104-106/760	72
n-C ₆ H ₁₃	100/40	62
C ₆ H ₅ -CH ₂	117,5-118/22	58
C ₆ H ₅	97-99/13	46

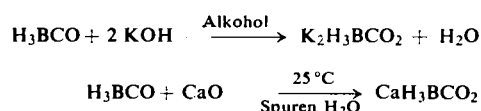
von Grignard-Verbindungen statt LiAlH₄ entstehen) und β-Chloramine bilden sich nicht. / Bull. chem. Soc. Japan 40, 432 (1967) / -Jg. [Rd 750]

Mit Racemat-Trennungen an optisch aktiven Polymeren beschäftigten sich G. Manecke und W. Lamer. Zunächst wurde chloresulfonyl-substituiertes Polystyrol (Perlpolymerisat, 200 bis 400 mesh; mit 2% Divinylbenzol) mit L-Arginin, L-α-

ml Eluat nach Durchbruch	Konz. (mg/ml)	spez. Dreh. [α] _D 13 (°)	Aktivierung (%)
1,5	0,51	-55	6
4,5	3,07	-39	4,3
7,5	6,83	-24	2,7
10,5	10,69	+21	2,3
13,5	0,27	+89	9,8

Phenyläthylalanin oder L-Ephedrin in Dioxan bzw. Dioxan/Wasser über Sulfonamid-Brücken verknüpft. In Säulen von 80 cm Länge und 1 cm Durchmesser konnten an diesen Polymeren 50 bis 500 mg DL-Mandelsäure oder DL-α-Aminophenyllessigsäure partiell getrennt werden (Durchlauf 6 bis 12 ml/Std.; 1,5 ml-Fractionen). Stets treten zuerst Fractionen mit einem Überschuß des D-Antipoden durch; die Verhältnisse für die Trennung von 70 mg DL-Mandelsäure am L-Arginin enthaltenden Harz zeigt die Tabelle. / Naturwissenschaften 54, 140 (1967) / -Jg. [Rd 731]

Darstellung und Eigenschaften von Boranocarbonaten untersuchten L. J. Malone und R. W. Parry. Die Struktur des Anions entspricht der des Carbonats, bei dem ein Sauerstoffatom durch die isoelektronische H₃B-Gruppe ersetzt ist. Man erhält Kalium- sowie Calciumboranocarbonat als luftbeständige, wasserlösliche Salze nach

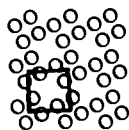


in guten Ausbeuten. Dabei wird das aus den beiden kondensierten Komponenten B₂H₆ und CO darstellbare H₃BCO nicht rein isoliert, sondern als H₃BCO-CO-B₂H₆-Mischung in die Reaktion eingesetzt. Nach IR-Untersuchungen besitzt das Boranocarbonat-Ion die Symmetrie des Acetat-Ions; die Säure H₂(H₃BCO₂) ist etwas schwächer als die Kohlensäure. Mit 85-proz. H₃PO₄ geben die Boranocarbonate besonders reines H₃BCO. / Inorg. Chem. 6, 817 (1967) / -Sch. [Rd 761]

Diagonalelektrophoresen, interessante einfache Varianten der Papierelektrophorese, haben R. N. Perham und G. M. T. Jones auf Probleme der Aminosäuresequenzanalyse angewendet. Bei dieser Methode wird das Substanzgemisch in zwei zueinander senkrecht stehenden Richtungen unter identischen Bedingungen nacheinander elektrophoriert, wobei sich eine Diagonale von Substanzflecken bildet. Wird nun zwischen den beiden Elektrophoresen eine chemische Veränderung einer Komponente oder einer Gruppe von Komponenten vorgenommen, vorzugsweise auf dem Elektrophoresepapier, so liegen die modifizierten Substanzen nach der zweiten Elektrophorese außerhalb der Diagonalen. Für Aminosäuresequenzanalysen wurden Proteine mit trifluoracetylierten ε-Aminogruppen der Lysinreste durch Peptidasen gespalten. Nach der ersten Elektrophorese der Bruchstücke wird das Papier mit Ammoniak geräuchert, wobei die Aminogruppen freigesetzt werden. Nach der zweiten Elektrophorese liegen dann alle lysinhaltigen Peptide außerhalb der Diagonalen. / European J. Biochem. 2, 84 (1967) / -Hö. [Rd 769]

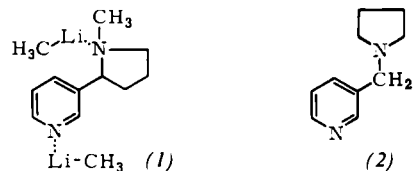
Das Monomere des fd-Phagen-Hüllproteins hat nach G. Braunitzer et al. nur ein Molgewicht von 5163 und besteht aus 49 Aminosäuren. Die Proteinhülle des Phagens ist aus ca. 1900 dieser Einheiten aufgebaut. Die Sequenz des Proteins wurde fast vollständig ermittelt. Wegen des besonders hohen Anteils an Helixstruktur ist das Protein von Peptidasen nur sehr schwer angreifbar. Die Kette enthält kein Cystein, Histidin und Arginin. Am Carboxylende stehen fünf Lysin nahe beieinander. Das einzige Prolin befindet sich in Position 6 vom Aminoende her. Abgesehen von Peptidhormonen ist das Phagenprotein das kleinste bisher bekannte funktionelle Protein. Seine geringe Größe zusammen mit den neuerdings verfügbaren Methoden (z.B. Merrifield-Synthese) lassen eine Totalsynthese und damit eine Teilsynthese eines Phagens möglich erscheinen. / Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 348, 725 (1967) / -Hö. [Rd 773]

Ribosomenkristalle entstehen in Zellen von Hühnerembryonen bei 5–15 °C. Die Anordnung der Ribosomen im Kristall wurde von B. Byers mit dem Elektronenmikroskop untersucht. In Interphasenzellen bilden sich Schichten von der Dicke eines Ribosoms, die zu geschlossenen Zylindern gekrümmt sein können. In mitotischen Zellen treten dreidimensionale Kristalle durch Aufeinanderlagerung solcher Schichten auf. Die Ribosomen (Durchmesser ca. 24 nm) sind wie folgt angeordnet:



Die „Elementarzelle“ ist ein Quadrat von 57,3 nm Seitenlänge. Die Schichten kristallisieren möglicherweise an einer Matrix oder zusammen mit einer strukturbildenden Substanz, da sich in Bildern, in denen eine Schicht im Schnitt getroffen ist, immer eine optisch dichtere und eine optisch dünnere Seite der Schicht unterscheiden läßt. Das Teilchengewicht der Ribosomen beträgt ca. 4 Millionen. J. molecular Biol. 26, 155 (1967) / –Hö. [Rd 771]

Para-Substitution bei der Ziegler-Zelerschen Alkylierung beobachteten erstmals F. Haglid und J. O. Norén. Im Gegensatz zum Pyridin werden Nicotin und 3-(N-Pyrrolidinylmethyl)pyridin (2) mit Methyllithium in Äther/Toluol auch in 4-Stellung methyliert. Das Verhältnis der 2-:4-:6-Substitutionsprodukte war beim Nicotin 0:1:5, bei (2) 5:1:2,75; es änderte sich bei der Verwendung anderer Lösungsmittel.



Es wird angenommen, daß die 4-Alkylierung bei Nicotin und (2) aus einem Methyllithium-Primärkomplex heraus erfolgt, wie er in (1) für das Nicotin angedeutet ist. Die Bevorzugung der 2-Stellung in (2) wird mit der im Vergleich zum Nicotin geringeren sterischen Behinderung dieser Stellung erklärt. / Acta chem. scand. 21, 329, 335 (1967) / –WG. [Rd 766]

LITERATUR

Methods of Elemento-Organic Chemistry. Herausgeg. von A. N. Nesmeyanov und K. A. Kocheshkov. Vol. 1: The Organic Compounds of Boron, Aluminum, Gallium, Indium and Thallium. Von A. N. Nesmeyanov und R. A. Sokolik. North Holland Publishing Company, Amsterdam 1967. 1. Aufl., XIII, 628 S., 40 Abb., 27 Tab., geb. hfl. 87.–.

Der erste Band dieser neuen Reihe erschien 1964 bei Nauka Press in Moskau und wurde für die Übersetzung ins Englische z.T. überarbeitet. Der Band enthält für die Element-Kohlenstoffverbindungen weitgehend nach Synthesemethoden gegliederte Beiträge (z.B. Bor 362 S., Al 140 S.); beim Bor und Aluminium wurden auch Verbindungen ohne EIC-Bindung aufgenommen. In einigen Abschnitten, z.B. den Kapiteln 10–12 und 15 der Borverbindungen sowie im Kapitel 8 der Al-Verbindungen, dienen stoffliche Gesichtspunkte als Einteilungsprinzip. Für jedes Element wurde noch ein Beitrag über analytische Methoden angefügt.

Das Buch soll vor allem die auf element-organischem Gebiet präparativ arbeitenden Chemiker ansprechen, deren Suche nach der besten Darstellungsmethode einer Verbindung durch zahlreiche Arbeitsvorschriften unterstützt wird. Wegen der Einteilung nach Methoden wird dieselbe Verbindungsklasse jedoch oft an mehreren Stellen beschrieben. Leider fehlen dann die notwendigen Querbeziehungen, so daß ein rasches Zurechtfinden nicht immer ganz leicht ist. Trotz der reichhaltigen Information bleibt dem Leser oft noch viel Arbeit, um das für ihn Geeignete zu finden.

Der Wert der einzelnen Kapitel ist schon wegen der unterschiedlichen Berücksichtigung der Literatur (teilweise bis 1965, größtenteils bis 1962/63) unterschiedlich. Während manche Abschnitte (z.B. Synthese der Organoborane mit Metallorganen) verhältnismäßig übersichtlich und einheitlich sind, behandeln andere einen zu heterogenen Stoff. – Unverständlich bleibt beispielsweise, daß neben den „Symmetrisierungsreaktionen“ bei Borverbindungen (S. 179ff.) noch ein Abschnitt über „Austauschreaktionen“ (S. 199ff.) auftaucht, in dem u.a. auch eine pyrolytische Umwandlung Platz fand. Auch andere analoge Reaktionen werden in mehreren Kapiteln getrennt behandelt.

Leider sind nicht alle Kapitel sorgfältig überarbeitet. Die Formelbilder sind oft auch drucktechnisch nicht gut gelungen. Neben zahlreichen Druckfehlern und falschen Literatur-

zitaten findet man auch vertauschte Überschriften selbst bei großen Teilkapiteln (S. 70 und 75). Bei der Auswahl der aufgenommenen Experimente wäre manchmal die Berücksichtigung neuerer Erkenntnisse zu begrüßen.

Das Buch vermittelt aber trotz dieser Mängel einen Überblick über den vielseitigen Stoff. Die kritische Sichtung des Stoffs wurde dem Leser allerdings nicht abgenommen. Nach gründlicher Überarbeitung durch Autoren und Lektorat könnte der Band im Schrifttum der präparativen metallorganischen Chemie eine wichtige Aufgabe erfüllen. R. Köster [NB 656]

Progress in Reaction Kinetics, Vol. 3. Herausgeg. von G. Porter. Pergamon Press, Oxford-London-Edinburgh-New York-Paris-Frankfurt 1965. 1. Aufl., VII, 515 S., mehrere Abb., geb. £5.

Erstaunlich rasch konnte der Herausgeber auf die beiden ersten Bände^[1] den dritten der Reihe folgen lassen und damit zugleich das Sammelregister der in diesen drei Bänden im Hinblick auf ihre Kinetik abgehandelten Reaktionen vorlegen. In den drei Gruppen „Reaktionen in Gasen“, „Oberflächenreaktionen“ und „Reaktionen in kondensierten Phasen“ sind weit über 1000 Reaktionen katalogisiert; die Anordnung und Unterteilung erlaubt ein schnelles Finden.

Der vorliegende dritte Band enthält zehn Beiträge: von K. J. Laidler und J. C. Polanyi werden für Fortgeschrittene die Theorien der Kinetik bimolekularer Reaktionen dargestellt (54 S., 169 Zit.). Es folgt (30 S., 162 Zit.) ein Referat von B. A. Thrush über „Reaktionen der Wasserstoffatome in der Gasphase“, in dem die Kombinations- und die Übertragungsreaktionen besprochen werden. R. Wolfgang gibt (70 S., 162 Zit.) eine Einführung in die „Chemie heißer Atome in der Gasphase“, d.h. es werden mögliche Reaktionswege für Atome mit über der Aktivierungsenergie liegender kinetischer Energie aufgezeigt. – Im Kapitel 4 bespricht B. G. Gowenlock (25 S., 133 Zit.) die Inhibierung von Radikal-Kettenreaktionen in der Gasphase, wobei besonders die Forschungsergebnisse der letzten zehn Jahre vorgestellt werden. Das Kapitel von A. W. Read (30 S., 141 Zit.) über „Schwingungsrelaxation in Gasen“, im Prinzip ein Fortschrittsbericht über

[1] Über Bd. 2 siehe Angew. Chem. 77, 435 (1965).