

Weitere Substitutionsregeln wurden bei der katalytischen Oxidation von sekundären Hydroxygruppen an Cyclobutan-, Cyclopentan-, Cyclohexan- und Tetrahydrofuran-Ringen erhalten, wobei unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten auf bevorzugte Konformationen zurückgeführt werden konnten, in denen keine ekliptischen Stellungen an benachbarten Ringgliedern auftreten können. Bei den *cis*- und *trans*-1,2-, -1,3- und -1,4-Cyclohexandiolen gelangen selektive Dehydrierungen aus den bevorzugten *cis*-1,4-(a, e)-, *trans*-1,3-(a, e) und *cis*-1,2-(a, e)-Konformationen.

An bicyclischen Ringsystemen vom Typ [3.3.0], [3.2.1] und [2.2.1] ließen sich ähnliche Reihen abfallender Geschwindigkeit aufstellen. *Endo*-ständige OH-Gruppen erwiesen sich im Gegensatz zu *exo*-ständigen Substituenten als dehydrierbar. In der Reihe der Norbornanole ergab sich die Reihenfolge *endo*-OH > *exo*-OH > 7-OH. *Endo*-ständiges OH mit

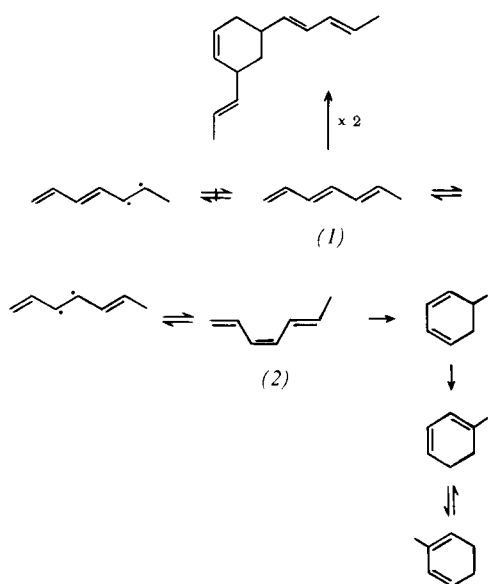
vicinalem *exo*-ständigem OH wird wesentlich langsamer dehydriert als andere *endo*-ständige OH-Gruppen. Beim [2.2.1]-System ergab sich ferner, daß *exo*-ständige OH-Gruppen in Gegenwart einer 7-*syn*-OH-Gruppe schneller dehydriert werden als bei Vorliegen einer 7-*anti*-OH-Gruppe. Am Verhalten der isomeren Bicyclo[2.2.2]octan-2,6,7-triole konnte eindeutig gezeigt werden, daß intramolekulare H-Brücken die Geschwindigkeit der katalytischen Oxidation wesentlich erhöhen.

[GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 6. Februar 1970 in Freiburg] [VB 234]

[*] Prof. Dr. K. Heyns
Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Universität
2 Hamburg, Papendamm 6

RUNDSCHAU

Die Isomerisierung von 1,trans-3,trans-5-Heptatrien (1) in der Gasphase untersuchten K. W. Egger und T. L. James bei 247–332 °C und 1.6–22 Torr durch gaschromatographische Produktanalyse. Primärprodukt ist 1,cis-3,trans-5-heptatrien (2), das schnell zu 5-Methyl-1,3-cyclohexadien cyclisiert und weiter zu 1- und 3-Methyl-1,3-cyclohexadien isomerisiert. Die Reaktion ist unter den gewählten Bedingungen eindeutig,



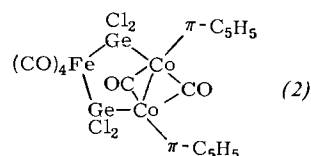
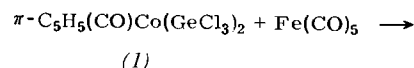
bei niedrigeren Temperaturen und höheren Drucken trägt nur noch die Diels-Alder-Reaktion meßbar zum Gesamtumsatz bei. Die gemessenen Geschwindigkeitsgesetze decken sich mit denen, die man erwartet, wenn der Übergangszustand ein 3,4-Biradikal mit aufeinander senkrecht stehenden Molekülhälften ist. Isomerisierung um die 5,6-Bindung findet nicht statt. / Trans. Faraday Soc. 66, 410 (1970) / —Hz.

[Rd 168]

Die Reaktion atomarer und molekularer Halogene mit Silber verglichen R. J. McIntyre und F. K. McTaggart. Atomares Chlor, Brom und Jod wurden in einem Durchflusssystem durch elektrische Entladung erzeugt; die Wände der Apparatur waren mit Phosphorsäure vorbehandelt, um vorzeitige Rekombination der Halogenatome möglichst zu verhindern. Das Wachstum der Silberhalogenidfilme wurde mit einer Interferenzmethode verfolgt. Dabei zeigte sich, daß der Halogenidfilm den weiteren Angriff von molekularen Halogenen hemmt, während die Schichtdicke keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit atomaren Halogenen hat.

Für die Reaktionen mit Halogenatomen wurden niedrige Aktivierungsenergien (um 5 kcal mol⁻¹) und hohe Reaktionswahrscheinlichkeiten (0.73 für J, 0.52 für Br, 0.25 für Cl) gefunden. / J. phys. Chem. 74, 866 (1970) / —Hz. [Rd 164]

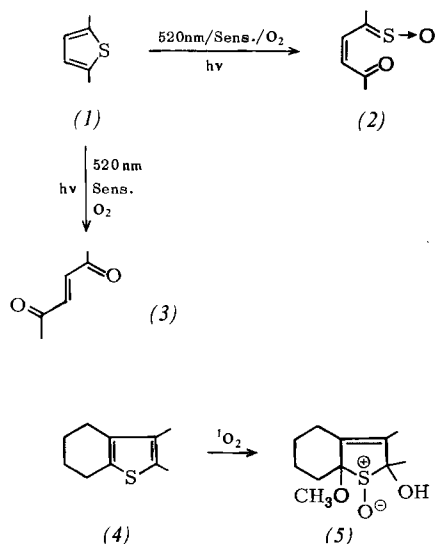
Ein fünfgliedriger Metall-Metall-Heterocyclus (2) wurde von M. J. Bennett, W. Brooks, M. Elder, W. A. G. Graham, D. Hall und R. Kummer synthetisiert. Die Ge—Co-Verbindung (1) wird dazu unter N₂ ohne Lösungsmittel 2 Std. mit Fe(CO)₅ auf 110 °C erhitzt. Durch Extraktion mit CH₂Cl₂ erhält man dunkelgrüne Kristalle (40% Ausbeute), die monatelang an der Luft beständig sind; [Cl₂GeFe(CO)₄]₂ bleibt



in Lösung. Die spektroskopischen Daten sind nur mit einer cyclischen Struktur vereinbar, die röntgenographisch bestätigt wurde. (2) hat die orthorhombische Raumgruppe P₂₁2₁2₁; der fünfgliedrige Metallring ist praktisch eben. / J. Amer. chem. Soc. 92, 208 (1970) / —Kr. [Rd 177]

Das Energieverlustspektrum von Neutronen verwenden M. F. Collins, B. C. Haywood und G. C. Stirling zur Untersuchung der Schwingungsfrequenzen von Wasserstoffbrücken. Das beschriebene Gerät erlaubt den Nachweis von Resonanzen zwischen 400 und 1400 cm⁻¹; die Methode hat vor IR- und Ramanspektroskopie den Vorteil, daß wegen der Massenähnlichkeit praktisch nur Schwingungen erfaßt werden, an denen H oder D beteiligt sind. Die Übereinstimmung der Ergebnisse mit denen der optischen Spektroskopie wurde an KHF₂, CsHCl₂ und CsDCl₂ nachgewiesen; an NaHCO₃ und den sauren Kaliumsalzen der Trifluor- und Trichloressigsäure wurden die bisher unbekannten Deformationsschwingungen der H-Brücken identifiziert. / J. chem. Physics 52, 1828 (1970) / —Hz. [Rd 170]

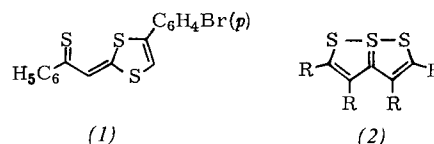
Die Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Thiophenen untersuchten C. N. Skold und R. H. Schlessinger sowie H. H. Wasserman und W. Strehlow. Im erstgenannten Arbeitskreis wurde 2,5-Dimethylthiophen (1) in CHCl₃ und in CH₃OH in Gegenwart von Methyleneblau bestrahlt. Dabei entstanden



das Sulfin (2) und das Diketon (3) offensichtlich auf verschiedenen Wegen. Wasserman et al. erhielten in CH_3OH unter ähnlichen Bedingungen aus 2,3-Dimethyl-4,5,6,7-

tetrahydrobenzo[*b*]thiophen (4) unter Beteiligung des Lösungsmittels das Thiophen-oxid (5). / *Tetrahedron Letters* 1970, 791 795 / —Kr. [Rd 174]

Die Molekülstruktur eines „Isothiathiophthens“ (1) klärten R. J. S. Beer und D. Frew röntgenographisch auf. Demnach ist (1) als α -(4-*p*-Bromphenyl-1,3-dithiol-2-yliden)thioacetophenon und nicht in Analogie zu den Thiathiophthenen (2) als Bicyclus anzusehen. Dies überrascht, da sich einige Isothiathiophthene und Thiathiophthene chemisch und spektroskopisch ähneln. (1), $\text{Fp} = 200\text{--}203^\circ\text{C}$, kristallisiert in



Nadeln, $a = 17.775$, $b = 7.190$, $c = 6.474 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ 55'$, $\beta = 110^\circ 1'$, $\gamma = 89^\circ 6'$, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$. Der exocyclische S—S-Abstand beträgt 2.91 \AA . Bei den Thiathiophthenen (2) sind das erste und das dritte der fast linear angeordneten S-Atome ca. 4.7 \AA voneinander entfernt. / *Chem. Commun.* 1970, 154 / —Kr. [Rd 173]

LITERATUR

Lehrprogramm Chemie. Von J. Nentwig, K. Kreuder u. K. Morgenstern. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1969, Band 1, 29 Programme mit 32 Abb., 1. Aufl., XIII, 675 S., brosch. DM 22.—.

Das Autorenteam verwertet in seinem Buchprogramm Erfahrungen aus eigener Unterrichtstätigkeit bei der Ausbildung von Chemie-Laboranten bei den Farbenfabriken Bayer. Der zu vermittelnde Stoff wurde in kleine „leicht verdauliche Bissen“ aufgeteilt und geschickt angeordnet, so daß der Unterwiesene die Lernziele optimal beherrscht, was durch ein herkömmliches Lehrbuch oder den Lehrervortrag nicht gewährleistet ist. Das „Lehrprogramm Chemie“ ist gekennzeichnet durch die Anwendung sowohl der linearen als auch der verzweigten Programmierungstechnik. Bei den linearen Lernschritten muß der Unterwiesene die Antwort selbst formulieren. Die Fragen sind im allgemeinen leicht zu beantworten, und der Schüler erfährt sofort im nächsten Lernschritt, ob er richtig geantwortet hat. Da dies meist der Fall sein wird, kann er durch das Erfolgsergebnis Freude am aktiven Arbeiten gewinnen. Sein Selbstwertgefühl wird bestärkt, und er ist positiv motiviert für weitere Probleme. Der Nachteil der linearen Methode liegt darin, daß der Schüler bei einer falschen Antwort nicht erfährt, weshalb er den Fehler gemacht hat. Diese Tatsache und andere lerntheoretische Überlegungen veranlaßten die Autoren, Verzweigungen in das Programm einzubauen. Bei Lernschritten mit Verzweigungen bekommt der Unterwiesene eine größere, aber ins assoziative Gedächtnis eingehende Stoffeinheit geboten, die mit einer Frage endet, auf die verschiedene, einander ausschließende Antworten vorgegeben sind. Wählt der Lernende die richtige Antwort, wird er unverzüglich seinem Wissens- oder Intelligenzstand entsprechend weiter durch das Programm geführt. Entschließt er sich für eine falsche Antwort, so gelangt er zu einer Lerneinheit, die eigens zur Verbesserung des von ihm gemachten Fehlers konzipiert wurde. Eine individuelle Korrektur ist also gewährleistet.

Der erste Band des „Lehrprogramms Chemie“ behandelt fast ausschließlich die Stoffchemie. Der Stoff selbst ist nach dem erprobten Prinzip des „vom Leichten zum Schwierigen“ angeordnet. Ein einführendes Programm erklärt die Veränderungen der Zustandsformen als physikalische Vorgänge und die Stoffumwandlungen als chemische Vorgänge. Die

Unterschiede zwischen Gemengen und chemischen Verbindungen werden klar herausgestellt. Es folgt dann je ein Programm „Luft“, „Sauerstoff“, „Wasser“ und „Wasserstoff“. Darin werden auch Versuche beschrieben, die dem Laboranten — und vor allem an diesen Adressatenkreis wendet sich das Buch — geläufig sind.

Zwischen Programmen, die Stoffkenntnisse vermitteln, sind sechs weitere Programme verstreut über „Theoretische Grundlagen“, wie Atombegriff, Wertigkeit, Lehrsatz von Avogadro, Maßanalyse. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen auf der Hand. Zwei Programme zur Organischen Chemie — rein praxisbezogen — vervollständigen den Band.

Der Umfang der einzelnen Programme ist so gehalten, daß sie im allgemeinen ohne Überforderung des Unterwiesenen in einem Arbeitsgang durchgearbeitet werden können.

Chemieprogramme sind eine Seltenheit, und in der Bibliographie deutschsprachiger Lehrprogramme (zusammengestellt von J. Lorenz) von 1968 findet man noch kein einziges. So verzeiht man den Autoren die gelegentlich unsichere Programmierungstechnik und die nach Meinung des Rezensenten wenig nutzbringenden Abschreiblernschritte. Dozierende Lernschritte, wie bei der Definition des Katalysators, Lernschritte mit einer zu großen Zahl von Lücken in der vorgegebenen Antwort und unplausible oder triviale Alternativantworten an Verzweigungsstellen sollten möglichst vermieden werden.

Die Anordnung als „scrambled textbook“ erklärt den erstaunlich niedrigen Preis des Buches, führt aber durch das ständige Blättern zu Ablenkungen. Für eine Neuauflage wünschen wir uns eine buchtechnisch schärfere Trennung der einzelnen Programme, da man beim Vor- oder Zurückblättern leicht in ein anderes Programm gerät.

Trotz dieser Beanstandungen ist das Lehrprogramm all jenen zu empfehlen, die sich rasch und effektiv einen Grundstock an chemischem Wissen aufbauen wollen.

Zum Lehrprogramm gibt es ein Lehrerbegleitheft, das den detaillierten Aufbau der einzelnen Programme mit dem Hauptweg und sämtlichen Verzweigungen erkennen läßt.

Siegfried Nöding [NB 871]