

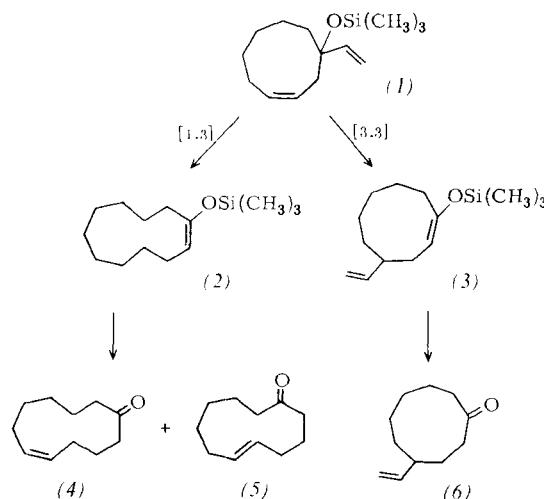
Stabile Mercurinium-Ionen beobachtete erstmals P. R. Clifford. Bei Behandlung von 2-Methoxyäthylquecksilberchlorid mit $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5\text{-SO}_2$ -Lösung bei -78°C entsteht neben protoniertem Methanol das Äthylenmercurinium-Ion (1), wie NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Aus *exo-cis*-3-Hydroxy-2-norbornylquecksilberace-



tat erhält man analog das Norbornylenmercurinium-Ion (2). Propylen-, Äthyläthylen- und Cycloalkylen-mercurinium-Ionen wurden ebenfalls untersucht. / 161. ACS Nat. Meeting, Abstracts of Papers, ORGN 150, 1971 / -Ma.

[Rd 353]

Eine Ringerweiterung um zwei C-Atome durch „Siloxy-Cope-Umlagerung“, wobei ungesättigte cyclische Ketone in guten Ausbeuten entstehen, beschreibt R. W. Thies. Beispielsweise lagert sich das Trimethylsiloxy-Derivat von *cis*-1-Vinylcyclanon-3-en-1-ol (1) thermisch durch [1,3]- und [3,3]-sigmatrope Verschiebung in sechs Trimethylsiloxy-enoläther um [vier bzw. zwei *cis-trans*-Isomere von (2) und von (3)], deren Hydrolyse in hohen Ausbeuten zu den ringerweiterten Ketonen (4) und (5) bzw. dem



Cyclonanonan (6) führt. Im Gegensatz zur Oxy-Cope-Umlagerung tritt weder nennenswerte Polymerenbildung noch Spaltung zum β -Hydroxyolefin ein. Die Trimethylsiloxy-Derivate sind leicht in guter Ausbeute zu erhalten. / Chem. Commun. 1971, 237 / -Ma.

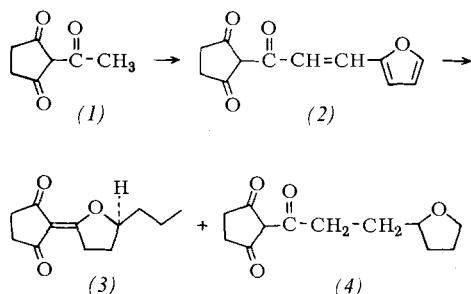
[Rd 356]

S₃, Thiozon, wiesen B. Meyer, T. Stroyer-Hansen, D. Jensen und T. Oommen spektroskopisch nach, und zwar in flüssigem Schwefel bei $300\text{--}700^\circ\text{C}$, in rotem, auf 77°K gekühltem Schwefel, in Schwefeldampf bei $450^\circ\text{C}/20$ Torr sowie bei 20°K in Edelgas-Matrizes, die Photolyseprodukte von S_3Cl_2 enthielten. Alle Proben zeigten im Bereich zwischen

3600 und 4200 \AA eine Absorption, die Thiozon, S₃, zuzuordnen ist. Schwefeldampf enthält ca. 30%, flüssiger Schwefel von 444°C ca. 1%, das S_3Cl_2 -Photolyseprodukt in Krypton bei 20°K ca. 90% S₃. S₃ und S₄ sind für die rote Farbe des heißen flüssigen Schwefels verantwortlich. Die Gegenwart von Thiozon ist die Ursache der großen Reaktionsflüssigkeit des flüssigen Schwefels. / 161. ACS Nat. Meeting, Abstracts of Papers, INOR 165, 1971 / -Ma.

[Rd 354]

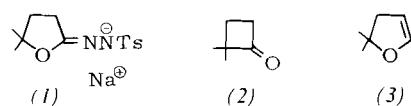
Konstitution und Synthese eines neuen Tyrosin-Hydroxylase-Inhibitors, Oudenon, der kürzlich im Kulturfiltrat von *Oudemansiella radicata* aufgefunden worden ist, teilen M. Ohno, M. Okamoto, N. Kawabe, H. Umezawa, T. Takeuchi, H. Iinuma und S. Takahashi mit. Oudenon, Fp = $77\text{--}78^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{21} = 10.8^\circ$ (Äthanol), hat die Konstitution (3). Kondensation von 2-Acetyl-1,3-cyclopent-



tandion (1) mit Furfuraldehyd gab (2), dessen Hydrierung mit Pt/H₂ in Gegenwart von NaOH *dl*-(3) und (4) als Begleitprodukt lieferte. Rac. (3) wurde mit Brucinhydrat gespalten. (3) wirkt blutdrucksenkend. / J. Amer. Chem. Soc. 93, 1285 (1971) / -Ma.

[Rd 359]

Die Umlagerung eines thermisch erzeugten Oxycarbens untersuchten W. C. Agosta und A. M. Foster. Durch Zersetzung des trockenen Na-Salzes (1) des 4-Hydroxy-4-methylvaleriansäure- γ -lacton-tosylhydrazons bei $310^\circ\text{C}/0.1$ Torr erhielten sie ca. 45% flüchtige Spaltprodukte,



deren gaschromatographische Trennung 2,2-Dimethylcyclobutanon (2) (70%) und 2,2-Dimethyl-2,3-dihydrofuran (3) (30%) ergab. / Chem. Comm. 1971, 433 / -Ma.

[Rd 361]

Die Natur des Rotations-Behinderungspotentials in Acetaldehyd untersuchten R. B. Davidson und L. C. Allen mit Hilfe von SCF-MO-Rechnungen. Dabei wurden die Änderungen der anziehenden und abstoßenden Kräfte zwischen nicht gebundenen Atomen während der Drehung um die C—C-Bindung analysiert. Die berechnete Höhe des Behinderungspotentials ($1.09\text{ kcal mol}^{-1}$) stimmt gut mit dem experimentellen Wert ($1.16\text{ kcal mol}^{-1}$) übere-

ein. Beim Acetaldehyd überwiegt der Einfluß der Anziehung zwischen Methyl-H und O auf die Potentialsschwelle, während beim Äthan die Abstoßung zwischen Wasserstoffatomen die bestimmende Rolle spielt. Das Wechselspiel zwischen Anziehung und Abstoßung nicht gebundener Atome wird außerdem anhand des Einflusses von Substituenten auf Rotationsbarrieren diskutiert. Es wird betont, daß die mangelnde Berücksichtigung der anziehenden Kräfte den Wert einfacher Modellvorstellungen über die behinderte Rotation erheblich verringert. / J. chem. Phys. 54, 2828 (1971) / -Hz.

[Rd 371]

Die katalytische Aktivität von Palladium bei der Hydrierung von Acetylen untersuchten Y. Inoue und I. Yasumori. Es bestehen auffallende Aktivitätsunterschiede zwischen Palladiumfolien, die nach einer Kaltbearbeitung unterhalb

200°C (L) oder oberhalb 800°C (H) getempert wurden. Die Gesamtaktivität der L-Folien ist wesentlich größer als die der H-Folien, doch beträgt das Produktverhältnis Äthylen/Äthan bei H-Folien 30, bei L-Folien weniger als 15. Ändert man den Wasserstoffdruck bei der Reaktion rasch, dann stellt sich bei L-Folien schnell die neue Reaktionsgeschwindigkeit ein; bei H-Folien wird eine langsame Änderung der Geschwindigkeit beobachtet, die sich bis zu einer Stunde hinzieht. Ähnliche Unterschiede im Ansprechen findet man bei raschem Ersatz des Reaktionspartners H₂ durch D₂. Es wird der Schluß gezogen, daß beim L-Katalysator der aktive Wasserstoff an der Oberfläche adsorbiert ist, während die Aktivität des H-Katalysators auf der Lösung von Wasserstoffatomen im Innern des Metalls beruht. / J. Phys. Chem. 75, 880 (1971) / -Hz.

[Rd 369]

LITERATUR

Die Physik. Ihre Sprache und Untersuchungsmethoden.

Von K. Kramer und K. Lüders. Verlag Chemie, Weinheim 1970. 1. Aufl., VIII, 157 S., 102 Abb., 12 Tafeln, geb. DM 22.50.

Das Buch ist, wie die Autoren im Vorwort sagen, aus einer Serie von Kursen in einer Volkshochschule entstanden. Es vermittelt – nach der Einführung einiger Grundbegriffe – anhand ausgewählter Stoffgebiete (Elektronenstrahlröhren, Optik geladener Teilchen, Vakuum, tiefe Temperaturen, hohe Magnetfelder, Teilchenbeschleuniger, Elektronenspin- und Kernspinresonanz, Strukturanalyse und Leitfähigkeit) einen Einblick in moderne Untersuchungsmethoden der Physik. Natürlich können im gegebenen Umfang des Buches diese Gebiete nur in ihren Grundlagen dargestellt werden. Es ist den Autoren gelungen, einen lebendigen Eindruck von der Vielfalt der modernen Untersuchungsmethoden zu vermitteln. Der Wunsch, immer möglichst rasch zu aktuellen Fragestellungen vorzudringen, ist wohl der Grund dafür, daß an einigen Stellen auch relativ komplizierte quantitative Zusammenhänge in verhältnismäßig kurzer Form angegeben sind. Für eine fruchtbare Lektüre ist es hier wohl erforderlich, daß der Leser einige Kenntnisse der Physik hat oder sie sich in einem parallel laufenden Kurs erwirbt.

Werner Buckel [NB 967]

Phase Diagrams, Materials Science and Technology. Vol. II:

The Use of Phase Diagrams in Metal, Refractory, Ceramic and Cement Technology. Von A.M. Alper. Academic Press, New York–London 1970, 1. Aufl., VIII, 354 S., zahlr. Abb., geb. \$ 16.00.

Während in Band I des Gesamtwerkes^[1] die thermodynamischen Prinzipien und die theoretischen Gesichtspunkte

im Vordergrund der Behandlung standen, liegt der Schwerpunkt der Darstellung in Band II gänzlich auf der Seite der praktischen Anwendung.

Vorangestellt ist ein kurzer Abschnitt von A. Muan, in dem der Einfluß des Sauerstoff-Partialdrucks auf die Bildung von Oxiden des Typs A₂O und AO usw. behandelt wird. Die Übersichtlichkeit dieses Beitrags gewinnt dadurch, daß zunächst allgemeine Diagramme für den binären, ternären Fall usw. vorangestellt werden, die dann an speziellen Systemen wie Wüstit-Magnetit usw. näher erörtert werden. Die Gleichungen in diesem Abschnitt sind nicht ganz druckfehlerfrei, was aber den Benutzer nur wenig stören dürfte.

Es folgen dann neun Einzelbeiträge, in denen die Beziehung des Phasengleichgewichts auf Konstitution und Feinstruktur in Keramik-Metall-Systemen (J. White) behandelt wird oder ihr Gebrauch für die Zement-Chemie (F.P. Glasser; D.L. Johnson und I.B. Cutler), bei der technischen Verbindung von verschiedenen Metallen oder von Metallen und keramischen Materialien miteinander (A. Prince) sowie für die Herstellung feuerfester Werkstoffe (H. M. Kraner und A. M. Alper; R. C. Doman, R. N. McNally und H. C. Yeh). Die Wärmebehandlung zur Herstellung von Legierungen mit gewünschten Eigenschaften (G. Krauss und J. F. Libsch) und ihr Zusammenhang mit Phasengleichgewichten in Mehrkomponentensystemen findet sich hier ebenso wie die Anwendung bei der Extraktions-Metallurgie (J. Taylor). Hervorgehoben sei noch ein ausführlicher thermodynamischer und molekulärtheoretischer Beitrag von T.B. Massalski und H. Pops über Stabilität und Klassifikation intermetallischer Phasen, der den Standpunkt des Atombaus bei der Betrachtung der Diagramme in befriedigender Weise zum Ausdruck bringt.

Ebenso wie der erste Band kann auch dieser zweite Band jedem auf dem behandelten Gebiete in Wissenschaft und Praxis tätigen Forscher wärmstens empfohlen werden.

[1] Vgl. Angew. Chem. 83, 218 (1971).

Klaus Schäfer [NB 970a]