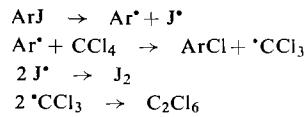
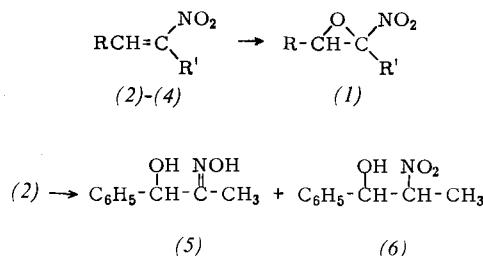


Die photochemische Synthese aromatischer Chlorverbindungen aus aromatischen Jodverbindungen, die leicht zugänglich sind, beschreiben F. Kienzle und E. C. Taylor. Verdünnte Lösungen der Jodderivate in CCl_4 werden mit Licht der Wellenlänge 3000 Å bestrahlt, wobei Jodaustausch ohne Verunreinigung durch Stellungsisomere eintritt. Die Umwandlung beträgt bei 5 Std. Reaktionszeit 70–75% und verläuft wahrscheinlich nach folgendem Schema:



Hexachloräthan wurde in Ausbeuten bis 5% gefaßt. Elektronenabgebende Substituenten beschleunigen den Halogenaus tausch, elektronenentziehende verlangsamen ihn. Beispiele: 4-Chloranisol (96% Ausbeute), 2-Chlorphenol (80%), 2-Chlorbenzoësäure (51%). / J. org. Chemistry 35, 528 (1970) / —Ma. [Rd 190]

α -Nitroepoxide, Nitroxirane (1), eine neue Gruppe von Verbindungen, erhielten H. Newman und R. B. Angier aus Nitroolefinen und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Alkali. So gaben β -Methyl- β -nitrostyrol (2), $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$, *cis*- α -Nitrostilben ((3), $R = R' = C_6H_5$) und 1-Cyclohexyl-2-nitroäthylen (4), $R = Cyclohexyl$, $R' = H$, die Nitroepoxide (1) in 67, 85 bzw. 91 % Ausbeute. *trans*- α -Nitrostilben reagierte dagegen aus sterischen Gründen nicht. Gegenüber nucleophilen Reagentien verhält sich z. B. das Nitroepoxid aus (2) ähnlich wie ein α -Halogenketon. Mit Säuren, z. B.



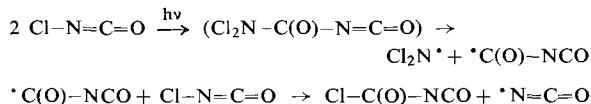
LITERATUR

Chemie heißer Atome. Von G. Stöcklin. Band 6 der „Chemischen Taschenbücher“, herausgegeben von W. Foerst und H. Grünwald. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1969. 1. Aufl., IX, 284 S., 49 Abb., 53 Tab., brosch. DM 18.—.

Die Reaktionen der „heißen Atome“, d. h. die chemischen Reaktionen im Bereich von 1 bis 10 eV (0.025 eV entsprechen 300 °K!), sind an sich ein sehr heterogenes und von Kontroversen erfülltes Arbeitsgebiet. Die bisherigen Zusammenfassungen in wissenschaftlichen Handbüchern kamen deshalb in den meisten Fällen nicht über eine Anhäufung experimenteller Fakten und die Wiedergabe von mehr oder weniger spekulativen Interpretationsversuchen hinaus. Ein „Chemisches Taschenbuch“, das sowohl Einführung für den interessierten Studenten als auch Überblick für den Fachmann sein will, stellt deshalb ein Unternehmen dar, dem der Eingeweihte zuerst sicher mit Skepsis begegnet. Umso mehr wird man deshalb bei der Lektüre für dieses Buch eingenommen. Der Autor hat sich nicht dazu hergegeben, alle Für und Wider der zahlreichen Hypothesen über die hochenergetischen Reaktionen zu zitieren, die besonders für den Anfänger so verwirrend sind, sondern er bewegt sich mit seiner Darstellung im wesentlichen innerhalb gesicherter Tatsachen, oder er weist ausdrücklich auf den hypothetischen Charakter zitierten Behauptungen hin. Außerdem gelang es dem Autor, in einer

verdünnter wäßriger H₂SO₄, gibt es 1-Phenyl-1-hydroxy-aceton und etwas Diketon. Reduktionsmittel wie Zn/wäßrige Essigsäure liefern das Oxim (5); katalytische Hydrierung mit PtO₂ führt zu (5) und 1-Phenyl-2-nitro-1-propanol (6). / Tetrahedron 26, 825 (1970) / —Ma. [Rd 188]

Über Isolierung, Eigenschaften und Reaktionen von Chlorcarbonylisocyanat (1) berichten *W. Gottardi* und *D. Henn*. Bei der Photolyse von gasförmigem Chlorisocyanat (2) mit Licht von $> 280 \text{ nm}$ im Vakuum entsteht neben N_2 , CO , Phosgen und einem orangefarbenen Produkt (1), das nach Reinigung als farblose Flüssigkeit, $\text{Fp} = -68^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 63^\circ\text{C}$, erhalten wird. Die Bildung von (1) verläuft wahrscheinlich über die radikalbildenden Primärreaktionen:



(1) ist sowohl Isocyanat als auch Säurechlorid und daher feuchtigkeitsempfindlich. Mit einem Wasserunderschluß entsteht neben Cyansäure und CO_2 das bisher unbekannte Iminodiformylchlorid, $\text{Cl}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{Cl}$, $\text{Fp} = 88$ bis 89°C . / Mh. Chem. 101, 11 (1970) — Ma. [Rd 191]

Über die Synthese von [1-¹³C]-Naphthalin und Automerisationsversuche mit dieser Verbindung berichten H. A. Staab und M. Haenel. 1-Brom-3-phenylpropan wurde über die Grignardverbindung mit ¹³CO₂ (aus [¹³C]-Bariumcarbonat) zu [1-¹³C]-4-Phenylbuttersäure umgesetzt. Dem Ringschluß des Säurechlorids zum [1-¹³C]-Tetralon folgten Clemmensen-Reduktion und Dehydrierung (Ausbeute 55%, bezogen auf [¹³C]-Bariumcarbonat). Die ¹³C-Anreicherung betrug 50.6%. Die NMR-Spektren sowie das ESR-Spektrum des Radikal-anions beweisen die selektive α -Markierung. Unter den von Balaban und Fărcașiu^[11] für [1-¹⁴C]-Naphthalin angegebenen Bedingungen (Erhitzen mit AlCl₃ in Benzol auf 60 °C) ließ sich keine Automerisation nachweisen. / Chem. Ber. 103, 1095 (1970) / -Kr. [Rd 202]

[1] A. T. Balaban u. D. Fărcașiu, J. Amer. chem. Soc. 89, 1958 (1967); Tetrahedron Letters 1968, 1273.

didaktisch sehr guten Darstellung und in einer sehr verständlichen Sprache die zahlreichen experimentellen Befunde, trotz ihrer Verschiedenartigkeit, in eine übersichtliche Form zu bringen.

Zuerst wird der Leser mit den sicheren physikalischen Tatsachen bei den heißen Reaktionen vertraut gemacht. Im zweiten Teil folgen dann die experimentellen Befunde an zahlreichen chemischen Systemen und dazu die wichtigsten Theorien. Aus der Gesamtmenge von vielleicht 2000 Publikationen auf diesem Arbeitsgebiet wurden rund 370 für die Erläuterung ausgewählt. Die Mehrzahl entfällt dabei auf die Tritium- und ^{14}C - sowie ^{11}C -Reaktionen. Die beiden anderen Themenkreise, nämlich „Reaktionen heißer Halogenatome“ und „heiße Reaktionen in anorganischen Festkörpern“, sind weniger ausführlich behandelt, — mit der nur z.T. berechtigten Behauptung, daß diese Gebiete noch nicht so sichere Aussagen wie das Gebiet der T- und C-Reaktionen geliefert haben.

Auch ältere Modellvorstellungen, soweit sie von Einfluß auf die Entwicklung waren, sind kurz erläutert. Mit Befriedigung ist dabei festzustellen, daß die in der Literatur manchmal verwischten Prioritäten hier richtig dargestellt sind (vgl. S. 213).

Insgesamt betrachtet lässt sich das vorliegende Buch als eine gelungene Darstellung der „Reaktionen heißer Atome“ be-

zeichnen, die der Aufgabenstellung der Taschenbuchreihe entspricht. Auch der an hochenergetischen Reaktionen interessierte Physikochemiker und der an markierten Verbindungen interessierte Organiker kann darin Anregungen finden.

Franz Baumgärtner [NB 873]

Electron Microscopy and Microanalysis of Metals. Herausgeg. von J. A. Belk und A. L. Davies. Elsevier Publishing Co. Ltd., Amsterdam-London-New York 1968. 1. Auflage, XIV, 254 S., 80 Abb., Hfl. 47.50.

Die Möglichkeiten der Materialwissenschaften wurden durch das Elektronenmikroskop und die Mikrosonde in neuerer Zeit so enorm gesteigert, daß die Anwendung dieser beiden Geräte heute zum selbstverständlichen Kenntnisstand des Werkstoffingenieurs, des Metallkundlers und in gewissem Maße auch des Werkstoff- und Chemietechnikers zählen sollten. Das vorliegende Buch ist hervorragend geeignet, einen schnellen Überblick über den Aufbau und die Anwendungsbereiche dieser Geräte zu vermitteln. Nach einer Einführung in die Elektronenoptik von W. James behandeln die Herausgeber und weitere bekannte Elektronenmikroskopiker die Grundlagen der Elektronenbeugung und der Probenherstellung (gedünnte Folien und Abdrücke) sowie die Anwendung des Elektronenmikroskops bei Studien von Verformungen, Spannungen und Ausscheidungsvorgängen. In weiteren Abschnitten wird, ebenfalls von namhaften Fachleuten, über Aufbau und Arbeitsweise der Mikrosonde, über die quantitative Analyse mit diesem Gerät sowie über seinen industriellen Einsatz berichtet.

Trotz der vielen Autoren entbehrt das Buch nicht den Charakter einer in sich geschlossenen Übersicht über diese beiden wichtigen Untersuchungsmethoden der Festkörperforschung. Zahlreiche Gefügebilder lockern den konzentrierten Text auf, Literaturhinweise am Ende jedes Kapitels geben die Möglichkeit zur Vertiefung in dieses Fachgebiet, und ein Sachverzeichnis erleichtert die Übersicht und zeigt Zusammenhänge zwischen den Kapiteln. Obwohl sich die Autoren in erster Linie an fortgeschrittene Studenten wenden, ist dieses Buch außer als Lehrbuch für Hochschulen besonders für in der Praxis stehende Metallurgen, Metallkundler und Werkstoffingenieure ein wertvolles Nachschlagewerk. Sehr positiv ist festzustellen, daß keine einschlägigen Kenntnisse vorausgesetzt werden und daß die praktische Seite betont wird, während die theoretischen Grundlagen nur soweit ausführlich werden, wie sie zum Verständnis und zum erfolgreichen Arbeiten nötig sind.

Günter Petzow [NB 880]

Citric Acid Cycle. Control and Compartmentation. Herausgeg. von J. M. Lowenstein. Marcel Dekker, Inc., New York-London 1969. 1. Aufl., XXI, 366 S., zahlr. Abb., § 17.75.

Ein mit den Entwicklungstendenzen der Biochemie nicht vertrauter Leser wird vielleicht erstaunt sein, in der vorliegenden Monographie über den Citronensäurecyclus nichts über Einzelreaktionen, die beteiligten Coenzyme u. ä. zu erfahren, ja nicht einmal das bekannte Cyclusschema eigens erwähnt zu finden. Das nicht für Anfänger bestimmte Buch setzt

solche — und überhaupt nicht unerhebliche — biochemische Kenntnisse voraus. Einzelheiten von Reaktionsmechanismen interessieren sowieso nicht in einem Buch, dessen eigentliches Thema im Untertitel angegeben ist: „Regulation und Kompartimentierung“ (d.h. im Bereich des Zellstoffwechsels, so weit dieser mit dem Citronensäurecyclus zusammenhängt).

Der erste und längste Beitrag (von G. D. Greville) bringt eine Art „topographischer Biochemie“ der Zelle, wobei die Lokalisation der Enzyme in den Zellkompartimenten, die Verschiebungen der Metabolite zwischen diesen und die dabei auftretenden Transportprobleme behandelt werden. Aus dem Zusammenspiel dieser Faktoren resultiert ein kompliziertes Netzwerk voneinander abhängiger Reaktionsketten, die so weit wie möglich freigelegt und auf ihre Bedeutung hin untersucht werden. Vom sozusagen „eindimensionalen“ Bild des Stoffwechsels, wie ihn unsere Lehrbücher im wesentlichen zeichnen, unterscheidet sich eine solche Darstellung, die die Verhältnisse in der intakten Zelle berücksichtigt, z.T. recht beträchtlich.

Die beiden folgenden Beiträge (D. E. Atkinson; P. B. Garland et al.) versuchen, ein zusammenhängendes Bild der Kontrollmechanismen zu zeichnen, die beim Auf- und Abbau der Citronensäure eine Rolle spielen bzw. den Citronensäurecyclus über das rein Stoffliche hinaus mit dem Stoffwechsel der Fettsäuren verbinden. Die Vielfalt der bestehenden oder behaupteten gegenseitigen Beeinflussungen ist verwirrend und fordert von den Autoren eine besonders kritische Einstellung. Auf die Schwierigkeiten, aus Versuchen *in vitro* auf die Verhältnisse in der lebenden Zelle zu schließen, wird mit Nachdruck immer wieder hingewiesen („Thus a postulated control mechanism may not in fact control *in vivo* nor may so called ‘regulatory enzymes’ play a regulatory role“!).

Weitere Beiträge behandeln die Rolle der α -Ketoglutaräure (J. M. Tager et al.) und der Dicarbonsäuren (M. F. Utter) im Stoffwechsel. Eine enzymkinetische Studie über Hemmungsmechanismen von durch Einführung von Fluor hergestellten Antimetaboliten (E. Kun) bildet den Inhalt des Schlußkapitels.

Das Buch wendet sich in erster Linie an Fachbiochemiker und entsprechend interessierte Biologen. Sie werden es begrüßen, aus kompetenter Feder eine Darstellung dieses so wichtigen Gebietes zu erhalten, welche Ergebnisse verschiedener Spezialrichtungen zusammenfaßt (mit über 1000 Literaturzitaten, z.T. bis 1968 reichend).

Dem Chemiker, der die eingangs erwähnten Vorkenntnisse mitbringt, bietet dieses Buch mit dem eigentlich zu bescheidenden Titel die Möglichkeit, sich über eine Hauptforschungsrichtung der modernen Biochemie zu informieren. Während die Chemie zu einem immer feineren Verständnis der Eigenschaften der Moleküle fortschreitet, tritt in der Biochemie die Zusammenschau der Einzelvorgänge zu einem Gesamtbild immer mehr in den Vordergrund. Indem sie nicht mehr nur isolierte Reaktionen — oder auch Cyclen — studiert, sondern vor allem deren Verknüpfung und gegenseitige Beeinflussung ins Auge faßt, nähert sie sich um einen bedeutsamen Schritt dem eigentlichen Ziel ihrer Forschung.

Carl Martius [NB 876]

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 eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

Redaktion: 6900 Heidelberg 1, Ziegelhäuser Landstraße 35; Ruf: (0 62 21) 4 50 75; Fernschreiber 46 18 55 kemia d.

© Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1970. 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 Rahmenabkommens 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: Dipl.-Chem. Gerlinde Kruse, Heidelberg. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel. — Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 6940 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher (06201) 3635, Fernschreiber 465516 vchwh d — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg.