

scharfes Dublett. Diese Erscheinung lässt sich mit den berechneten relativen Energien der möglichen Konformationen des Moleküls einfach in Beziehung bringen.

Durch Einführung einer Methylgruppe an C-5 [Verbindung (1c)] wird das Verhältnis der Konformeren, die sich durch ihre Anordnung an N-3 unterscheiden, stark verändert. Eine solche indirekte konformativ Wechselwirkung nennen wir „Getriebe-Effekt“ („gear effect“). Allgemein ist dieser Effekt dann beteiligt, wenn das Verhältnis der sich in ihrer Anordnung am Atom „a“ unterscheidenden Konformeren durch die Substituenten am Atom „c“ – über das Atom „b“ hinweg – verändert wird. Dieser neue Effekt dürfte zum Verständnis mancher bis jetzt ungelösten Konformationsprobleme beitragen.

[GDCh-Ortsverband Hamburg, am 11. Juni 1971] [VB 313]

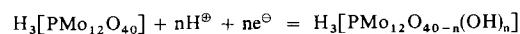
Polarographische Spurenanalyse anorganischer Stoffe in nichtwässrigen Lösungsmitteln (Beispiel: Phosphor und Silicium)

Von Friedel Pottkamp und Fritz Umland (Vortr.)^{*}

Phosphor und Silicium lassen sich in Form der Dodekamolybdatosäuren (kurz PMo und SiMo) mit Butylacetat selektiv extrahieren^[1]. Die Säuren sind nach Zugabe von äthanolischem LiCl-Lösung als Grundelektrolyt in der organischen Phase polarographisch aktiv. Man erhält im ppm-Bereich (ca. 10^{-4} mol/l) zwei Dreiergruppen polarographischer Wellen, die mit der Wechselstrompolarographie (AC-rapid) am besten aufgelöst werden; Lage in V gegen die Ag/AgCl-Elektrode in 1 N äthanolischer LiCl-Lösung: 1. –0.14, 2. –0.46, 3. –0.65, 4. –1.29, 5. –1.50, 6. –1.85.

Die Wechselstrom-Signale Nr. 1 und 2 entsprechen den auch in wässriger Lösung auftretenden H^+ -abhängigen

Wellen und können durch folgenden Reduktionsvorgang wiedergegeben werden:



mit $n=2$ und $n=4$. Die beiden isomeren Formen der Dodekamolybdatokieselsäure unterscheiden sich beträchtlich in der Lage des Signals 1: α -SiMo: –0.13 V, β -SiMo: –0.30 V.

Der dem Signal 3 zugrundeliegende Elektrodenvorgang ist noch ungeklärt; mit Sicherheit handelt es sich nicht um die Reduktion einer Isopolymolybdänsäure, die die PMo-Signale in wässriger Lösung begleitet.

Bei der stärker negativen Dreiergruppe der Signale liegt bei hoher LiCl-Konzentration (ca. 4 mol/l) eine diffusionskontrollierte Welle (Signal Nr. 5) vor, die von zwei adsorptionskontrollierten Wellen flankiert wird. Diese verschwinden mit abnehmender LiCl- und zunehmender H^+ -Konzentration. Signal Nr. 5 geht mit abnehmender LiCl-Konzentration in einen kinetisch kontrollierten Grenzstrom über. Im Falle der PMo handelt es sich um eine katalytische H^+ -Reduktion, die genaue P-Bestimmungen im ppb-Bereich ($3\sigma = 2 \cdot 10^{-11}$ mol/ml) erlaubt.

Die katalytische H^+ -Entladung bei einem wesentlich positiveren Potential als die Entladung starker Säuren ähnelt der von Nürnberg^[2] beschriebenen, durch organische Ammonium-Ionen katalysierten H^+ -Entladung.

Zum Unterschied von den Ammonium-Depolarisatoren ist aber die durch PMo katalysierte H^+ -Reduktion nicht nur vom K_s -Wert, sondern auch noch von anderen Eigenschaften der Säure abhängig. So wird die katalytische Welle wohl mit PMo + Essigsäure, aber nicht mit PMo + Chloressigsäuren erhalten.

Als Depolarisator muß deshalb ein als Oxonium-Ion vorliegendes komplexes Assoziat oder Solvat aus (reduzierter) PMo und Essigsäure angenommen werden.

[GDCh-Ortsverband Bonn, am 22. Juni 1971] [VB 317]

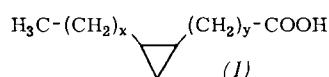
[1] F. Umland u. G. Wünsch, Z. Anal. Chem. 225, 362 (1967).

[2] H. W. Nürnberg u. M. v. Stackelberg, J. Electroanal. Chem. 2, 350 (1961), (dort Zusammenfassung).

[*] Dipl.-Chem. F. Pottkamp und Prof. Dr. F. Umland
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Gievenbecker Weg 9

RUNDSCHEAUF

Über die Biosynthese von Cyclopropanringen berichtet zusammenfassend J. H. Law. Man kennt inzwischen u. a. natürlich vorkommende Fettsäuren (1), Aminosäuren, Terpene und Sterine mit Cyclopropanringen. Die CH₂-Einheit, die mit einer C=C-Doppelbindung den dreigliedrigen Ring schließt, stammt aus S-Adenosylmethionin.



Cyclopropan-Synthetase aus *Clostridium butyricum* katalysiert die Biosynthese von Fettsäuren mit Cyclopropanringen; als gutes Substrat erwies sich ein Phosphatidyl-

äthanolamin. [Biosynthesis of Cyclopropane Rings. Accounts Chem. Res. 4, 199–203 (1971); 45 Zitate, 2 Tabellen, einige Formeln]

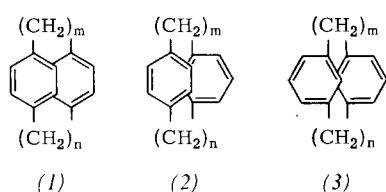
[Rd 401 –E]

Der vergleichenden Pharmakologie der Indolalkaloide und ihrer Derivate, die auf den Blutkreislauf des Gehirns und den Nervengewebsstoffwechsel wirken, ist eine Übersicht von M. Aurousseau gewidmet. Diese Verbindungen sind für die Therapie der ständig zunehmenden Zahl von Schädigungen der Gehirngefäße von erheblicher Bedeutung. Besprochen wurden folgende Verbindungsgruppen: Rau-

wolfia-Alkaloide (Reserpingroup, Aimalicingruppe), Mutterkornalkaloide, *Vinca-minor*-Alkaloide (Vincamin). [Pharmacologie comparée des alcaloïdes indoliques et de leur dérivés agissant sur la circulation cérébrale et le métabolisme de tissu nerveux. Chimia Therapeutica 6, 221–234 (1971); 104 Zitate, 16 Tabellen und Figuren]

[Rd 400 –M]

Neuere Ergebnisse an [m,n]Cyclophanen besprechen D. J. Cram und J. M. Cram unter besonderer Berücksichtigung von Systemen mit m und $n \leq 3$. Diese Verbindungen (1)–(3) (Para-, Metapara- bzw. Metacyclophan) unterscheiden sich erheblich von den offenkettigen Analoga.



Charakteristisch für die stark gespannten Moleküle sind u. a. geknickte Benzolringe und abnorme Abstände von Ring zu Ring. Konsequenzen dieser Struktur sind sterisch gehinderte Rotation der Ringe, transannulare Effekte und unerwartete chemische Reaktionen. [Cyclophane Chemistry: Bent and Battered Benzene Rings. Accounts Chem. Res. 4, 204–213 (1971); 41 Zitate, zahlr. Formeln]

[Rd 402 –E]

Synthese und Chemie heterocyclischer Systeme mit Phosphor enthaltenden Substituenten faßt Derek Redmore in einer bis September 1970 reichenden Übersicht zusammen. Die angeführten Verbindungen enthalten Phosphor, an ein C-Atom des Heterocyclus gebunden. An allgemeinen Synthesemethoden werden nucleophile Austauschreaktionen am Phosphor durch heterocyclische Organometall-Verbindungen, nucleophile Austauschreaktionen durch Phosphornucleophile, nucleophile Additionsreaktionen, Cycloadditionsreaktionen, Kondensationsreaktionen, Radikalreaktionen sowie elektrophile Substitution durch Phosphor besprochen. [Heterocyclic Systems bearing Phosphorus Substituents. Synthesis and Chemistry. Chem. Rev. 71, 315–337 (1971); 154 Zitate, 12 Tabellen, zahlreiche Formeln]

[Rd 394 –M]

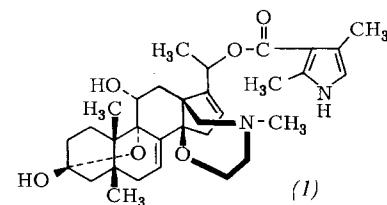
Über die Photoelektronen-Spektroskopie in der Chemie berichtet S. D. Worley. Diese neue Methode beruht auf der Messung der Energien von Photoelektronen, die von Molekülen in Gegenwart monochromatischer UV-Strahlung emittiert werden. Nach der Besprechung der theoretischen Grundlagen werden die Photoelektronen-Spektren vieler mehratomiger Moleküle diskutiert. Beispiele sind Alkane, Alkene, Alkine, cyclische Kohlenwasserstoffe, Azabenzole und Azanaphthaline, Carbonylmetall-Verbindungen, Furan, Pyrrole, Thiophene, Amine, Hydrazine, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren, Amide, Äther und Oxide sowie B-, P-, As- und S-haltige Verbindungen. [Photoelectron Spectroscopy in Chemistry. Chem. Rev. 71, 295–314 (1971); 187 Zitate, 2 Tabellen, zahlreiche Formeln]

[Rd 393 –M]

Monosubstituierte Diazene (Diimide) R—N=N—NH behandelt in einer Übersicht E. M. Kosower unter besonderer Berücksichtigung eigener Untersuchungen. Die chemischen Möglichkeiten, die monosubstituierte Diazene eröffnen, bedürfen weiterer Arbeiten. Diazene sind reaktionsfähige, recht gut zugängliche Zwischenprodukte, die u. a. über Radikale oder Carbanionen zerfallen können. Besprochen werden: Synthese (durch Fragmentierung, Decarboxylierung, Esterabspaltung, Aldehydabspaltung, Eliminierungen, Oxidation, Reduktion), physikalische und chemische Eigenschaften, bimolekulare Reaktionen sowie chemische und biologische Bedeutung der Diazene. [Monosubstituted Diazene (Diimides). Surprising Intermediates. Accounts Chem. Res. 4, 193–198 (1971); 44 Zitate, 3 Tabellen, viele Formeln, 1 Abb.]

[Rd 399 –M]

Chemie und Pharmakologie von Batrachotoxin (1), einem Steroidalkaloid aus der Haut des Pfeilgiftfrosches *Phyllobates aurotaenia*, behandeln in einer Übersicht E. X. Albuquerque, J. W. Daly und B. Witkop. (1) zeigt neuartige und selektive Wirkungen auf elektrogene Membranen. In vielen Fällen können die Wirkungen durch eine irreversible Zu-



nahme der Permeabilität für Na+-Ionen erklärt werden. Die durch (1) bedingten Folgereaktionen lassen sich reversibel durch Tetrodotoxin blockieren. [Batrachotoxin: Chemistry and Pharmacology. Science 172, 995–1002 (1971); 33 Zitate, 3 Tabellen, 9 Abb.]

[Rd 398 –M]

Elektroorganische Synthese ist das Thema einer Übersicht von S. Wawzonek. Aus organischen Verbindungen lassen sich durch direkten Elektronenübergang Anionen, Radikalanionen, Radikale, Radikalkationen und Carboniumionen erzeugen, die miteinander, mit dem Lösungsmittel, den Elektroden oder zugesetzten Substanzen zu isolierbaren Verbindungen reagieren können. Einer kurzen Einführung in die Theorie und einer Beschreibung der Apparaturen folgen zahlreiche, durch Arbeitsvorschriften ergänzte Anwendungsbeispiele. [Electroorganic Syntheses. Synthesis 1971, 285–302; 137 Zitate, 5 Abb., 1 Tabelle, sehr viele Formeln]

[Rd 406 –L]

Über die Spektren einfacher Molekülionen in der Gasphase berichtet zusammenfassend G. Herzberg. Derartige Spektren gestatten Einblicke in die Elektronenstruktur und damit in die Bindungsverhältnisse in den entsprechenden neutralen Molekülen. Es werden experimentelle Möglichkeiten zur Erzeugung von Molekülionen und danach ihre Emissions-, Absorptions-, Photoelektronen- und Fluoreszenzspektren besprochen. Molekülionen haben sich z. B. auch in Planetenatmosphären und im interstellaren Gas nachweisen lassen. [Spectra and Structure of Molecular Ions. Quart. Rev. Chem. Soc. 25, 201–222 (1971); 52 Zitate, 23 Abb.]

[Rd 407 –K]

Über paramagnetische Sonden für NMR-Relaxationsuntersuchungen an Phosphoryltransfer-Enzymen berichten *M. Cohn und J. Reuben*. Ermöglicht wird das Verfahren durch die Tatsache, daß bei den enzymatischen Reaktionen der Nucleosidtriphosphate vom Typ



zweiwertige Metallionen benötigt werden, die sich z. B. durch das paramagnetische Mn^{2+} ersetzen lassen. Durch derartige NMR-Relaxations- und durch ESR-Studien sind quantitative Informationen über Konfiguration und Dynamik des aktiven Zentrums eines enzymatischen Systems in Lösung zugänglich, die anders nicht erhalten werden können. [Paramagnetic Probes in Magnetic Resonance

Studies of Phosphoryl Transfer Enzymes. Accounts Chem. Res. 4, 214–222 (1971); 54 Zitate, 5 Abb., 1 Tabelle]

[Rd 403 –E]

NMR-Untersuchungen molekularer Relaxationsprozesse in festen Polymeren beschreibt *D. W. McCall*. Einer Begründung der theoretischen Grundlagen folgen viele Anwendungsbeispiele. So lassen sich die Bewegungen auch mehrerer, verschiedener Seitenketten, spezielle Bewegungen der Hauptkette in kristallinen Polymeren und Vorgänge in der Nähe der Glastemperatur mit dieser Methode verfolgen. [Nuclear Magnetic Resonance Studies of Molecular Relaxation Mechanisms in Polymers. Accounts Chem. Res. 4, 223–232 (1971); 46 Zitate, 17 Abb.]

[Rd 404 –E]

LITERATUR

Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry. Von *E. S. Stern u. Ch. J. Timmons*. Edward Arnold Publ. Ltd, London 1970. 3. Aufl., VI, 227 S., zahlr. Abb., geb. £ 5.10.

Das vorliegende Buch, die weitgehend neu bearbeitete 3. Auflage des Gillam und Stern, behandelt die Elektronenabsorptionsspektroskopie in der organischen Chemie. Bei einer Beschränkung auf knapp 300 Seiten gibt es hierfür zwei Möglichkeiten: entweder eine Darstellung der theoretischen Grundlagen mit kurzen erläuternden Spektrenbeispielen oder eine Interpretation der Ergebnisse mit gezielten theoretischen Angaben. Den letzteren Weg schlägt dieses Buch ein.

Das Buch ist klar gegliedert und in zehn Kapitel unterteilt. Im 1. Kapitel werden allgemeine Grundlagen der Spektroskopie behandelt, daran anschließend die Messung und Darstellung der Absorptionsspektren. Besonders zu erwähnen ist, daß die Autoren mit Nachdruck auf die physikalisch sinnvolle Darstellung der Spektren über der Wellenzahl hinweisen (S. 23). Im 3. Kapitel werden Grundlagen und Beispiele für die Zuordnung von Banden anhand eines größeren experimentellen Materials übersichtlich besprochen. Die Kapitel 4–7 bringen einen Überblick über die Spektren der wichtigsten chromophoren Systeme: Moleküle mit nur einer funktionellen Gruppe, konjugierte chromophore Systeme, aromatische Kohlenwasserstoffe mit Derivaten und Hetero-Aromaten. Zahlreiche graphische Darstellungen, Spektren und Tabellen erhöhen den Wert dieser Kapitel. In Kapitel 8 wird die Anwendung der Absorptionsspektroskopie auf die qualitative Analyse, in Kapitel 9 die spektroskopische Bestimmung organischer Verbindungen und im letzten Kapitel schließlich werden die Beziehungen zwischen der UV-Absorptionsspektroskopie und der Molekülstruktur behandelt.

Der Anhang gibt eine Übersicht über die Bibliographie der Elektronenspektroskopie sowie über Lösungsmittel- und Temperatureffekte. Jedem der Kapitel ist ein ausführliches Literaturverzeichnis angefügt. Der Druck des Buches ist klar und übersichtlich.

Das Buch ist somit eine wertvolle und notwendige Ergänzung zu zahlreichen überwiegend theoretischen Darstellungen der Elektronenanregungsspektroskopie und kann jedem Studierenden der Chemie zum Studium empfohlen werden.

H. H. Perkampus [NB 987]

Catalyst Handbook. Wolfe Scientific Books, London 1970. 1. Aufl., 231 S. 81 Abb., 16 Tab., £ 3.15.

Das vorliegende Buch, das speziell auf die bei der Verarbeitung von Ammoniak und Wasserstoff auftretenden Prozesse ausgerichtet ist, verdient in zweierlei Hinsicht Beachtung: Es enthält einmal eine Menge von in prägnante und kurze Worte gefassten Ausführungen über die Grundlagen der heterogenen Katalyse, was die Bezeichnung „Handbuch“ rechtfertigen mag. Zum andern und vor allem ist jedoch beabsichtigt, dem Katalysator-Anwender eine Fülle für die Praxis wichtiger Kenntnisse zu vermitteln, die allerdings samt und sonders an dem von der Imperial Chemical Industries Limited (ICI) vertriebenen Katalysator-Sortiment gewonnen wurden.

Bei der Abfassung des Buches haben namhafte Wissenschaftler wie *S. P. S. Andrew, G. W. Bridger, J. S. Campbell, G. C. Chinchen, P. Craven, D. A. Dowden, D. R. Goodman, J. J. Phillipson, C. B. Snowdon, W. Spendley und P. W. Young* mitgewirkt. Die Frage nach der Aktivität, der Selektivität und der Lebensdauer der Katalysatoren, die bei sämtlichen Prozessen von entscheidender Bedeutung ist, wird grundsätzlich von allen Autoren aufgegriffen und zieht sich wie ein roter Faden durch das Buch. An speziellen Reaktionen werden die Entschwefelung gasförmiger Kohlenwasserstoffe, der Reforming-Prozeß, die Kohlenmonoxid-Entfernung und die Ammoniak-Synthese ausführlich behandelt. Dabei wird auf die verschiedenen Methoden, die Wahl des Katalysators und den Reaktionsmechanismus sowie die Kinetik eingegangen; außerdem werden Fragen, die mit der Notwendigkeit zusammenhängen, bestimmte Ausgangsstoffgemische verwenden zu müssen sowie Katalysatorgifte zu beherrschen, erörtert. Ein Abschnitt ist der