

nicht-mesomorphen Moleküle in isotroper Lösung. Sofern die Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekülen und dem nematischen Lösungsmittel ausreicht, kann der Effekt zum Nachweis geringer Mengen optisch aktiver Moleküle dienen.

Löst man achirale Moleküle in cholesterischen kristallinen Flüssigkeiten, so wird innerhalb ihrer Absorptionsbanden ein Cotton-Effekt induziert, der sich der anomalen Rotationsdispersion der cholesterischen Phase überlagert und das gleiche Vorzeichen wie diese hat. Der CD ist kleiner als der der cholesterischen Phase (<10%). Oberhalb des Klärpunktes verschwindet der Effekt. Da ferner die molaren Amplituden der ORD-Kurven extrem groß sind, ist

eine chirale Verzerrung des Chromophors durch Solvation auszuschließen. Die Helixstruktur der Lösungsmittelmoleküle wird vielmehr auf die räumliche Verteilung der Vorzugsachsen der gelösten Moleküle übertragen, so daß die einfallende Lichtwelle ein chirales System gekoppelter Chromophore „sieht“<sup>[2]</sup>.

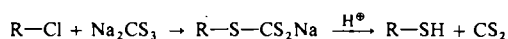
[GDCh-Ortsverband Münster, am 27. März 1972] [VB 342]

[1] H. Stegemeyer u. K.-J. Mainusch, *Naturwissenschaften* 58, 599 (1971).

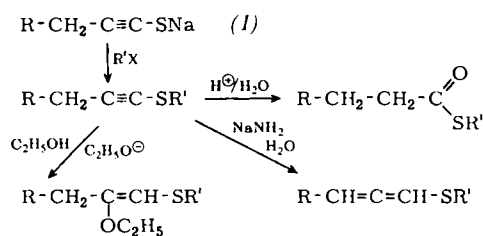
[2] K.-J. Mainusch u. H. Stegemeyer, *Z. Phys. Chem. N. F.* 77, 210 (1972).

## RUNDSCHAU

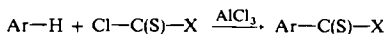
**Neuere Entwicklungen in der synthetischen organischen Schwefelchemie** behandelt in einer Übersicht L. Field, wobei über 50 Klassen von S-Verbindungen besprochen und Herstellungsvorschriften angegeben werden. Primäre Alkanthiole sind nach folgender Reaktion zugänglich:



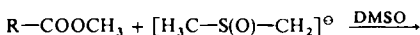
Die unbekannten Alkinthiole sind als Thiolate (1) faßbar und mit Elektrophilen und Nucleophilen umsetzbar:



Thiobenzoessäureester und -amide lassen sich nach:



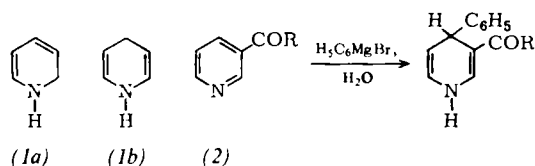
herstellen. Neben Synthesen für Thiokohlensäurederivate, Mercaptale und Mercaptole, Disulfide und Polysulfide, Sulfensäurederivate, Sulfide, Thiale und Thiole wird ausführlich auf Dimethylsulfoxid als Solvens und Oxidans, auf das Dimsyl-Anion (2), eingegangen:



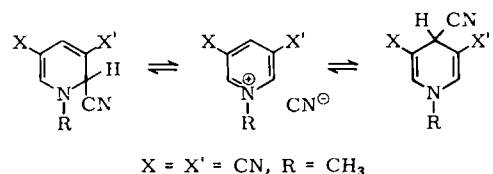
Weitere Abschnitte sind Sulfoniumverbindungen, Sulfinsäuren, Sulfonen, Sulfenen, Sulfonsäuren und Derivaten der schwefligen Säure und Schwefelsäure gewidmet. [Some Recent Developments in Synthetic Organic Sulfur Chemistry. *Synthesis* 1972, 101-133; 213 Zitate]

[Rd 509 -M]

**Die Chemie der Dihydropyridine** (ohne Pyridinmethene, Ketodihydropyridine, Pyridonimine, Benzodihydropyridine, Chinolizidine) (1) – wichtige Zwischenstufen von Pyridinsynthesen und -reaktionen sowie biologisch sehr bedeutsam – fassen in einer ausführlichen Übersicht U. Eisner und J. Kuthan zusammen. Weitaus die meisten (1) haben die 1,2- oder 1,4-Dihydrostruktur (1a) bzw.



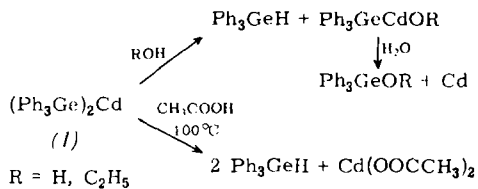
(1b). Für die Synthese aus Pyridinen oder Pyridiniumsalzen kommen u.a. Reduktion mit NaBH<sub>4</sub>, Addition von Organometall-Verbindungen, z.B. an (2), Dithionit-reduktion oder Addition von Cyanid in Betracht. Behandlung von Pyridinen oder Pyridiniumsalzen mit Metallen bewirkt Übertragung eines Elektrons in das niedrigste nichtbesetzte MO unter Bildung eines Radikals, das dimerisiert oder weiter reduziert wird. Die Silylierung von Pyridin in Gegenwart von Pd liefert Gemische vom Typ (1a) und (1b). Synthese nach Hantzsch und verwandte Kondensationen machen zahlreiche (1) zugänglich. Ihre hervorstechendste Eigenschaft ist die Oxidation zu Pyridi-



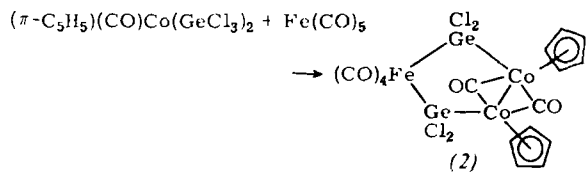
nen. Die Reduktion führt zu Tetrahydro- und Hexahydroderivaten. Während nucleophile Additionen an (1) und protonierte (1) sowie Cycloadditionen und Ringöffnungsreaktionen gut untersucht sind, kennt man nur wenige Beispiele über die Isomerisierung. Lückenhaft ist auch noch die Photochemie von (1). [The Chemistry of Dihydropyridines. *Chem. Rev.* 72, 1-42 (1972); 611 Zitate]

[Rd 510 -M]

Arbeiten über Organogermanium-Verbindungen, die 1970 erschienen sind, hat B. C. Pant zusammengestellt. Wertvoll für weitere Synthesen erscheinen derartige Verbindungen mit Ge-Metall-Bindung, z. B. (1). Bemerkenswert ist die



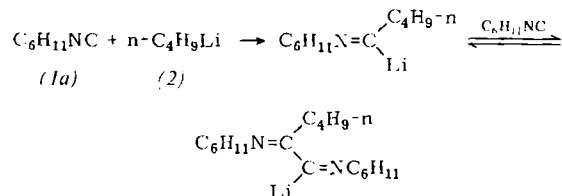
Struktur des Metall-Heterocyclus (2), die röntgenographisch ermittelt wurde. Heterocyclen, die außer Ge C, Si, N und/oder O enthalten, wurden ebenfalls dargestellt. Die 1,3-Digermacyclobutan-Derivate polymerisieren leicht. Weitere Abschnitte sind u. a. Organogermanium-Verbin-



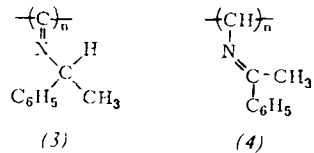
dungen mit Ge-N-, Ge-P-, Ge-O-, Ge-S-, Ge-Se- und Ge-Te-Bindungen sowie physikalisch-chemischen Untersuchungen gewidmet. [Germanium. Organometal. Chem. Rev. B 9, 205-247 (1972); 260 Zitate]

[Rd 512 -L]

**Die Polymerisation von Isocyaniden (1)**, die erst seit wenigen Jahren systematischer untersucht wird, behandelt in einer Übersicht F. Millic. (1), neben CO die einzigen bekannten stabilen Carbene, sind nach mehreren neueren Methoden gut zugänglich geworden. Die Selbstkondensation von (1) ist synthetisch interessant, da sowohl Hochpolymere als auch Heterocyclen und Oligomere erhalten werden können. So bilden anionische Initiatoren (2) aus (1a) in Toluol bei 0°C Dimere:



Die Synthese von Polyisocyaniden läßt sich in vier Typen einteilen: Katalyse durch Protonensäuren, mit und ohne Promotoren (O<sub>2</sub>, Peroxide); Katalyse durch gewisse Lewis-Säuren, besonders BF<sub>3</sub>; Zersetzung von Metall-(I)-Komplexen geeigneter Instabilität; spontane Polymerisationen und Polymerisationen in Gegenwart von Glaspulver. Die meisten Polyisocyanide sind unlöslich. Die optischen Da-

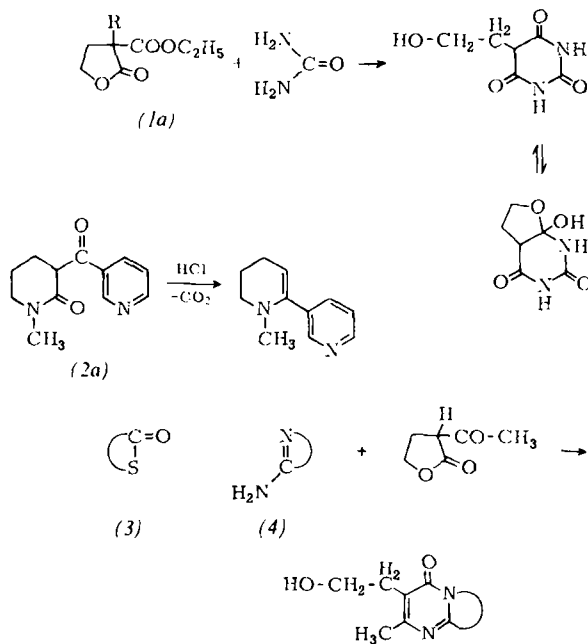


ten von Poly- $\alpha$ -phenyläthylisocyanid sprechen für die Struktur (3), während (4) weniger wahrscheinlich ist.

[Polymerization of Isocyanides. Chem. Rev. 72, 101-113 (1972); 138 Zitate]

[Rd 515 M]

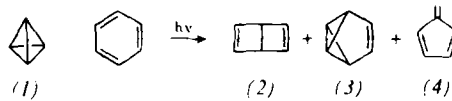
**Lactone (1), Lactame (2) und Thiolactone (3)** sind wertvolle Ausgangsstoffe für die Synthese zahlreicher Heterocyclen, besonders mehrfach kondensierter Systeme. An ausgewählten Beispielen geben *H. Wamhoff* und *F. Korte* eine Übersicht der wichtigsten Syntheseprinzipien. Besonders leicht sind derartige  $\alpha$ -substituierte Verbindungen in Heterocyclen überführbar, wie z. B. die Umlagerung von



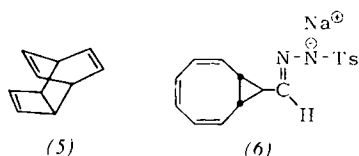
(2a) in Gegenwart von Säure oder die Reaktion von (1a) mit nucleophilen Basen lehrt. Heterocyclische Aminoverbindungen des Typs (4) geben mit  $\alpha$ -Acetyl- $\gamma$ -butyrolacton eine Fülle von Pyrimidinderivaten.  $\alpha$ -Methylenderivate von (1)–(3) erleiden unter dem Einfluß von Licht oder Säure interessante Umlagerungen. [The Synthesis of Heterocyclic Compounds from Lactones, Lactams and Thiollactones. *Synthesis* 1972, 151–175; 158 Zitate]

[Rd 516 -M]

**Umlagerungen von Verbindungen der Formel  $(\text{CH})_n$**  sind Gegenstand einer Übersicht von *L. T. Scott* und *M. Jones jr.*  $(\text{CH})_4$ : Es sind zahlreiche Untersuchungen bezüglich der energetischen Verhältnisse bei den hochgespannten Mole-



külen Cyclobutadien und Tetrahedran (1) angestellt worden.  $(\text{CH})_6$ : Die Photolyse von Benzol führt zu Dewar-Benzol (2), Benzvalen (3) und Fulven (4). Derivate weiterer Strukturisomere sind bekannt.  $(\text{CH})_8$ : Am besten



untersucht ist Cyclooctatetraen. Tricyclo[3.3.0.0<sup>2,6</sup>]octa-3,8-dien, Barrelen und Tricyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]octa-3,7-dien erleiden interessante thermische oder photochemische Umlagerungen.  $(\text{CH})_{10}$ : Der erste Vertreter dieser Reihe war Nenitzescu Kohlenwasserstoff (5), dem dann Bullvalen folgte.  $(\text{CH})_{10}$ -Verbindungen werden z. B. aus Cyclopropylcarben-Vorläufern wie (6) erhalten.  $(\text{CH})_{12}$ -Isomere werden ebenfalls besprochen. [Rearrangements and Interconversions of Compounds of the Formula  $(\text{CH})_n$ . Chem. Rev. 72, 181–202 (1972); 254 Zitate]

[Rd 517–M]

## LITERATUR

**The Chemistry of Synthetic Dyes.** Bd. IV. Herausgeg. von K. Venkataraman. Academic Press, New York–London 1971. 1. Aufl., XIX, 548 S., zahlr. Abb., geb. \$ 28.50.

Das vorliegende Buch ist der zweite von vier Bänden<sup>[\*]</sup>, welche den Fortschritt der letzten zwanzig Jahre auf dem Gebiete der Farbstoffchemie darstellen sollen. Sie sind als Ergänzungsbände zu Venkataramans klassischem zweibändigem Standardwerk gedacht, welches den Wissensstand bis etwa 1950 wiedergibt.

Der Inhalt des Buches und seine Schwergewichte werden kurz am besten durch die Titel und Seitenzahlen der sieben Kapitel wiedergegeben, die von neun, z. T. namhaften Autoren stammen: 1. Anwendung der Farbstoffe beim Färben (O. Glenz, 74 S.); 2. Anwendung der Farbstoffe im Textildruck (K. Neufang, 27 S.); 3. Basische Farbstoffe (N. R. Ayyangar und B. D. Tilak, 58 S.); 4. Kationische Farbstoffe für synthetische Fasern (D. R. Baer, 50 S.); 5. Cyanin-Farbstoffe (G. E. Ficken, 130 S.); 6. Der Prozeß der photographischen Farbentwicklung (J. Bailey und L. A. Williams, 46 S.); 7. Photochemie der Farbstoffe (H. Meier, 126 S.). Diesen Kapiteln ist ein einleitendes Vorwort des Herausgebers, ein Inhaltsverzeichnis der bereits erschienenen, sowie eine vorläufige Inhaltsangabe der noch zu erscheinenden Bände vorangestellt. Das Buch schließt mit einem guten Autoren- und Sachregister. Volles Lob verdienen die übersichtlich dargestellten Formeln, Reaktionsgleichungen und Tabellen, und es stört nur wenig – wenn überhaupt –, daß die Ladungszeichen an den Formelbildern uneinheitlich sind (+ oder  $\oplus$ ).

Es ist Venkataraman als Herausgeber gelungen, die zweifellos sehr unterschiedlichen Manuskripte der Autoren so aufeinander abzustimmen, daß – über das ganze Buch gesehen – ein wohlausgewogener Mittelweg zwischen theoretischen und praktischen Aspekten eingehalten ist, was sich auch in den etwa 2000 Literaturangaben widerspiegelt, die mehr als 600 Patentzitate enthalten. Es darf nicht erwartet werden, daß solche Mehrautoren-Bücher vollständig frei von kleinen Unstimmigkeiten bleiben. So kommt es in den Kapiteln 3 und 4 zu Wiederholungen und Überschneidungen. Ferner benutzen leider nicht alle Autoren einheitliche Begriffe und Symbole. Als Beispiele seien nur die Bezeichnungen „basische“ oder „kationische“ Farbstoffe,  $\mu\text{m}$  oder  $\text{nm}$ , oder auch die verschiedenen Konzentrationsbezeichnungen wie [ ], c oder C erwähnt. Solche

kleine Schönheitsfehler sowie einige wenige Druckfehler, die aber alle trivial sind, vermögen aber keinesfalls den großen inhaltlichen Wert dieses Buches zu vermindern.

Ebenso wie alle bisherigen Bände dieses Werkes vermag auch das vorliegende Buch aufzuzeigen, wie das Gebiet der Farbstoffe mit den modernen Grundlagen der anorganischen, organischen und physikalischen Chemie zusammenhängt. Es kann deshalb ohne Einschränkung jedem modernen und aufgeschlossenen Farbstoffchemiker empfohlen werden.

Paul Rys [NB 54]

**Chemie 1, Anorganisch.** Von H.-H. Vogt. Südwest Verlag. München 1972, 1. Aufl., 167 S., geb. DM 12,80.

„Der vorliegende Band verzichtet mit voller Absicht auf jegliche Spezialisierung. Er bringt das Fundament an chemischer Theorie, von dem aus der Einstieg in berufskundliche Fachgebiete möglich ist“. Soweit ein Teil des Vorwortes – soweit auch gut. Wie aber, wenn man auf Seite 21 (nach konventioneller Einführung in das, was Chemie ist) erfährt: „Die kleinsten Teilchen eines Elements, die für sich noch die Eigenschaften des betreffenden Grundstoffes haben, nennt man Atome“? – Das stammt aus Opas Zeiten und war damals schon falsch. Der Verfasser würde sich in bezug auf die Gleichartigkeit der Eigenschaften wahrscheinlich wundern, könnte er ein Quecksilberatom mit einem Quecksilbertropfen vergleichen. – Atomgewicht und Molekulargewicht (statt der relativen Massen) werden eingeführt, und hinsichtlich des Moleküls wird man belehrt: „Dadurch, daß besondere Bindekräfte die Atome im Molekül zusammenhalten, weisen die Moleküle andere Eigenschaften auf als die Atome, aus denen sie aufgebaut sind“. Die klassische Warnung Schrödingers, man möge nicht glauben, was herauskommt, müsse auch drinnen sein, gilt hier offenbar nicht. – Schließlich eine Probe von der „logischen Darstellung“, auf die der Autor nach Auskunft des Vorwortes Wert gelegt hat: Auf Seite 36 ist die Reduktion Entzug von Sauerstoff (sonst nichts), auf Seite 73 wird sie zur Aufnahme von Elektronen. So hat man Chemie gelehrt, als die Neuartigkeit dieser Erkenntnisse die geistige Distanz noch mühevoll machte. Heute sind wir ein paar Jahrzehnte weiter, und so haftet dieser Art Logik allmählich Modergeruch an. – Der Rezensent muß gestehen, daß er des Büchleins nicht froh geworden ist.

H. Grünwald [NB 60]

[\*] Vgl. Angew. Chem. 84, 556 (1972).