

ordnung stabiler als in gewinkelter^[9]. Die stabilste Struktur des Äthyl-Kations ist jedoch verdrillt und im Zentrum des Carbo-Kations nicht völlig planar^[3]. Trotz der starken Neigung von Carbonium-Ionen zu planaren Anordnungen sind diese jedoch nur möglich, wenn es die Symmetrie zuläßt.

3. Im Gegensatz zu den in der Literatur verbreiteten Annahmen ist die C—C-Hyperkonjugation erheblich wichtiger als die C—H-Hyperkonjugation^[5, 6, 8, 10]. Die Hyperkonjugation wird durch stark gespannte C—C-Bindungen gefördert, z. B. in den bisektionalen Konformationen des Cyclopropylmethyl- und des Cyclobutylmethyl-Kations. Die senkrechte Konformation ist nur beim Cyclobutylmethyl-Kation stabilisiert^[11]; daraus ergibt sich eine relativ niedrige Rotationsbarriere.

4. Das Isopropyl-Kation ist die stabilste Spezies $C_3H_7^+$ ^[7, 8]. Das n-Propyl-Kation, das eckenprotonierte Cyclopropan sowie eine ungewöhnliche, stark verzerrte Struktur mit einem C—C—C-Winkel von 83° besitzen vergleichbare Energien, aber nur die zuletzt erwähnte Struktur entspricht einem Minimum auf der Potentialfläche^[7, 8]. Diese Ergebnisse unterstreichen die Willkür bei Beschreibungen von Carbonium-Ionen als „klassisch“ und „nichtklassisch“. Kantenprotoniertes Cyclopropan ist weniger stabil als eine der anderen Strukturen; die Flächenprotonierung ist sehr ungünstig^[12].

5. Verbrückte und nicht verbrückte Carbonium-Ionen besitzen recht unterschiedliche 1s-Orbitalenergien^[8]; dieses Ergebnis bestätigt Olahs Folgerungen aus ESCA-

spektroskopischen Daten^[13]. Man hat damit die Möglichkeit, direkt auf experimentellem Wege zwischen diesen Strukturtypen zu unterscheiden^[13].

[VB 334]

- [1] J. E. Williams jr., R. Sustmann, L. C. Allen u. P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1037 (1969).
- [2] R. Sustmann, J. E. Williams, M. J. S. Dewar, L. C. Allen u. P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5350 (1969).
- [3] J. E. Williams jr., V. Buss, L. C. Allen, P. v. R. Schleyer, W. A. Lathan, W. J. Hehre u. J. A. Pople, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2141 (1970).
- [4] V. Buss, P. v. R. Schleyer u. L. C. Allen, J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972), im Druck.
- [5] L. Radom, J. A. Pople, V. Buss u. P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6380 (1970).
- [6] L. Radom, J. A. Pople, V. Buss u. P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6987 (1970).
- [7] L. Radom, J. A. Pople, V. Buss u. P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1813 (1971); 94, 311 (1972).
- [8] L. Radom, J. A. Pople u. P. v. R. Schleyer, unveröffentlichte Beobachtungen.
- [9] W. D. Pfeifer, C. A. Bahn, P. v. R. Schleyer, S. Boche, C. E. Harding, K. Hummel, M. Hanack u. P. J. Stang, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1513 (1971).
- [10] R. C. Bingham u. P. v. R. Schleyer, Tetrahedron Lett. 1971, 23; J. Amer. Chem. Soc. 93, 3189 (1971).
- [11] P. v. R. Schleyer u. B. Buss, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5880 (1969); V. Buss, R. Gleiter u. P. v. R. Schleyer, ibid. 93, 3927 (1971); vgl. B. Ree u. J. C. Martin, ibid. 92, 1660 (1970).
- [12] R. C. Bingham, W. F. Sliwinski u. P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3471 (1970); S. A. Sherrod, R. G. Bergman, G. J. Gleicher u. D. Morris, ibid. 92, 3469 (1970).
- [13] G. A. Olah, G. D. Mateescu, L. A. Wilson u. M. H. Gross, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7231 (1970), sowie persönliche Mitteilung.

RUNDSCHAU

Die hochmolekularen Polyphenylene, die im Hinblick auf die Entwicklung wärmebeständiger Materialien interessieren, sind Gegenstand einer Übersicht von G. K. Noren und J. K. Stille. Die Synthese gelingt u.a. durch oxidative kationische Polymerisation, Dehydrierung von Poly-1,3-cyclohexadien, metall-katalysierte Kupplungsreaktionen und Diels-Alder-Polymerisation. Besprochen werden außerdem Spektren, Kristallinität, Löslichkeit und Lösungseigenschaften, Halbleitereigenschaften, Bestrahlungsstabilität und Thermostabilität sowie Reaktionen der Polyphenylene. Wegen ihrer schwierigen Herstellung und ihrer Unlöslichkeit haben die Polyphenylene bisher nur beschränkte Anwendung gefunden. [Polyphenylenes. Macromol. Rev. 5, 385–430 (1971); 129 Zitate]

[Rd 474 –M]

Die Wirkungsweise von Aminosäureantagonisten biologischen Ursprungs behandeln in einem Überblick G. Nass, K. Poralla und H. Zähner. Als Aminosäureantagonisten wirkt eine kleine Gruppe von Antibiotika, deren wachstumshemmende Aktivität von einer oder mehreren Aminosäuren aufgehoben werden kann. Vereinzelt wirken auch die biosynthetischen Vorstufen von Aminosäuren oder ihre Umwandlungsprodukte als Antagonisten. (Antibiotika,

die durch direkte Wechselwirkung mit einer Aminosäure inaktiviert werden, gehören nicht zu den Antagonisten.) Es werden die enzymatischen Reaktionen beschrieben, in die die Antagonisten eingreifen. Sie wirken durch Feedback-Hemmung, durch Hemmung der zellulären Aminosäure-Aufnahme, durch Einfluß auf den Einbau von Aminosäuren in Polypeptidketten und auf die Funktion der Proteine sowie durch Hemmung der Oligopeptid- und Purinsynthese. [Biogenetic Amino Acid Antagonists. Naturwissenschaften 58, 603–610 (1971); 110 Zitate].

[Rd 472 –M]

Über neuere Entwicklungsrichtungen in der Chemotaxonomie der Pflanzen berichtet R. Hegnauer. Die systematische Bedeutung chemischer Charakteristika ist häufig wegen der unvollständigen Kenntnis von Vorkommen, Biosynthese und Funktion der meisten Phytokomponenten schwierig zu bewerten. Es lassen sich drei Verteilungsmuster unterscheiden: allgemeines, „asystematisches“ und „systematisches“ Vorkommen, aufgrund deren die taxonomischen Möglichkeiten und ihre Grenzen beurteilt werden können. Behandelt werden vorzugsweise die Sekundärstoffe („Natural Produkts“) der Gefäßpflanzen. Die vergleichende Chemie der Makromoleküle und die

Phytoserologie liefern ebenfalls Resultate, die phytotaxonomische Bedeutung haben können. [Pflanzenstoffe und Pflanzensystematik. Naturwissenschaften 58, 585-598 (1971); 88 Zitate].

[Rd 473 -M]

Die Bindung von Ionen an synthetische makrocyclische Verbindungen diskutieren J. J. Christensen, J. O. Hill und R. M. Izatt. Die Existenz von Makrocyclen mit hydrophilen Innenräumen, die zahlreiche bindende Atome enthalten, und mit hydrophober Außenhülle eröffnet zahlreiche Möglichkeiten für die Entwicklung und Synthese von Molekülen mit spezifischem Kationen- und Anionen-

Bindevermögen. Die Metall-Ligand-Bindung ist bei cyclischen Polyäthern offensichtlich vorwiegend ionischer Natur, jedoch nimmt bei Ersatz der Sauerstoff- durch Schwefel- oder Stickstoffatome der kovalente Charakter zu. Die hydrophobe Außenhülle der Makrocyclen ist durch Addition von Seitenketten und funktionellen Gruppen derart modifizierbar, daß die Auflösung von Salzen in organischen Solventien erleichtert wird. Die makrocyclischen Verbindungen können als Modelle zur Untersuchung der Wechselwirkung von Metall-Ionen mit biologischen Systemen dienen. [Ion Binding by Synthetic Macrocyclic Compounds. Science 174, 459-467 (1971); 50 Zitate]

[Rd 475 -M]

LITERATUR

Titrationen in nichtwässrigen Medien. Von I. Gyenes. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1970. 701 S., 206 Abb., 108 Tab., DM 84.—.

Eingeleitet wird das Buch mit einer Behandlung der verschiedenen Säure-Base-Theorien sowie Ausführungen zur Frage der Stärke von Säuren und Basen und deren Abhängigkeit von der Art des Lösungsmittels. Es wird damit die Basis für das Verständnis der bei Titrationen in nichtwässrigen Lösungsmitteln ablaufenden Vorgänge vermittelt (120 Seiten). Die Lösungsmittel selbst sind insbesondere hinsichtlich ihrer Eigenschaften, ihres Verhaltens und ihrer Reinigung auf etwa 70 Seiten abgehandelt; den in Frage kommenden Titrantien, sauren und basischen, sind etwa 35 Seiten gewidmet.

Die Endpunktsbestimmung bei den Titrationen wird auf 140 Seiten diskutiert. Es werden dabei visuelle und photometrische Verfahren unter Verwendung von Farbindikatoren und als instrumentelle Methoden die potentiometrische, konduktometrische, oszillometrische, voltammetrische, amperometrische und thermometrische Arbeitsweise in der Form beschrieben, daß insbesondere Anwendungsbeispiele

gegeben werden, ohne dabei näher auf die jeweiligen Grundlagen einzugehen.

Die Titrationsverfahren selbst werden auf 250 Seiten abgehandelt. Es wird eingegangen auf die Bestimmung saurer Substanzen, z. B. von Säuren, Säureanhydriden, Acyl-, Alkyl- und Aralkylhalogeniden, enolischen Hydroxy- und Imidgruppen, phenolischen und alkoholischen Hydroxygruppen, Nitroverbindungen sowie Salzen von Säuren. Bei den basischen Verbindungen werden aliphatische, aromatische und cycloaliphatische N-haltige Verbindungen sowie deren Salze besprochen. Ferner werden Verfahren für die Titration von Carbonylgruppen und schwefelhaltigen Verbindungen sowie von Organometall-Verbindungen gegeben.

Das Buch bietet sowohl dem Theoretiker als auch dem Praktiker sehr viel Wertvolles. Der Praktiker findet sehr viele konkrete Analysenvorschriften und zahlreiche nützliche Hinweise. Das Buch kann jedem, der sich mit dem speziellen Sachgebiet zu beschäftigen hat, nur wärmstens empfohlen werden.

Günther Kraft [NB 17]

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: 694 Weinheim, Boschstraße 12; Telefon (06201) 4036 und 4037, Telex 465 516 vchwh d.

© Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1972. Printed in Germany.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – 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 Rahmenabkommen 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, Weinheim/Bergstr. – Verantwortlich für den Anzeigenteil: H. Both, Weinheim/Bergstr. – Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3. Telefon (06201) 4031. Telex 465 516 vchwh d – Gesamtherstellung: Zechnerische Buchdruckerei, Speyer/Rhein.