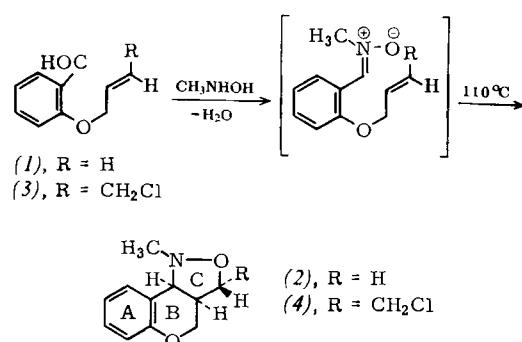
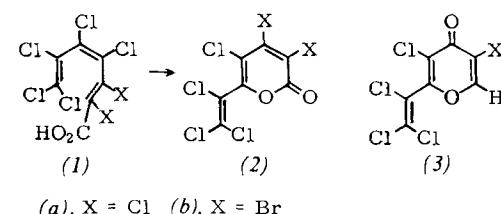


Heterocyclen durch intramolekulare Nitron-Olefin-Cycloadditionen synthetisierten W. Oppolzer und K. Keller. Beispielsweise erhielten die Autoren aus *o*-Allyloxybenzaldehyd (1) und *N*-Methylhydroxylamin (über eine Nitron-Zwischenstufe) das Benzopyrano[4,3-*c*]isoxazol (2) (Ausbeute 80%, Fp = 185–185 °C). Die Synthese gelingt mit zahlreichen Derivaten von (1) sowie u.a. mit dem Naphthalinderivat, mit *o*-(Allyl-formylamino)-, *o*-3-Butenyloxy- und *o*-Vinyloxybenzaldehyd. Wie W. Oppolzer und H. P. Weber durch Röntgenstrukturanalyse des Produktes (4) aus (3) und



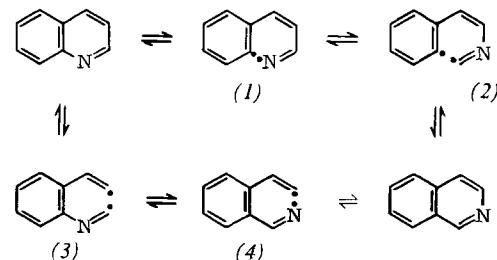
N-Methylhydroxylamin feststellten, sind die Ringe B und C unabhängig von der Konformation der olefinischen Verbindung immer *cis*-verknüpft. Die Konformation an C-3 und C-3a entspricht der Konformation im Ausgangsmaterial. / Tetrahedron Letters 1970, 1117, 1121 / —Kr. [Rd 197]

Die Cyclisierung der 2,3-Dihalogen-4,5,6,7,7-pentachlor-cis-2,4,6-heptatriensäuren (1) untersuchten A. Roedig, G. Märkl und H. Schaller. (1), durch Kettenverlängerung aus Perchlor-cis-2,4-pentadienal dargestellt, liefert bei der thermischen Zersetzung die α -Pyronderivate (2); daneben bildet sich ein wenig Hexahalogenbenzol. Die Amide und Anilide der Triensäuren (1) ließen sich dagegen nicht cyclisieren. Die (1) entsprechenden Aldehyde gehen unter Protonenkatalyse in die γ -Pyronderivate (3) über. Es tritt also



nicht die in Analogie zur 1,5-Pentadien-Sauerstoff-Verschiebung bei Perchlor-cis-2,4-pentadienal erwartete 1,7-Heptatrien-Sauerstoff-Verschiebung ein. / Chem. Ber. 103, 1011 (1970) / —Kr. [Rd 200]

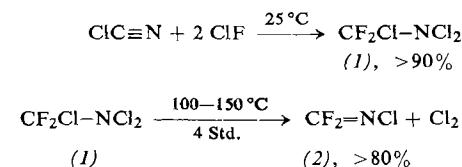
Die gegenseitige thermische Umwandlung von Chinolin und Isochinolin untersuchten J. M. Patterson, C. H. Issidorides, E. P. Papadopoulos und W. T. Smith jr. Bei 850 °C geht Chinolin zu 0.7% in Isochinolin über, während Isochinolin 2.3% Chinolin liefert. Als Gase entstanden nur Cyanwasserstoff und Acetylen. Die Massenspektren von Chinolin und



Isochinolin sowie die Nebenprodukte der Pyrolyse legen eine Reaktion über (1) und (2) und/oder über (3) und (4) nahe. / Tetrahedron Letters 1970, 1247 / —Kr. [Rd 199]

Das Kation S_4^{2+} in Form der Verbindungen $\text{S}_4(\text{SO}_3\text{F})_2$ und $\text{S}_4(\text{SbF}_6)_2$ erhielten J. Barr, R. J. Gillespie und P. K. Ummar bei der Oxidation von Schwefel. Beim Behandeln von Schwefel mit einer Lösung von $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ in Fluoroschwefelsäure entstand über S_{16}^{2+} und S_8^{2+} (spektroskopisch nachgewiesen) schließlich mit überschüssigem $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ eine farblose Lösung von S_4^{2+} ($\lambda_{\text{max}} = 330 \text{ nm}$). Beim Aufkondensieren von überschüssigem $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ auf Schwefelpulver in flüssigem SO_2 bei -196°C und vorsichtigem langsamem Erwärmen auf -23°C wurde festes, schwach gelbes, diamagnetisches $\text{S}_4(\text{SO}_3\text{F})_2$ erhalten. $\text{S}_4(\text{SbF}_6)_2$ entstand aus Schwefel und SbF_5 in flüssigem SO_2 nach mehrtägigem Erhitzen auf 140°C als weißes Pulver. / Chem. Commun. 1970, 264 / —Kr. [Rd 201]

N-Chlor-difluormethylenamin (2), das einfachste *N*-Chlor-perfluoralkylenamin, stellten D. E. Young, L. R. Anderson und W. B. Fox durch Thermolyse aus *N,N*-Dichlor-chlordifluormethylamin (1) dar. (1) erhielten die Autoren aus Chlorcyan und Chlorfluorid.



(2) wurde mit Quecksilber vom Chlor befreit und gaschromatographisch gereinigt. Azo- oder Azinverbindungen $\text{RN}=\text{NR}$ bzw. $\text{R}=\text{N}=\text{N}=\text{R}$ fehlten unter den Thermolyseprodukten. (2), $K_p \approx 5^\circ\text{C}$, hat ein sehr einfaches IR-Spektrum und zeigt im Massenspektrum praktisch alle der möglichen Ionen. / Chem. Commun. 1970, 395 / —Kr. [Rd 203]

LITERATUR

Einführung in die Strahlenchemie. Von A. Henglein, W. Schnabel und J. Wendenburg. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1969. 1. Aufl., X, 400 S., 124 Abb., 29 Tab., Kunststoffeinband DM 45.—.

Die Strahlenchemie bietet sich in ihrem augenblicklichen Zustand außerordentlich vielgestaltig dar. Dies hängt u.a. damit zusammen, daß sich chemische Reaktionen durch energiereiche Strahlen in nahezu allen Stoffen auslösen lassen, unabhängig davon, ob sie anorganischer, organischer oder makromolekularer Natur sind und gleichgültig auch, in wel-

chem Aggregatzustand sie sich befinden. Der letztere Umstand führt zu grundsätzlich neuen Untersuchungsmöglichkeiten in festen Phasen und hat in Form der Matrix-Isolierungstechnik die Kenntnisse der Eigenschaften und des Verhaltens von hochreaktiven Zwischenprodukten wie freien Elektronen, Radikalionen und Radikalen außerordentlich erweitert. Von Bedeutung für die allgemeine Chemie ist ferner in besonderem Maße die Pulsradiolysetechnik, die das kinetische Verhalten der eben erwähnten kurzlebigen Zwischenprodukte durch ESR- und absorptionsspektroskopische oder

elektrochemische Analysenverfahren direkt zu untersuchen erlaubt.

Diese Vielfalt der Strahlenchemie wird an einer abgekürzten Aufzählung von Themen deutlich, die in den 23 etwa gleichlangen Kapiteln des Buches von Henglein behandelt werden: Strahlenarten, Strahlenquellen, chemische Dosimetrie, spezifische Energieverluste geladener Strahlteilchen, Elementarprozesse, Bildung und Reaktionen von angeregten Molekülen, von Radikalen sowie Kohlenstoffen, Technik der Pulsradiolyse und ihre Anwendung, Elektronen und Ionen in festen Stoffen. Neben diesen Kapiteln, die die strahlenchemischen Grundlagen zum Gegenstand haben, wird auch die Strahlenanwendung auf einer Reihe von Grenzgebieten behandelt. Hierzu gehören Themen wie chemische Aspekte der Strahlenbiologie, Strahleineinwirkung auf polymere Systeme sowie technische Strahlenchemie.

Es ist verständlich, daß es nicht einfach ist, diese vielen Aspekte in einem Buch von 400 Seiten leicht faßlich darzustellen. Dieses Vorhaben ist jedoch aus zwei Gründen geglückt. Erstens wendet sich das Buch im wesentlichen an Lernende und Studenten, wobei unter Lernenden auch Chemiker, Physiker, Biologen und Mediziner verstanden werden, die sich über die Grundzüge und den gegenwärtigen Stand der Strahlenchemie orientieren möchten. Das Buch hat nicht das Ziel gehabt, Lehrbücher über die vielen speziellen Kapitel des Buches zu ersetzen. Dieser Ansatz erlaubte eine Kürze und Straffheit der einzelnen Kapitel, die der Verständlichkeit und den pädagogischen Erfordernissen sehr zugute kommen. Zweifellos macht sich hier auch vorteilhaft bemerkbar, daß das Buch aus Texten von Vorlesungen entstanden ist, die an der Berliner Technischen Universität seit längerer Zeit erfolgreich gehalten worden sind. Zweitens haben sich die Autoren um Klarheit und Einfachheit bemüht. Hierdurch wird es den Lesern möglich, sich rasch in das als schwer zugänglich angesehene Wissenschaftsgebiet der Strahlenchemie einzuarbeiten. Dies wird durch die an jedes Kapitel angeschlossenen und dadurch klar gegliederten ausgewählten Literaturzitate erleichtert. Darüberhinaus wird der Leser an den neuesten Stand des Wissens und an die gegenwärtig von der Forschung bearbeiteten Probleme herangeführt. Eine wesentliche Hilfe für denjenigen, der sich in strahlenchemische Arbeitsweisen einarbeiten möchte, sind ferner die am Ende der meisten Kapitel aufgeführten rechnerischen und experimentellen Übungsaufgaben, die direkt der strahlenchemischen Praxis entnommen sind.

Im Ganzen ist das Buch, gemessen an seinem Ziel, als sehr gelungen zu bezeichnen. Es kann jedem empfohlen werden, der sich über die heutige Strahlenchemie und ihre Probleme orientieren möchte. Dietrich Schulte-Frohlinde [NB 874]

Stabilisierung und Alterung von Plastwerkstoffen. Band 1:
Stabilisierung und Stabilisatoren von Plastwerkstoffen.
Von K. Thinius. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr.
1969. 1. Aufl., 720 S., 80 Abb., 58 Tab., Ln. DM 84.—.

Die systematische literarische Erschließung des Gebietes der Kunststoff-Stabilisierung hat erst vor wenigen Jahren begonnen und ist mit der schwierigen Aufgabe verbunden, eine schier unerschöpfliche und ständig wachsende Fülle empirischer Ergebnisse kritisch zu sichten, allgemeine Gesichtspunkte von praktischer Brauchbarkeit herzuleiten und die beobachteten Effekte möglichst widerspruchsfrei zu deuten. Der vorliegende Beitrag ist insofern besonders bemerkenswert, als er auf den jahrzehntelangen Arbeiten des Verfassers aufbaut und somit in erster Linie eine wertvolle Gesamtdarstellung der Forschungsergebnisse eines ausgezeichneten Kenners der Probleme der Kunststoffstabilität liefert.

Das Buch ist in acht Kapitel von sehr unterschiedlichem Umfang gegliedert. Im 1. Kapitel werden die Begriffe Stabilität, Stabilisierung, Stabilisatoren und Alterung erläutert. Das 2. Kapitel ist etwas unklar mit „Maßnahmen zur Stabilisierung des Plastwerkstoffes“ überschrieben und hat die Beeinflussung der Eigenstabilität des hochpolymeren Rohstoffes durch Verunreinigungen im Ausgangsmaterial, durch das Herstellungs-

verfahren (nur bei Nitrocellulose) und die Art des Aufarbeitungsverfahrens zum Gegenstand. In diesem Zusammenhang wird auch die Stabilisierung durch chemische Modifizierung, z.B. der für die Technologie der Polyacetale wichtige Endgruppenverschluß, behandelt. Für die Praxis recht interessante Einzelheiten sind im 3. Kapitel („Wechselbeziehungen zwischen der Stabilität des Plastwerkstoffs und den Parametern seiner Verarbeitung zum Formstoff“) zusammengetragen. Das 4. Kapitel bringt unter dem wiederum sehr globalen Titel „Stabilisatoren für Plastwerkstoffe und ihre Wirksamkeit“ Hinweise über die Art der Zugabe der Stabilisatoren zum Kunststoff und eine Zusammenstellung der Methoden zur Prüfung ihrer Wirksamkeit. Diese Zusammenstellung ist bei der thermischen und thermooxidativen Alterung recht eingehend und dem an der Prüftechnik Interessierten besonders zu empfehlen.

Den Hauptteil des Buches, der mehr als 70% seines Umfangs ausmacht, bildet das 5. Kapitel („Die Effektivität der einzelnen Stabilisatorengruppen“). In der erfahrungsgemäß zweckmäßigsten Art der Gliederung nach der chemischen Konstitution der Stabilisatorsubstanzen werden hier alle Typen von Stabilisatoren zusammen mit den Untersuchungen über ihre Wirksamkeit beschrieben. Bei der Beschreibung der Stabilisatorsubstanzen läßt der Autor neben einer verhältnismäßig vollständigen Darstellung der Patent- und Zeitschriftenliteratur seinen eigenen, teils richtungweisenden Ergebnissen großen Raum. Besonders hingewiesen sei dabei auf die eingehenden Untersuchungen zur Stabilisierung des PVC. Leider ist in der Fülle des gebotenen Materials ein zu geringer Akzent auf die in der modernen industriellen Praxis tatsächlich bedeutsamen Stabilisierungssysteme gelegt worden, deren spezifische Wichtigkeit der Leser aus dem umfangreichen Stoff nicht ohne weiteres entnehmen kann. So ist z.B. der überragenden Bedeutung der Benzotriazol-UV-Absorber und ihren von der Geigy angegebenen strukturellen Varianten bis auf die Erwähnung des Tinuvin P (wobei allerdings eine falsche Strukturformel angeführt wird und durch den Text der Eindruck entstehen kann, es stamme von japanischen Autoren) zu wenig Raum gewidmet. Das gleiche trifft für die Phenolcarbonsäureester zu, die gegenwärtig einen erheblichen Marktanteil an den kommerziell genutzten Polyolefin-Antioxidantien bilden. Hingegen kann der Leser bezüglich der Amin-Stabilisierung von Polyolefinen aufgrund der Breite, mit der diese dargestellt wird, zum irrtümlichen Schluß gelangen, sie habe gegenwärtig noch nennenswerte technische Bedeutung. Bei einem so eng mit der Praxis verknüpften Gebiet wie dem hier behandelten sollte der Frage nach den technisch bewährten und als Handelsprodukt verfügbaren Zusatzstoffen mehr Beachtung geschenkt werden.

Im 6. Kapitel behandelt der Autor „Theoretische Vorstellungen und experimentelle Ergebnisse zum Wirkungsmechanismus der Stabilisatoren“, wobei der rein thermische Abbau, der thermooxidative Abbau, der photooxidative Abbau und die Erscheinung der Synergese getrennt dargestellt werden. Dieses Kapitel ist angesichts der weitreichenden, mehr oder weniger spekulativen Theorien über Abbau- und Stabilisierungsmechanismen, insbesondere auf dem Gebiet der Autoxidationsprozesse und der PVC-Zersetzung, relativ knapp gehalten. Die Mechanismen werden im wesentlichen qualitativ angedeutet unter weitgehendem Verzicht auf Reaktionsformeln; kinetische Ansätze werden überhaupt nicht einbezogen. Dieser Verzicht ist jedoch keinesfalls von Nachteil, wenn man den recht willkürlichen Charakter der meisten derzeitigen Stabilisierungstheorien und ihren nur geringen prognostischen Wert berücksichtigt. Gewisse physikalisch-chemische Grundbegriffe wie die Merkmale der autokatalytischen Reaktion, die Stabilitätsperiode und die kritische Stabilisatorkonzentration hätten allerdings einer klaren Definition an passender Stelle bedurft.

Das 7. Kapitel ist der „Analytik der Stabilisatoren“ gewidmet. Angesichts seiner Kürze kann es nur sehr allgemeine Betrachtungen bringen und für einige herausgegriffene analytische Probleme kurze Hinweise auf die Bestimmungsverfahren unter Angabe der Originalliteratur. Die im 8. Kapitel