

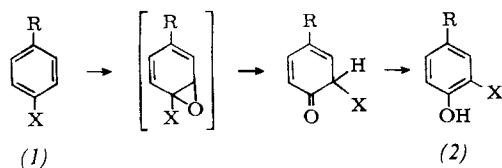
## Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

**Die Spektroskopie von Elektron-Donor-Acceptor-Systemen** ist Gegenstand einer Übersicht von C. N. R. Rao, S. N. Bhat und P. C. Dwivedi. Behandelt werden nach einer Einführung in die Theorie solcher Systeme deren Untersuchung mit Hilfe der Elektronen-, IR-, Raman-, NMR- und ESR-Spektroskopie. Die Arbeit gibt einen erschöpfenden Überblick über die zum Thema vorhandene Literatur (späteste Zitate aus dem Jahr 1970), aber die Autoren betonen, daß gegenüber vielen der angeführten Daten eine kritische Haltung am Platze sei. [Spectroscopy of Electron Donor-Acceptor Systems. Appl. Spectrosc. Rev. 5, 1–170 (1972); 564 Zitate]

[Rd 569 –G]

**Die Bedeutung der Arenoxide und der NIH-Verschiebung für Stoffwechsel, Toxizität und Carcinogenität aromatischer Verbindungen** besprechen J. W. Daly, D. M. Jerina und B. Witkop. Als Primärprodukte aromatischer Substrate entstehen Arenoxide, die u.a. in Dihydrodiole (durch spontane Isomerisierung in Phenole) übergehen. Die Einführung der OH-Gruppe durch Monooxygenasen ist von



einer Wanderung [(1) → (2)] des ursprünglichen Substituenten (meist H, seltener CH<sub>3</sub> oder Halogen) begleitet (NIH-Verschiebung). Die Toxizität aromatischer Pharmaka und die cancerogene Wirkung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe sind nach Modellversuchen durch Öffnen von Arenoxiden durch nucleophile Gruppen des Gewebes und kovalente Bindung an Biopolymere zu deuten. [Arene Oxides and the NIH Shift: The Metabolism, Toxicity and Carcinogenicity of Aromatic Compounds. Experientia 28, 1129–1264 (1972); 189 Zitate]

[Rd 604 –M]

**Mit der Anwendung der phenolischen Oxidation bei Totalsynthesen von Isochinolin- und verwandten Alkaloiden** befassen sich T. Kamei und K. Fukumoto. Unter phenolischer Oxidation versteht man die oxidative radikalische Kupplung zwischen phenolischem O-Atom oder einem C-Atom (*o* oder *p* zur OH-Gruppe) und einem entsprechenden Atom eines zweiten Phenols unter Bildung von C—O- oder C—C-Bindungen. Diese Reaktionsweise ist von erheblicher Bedeutung für die Biosynthese zahlreicher Naturstoffe; sie läßt sich im Laboratorium vielfach mit Oxidantien wie FeCl<sub>3</sub> und K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] imitieren. [Application of Phenolic Oxidation to the Total Syntheses of the Isoquinoline and Related Alkaloids; Biogenetic Type Synthesis. Synthesis 1972, 657–674; 106 Zitate]

[Rd 603 –M]

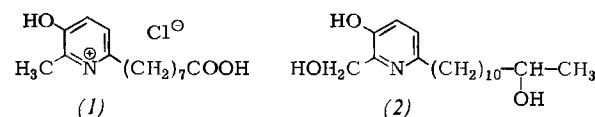
**Mit Hydrierungen und Isomerisierungen an Zinkoxid** befaßt sich eine Übersicht von R. J. Kokes und A. L. Dent. Behandelt werden die aktiven Zentren des Katalysators, der Mechanismus der Äthylen-Hydrierung sowie Reaktionen mit Propylen, Buten und Acetylenen. Es wird deutlich, daß mit der Betrachtung des aktiven Zentrums als eines Metall-Sauerstoff-Paares (d. h. eines Kation-Anion-Paares), das in der Lage ist, eine acide C—H-Bindung heterolytisch zu spalten, alle hier behandelten Reaktionen auf einen gemeinsamen Nenner gebracht werden können. [Hydrogenation and Isomerization over Zinc Oxide. Advan. Catal. 22, 1–50 (1972); 75 Zitate]

[Rd 578 –G]

„Carboxypeptidase A: eine mechanistische Analyse“ ist das Thema einer Übersicht von E. T. Kaiser und B. L. Kaiser. Die Carboxypeptidase katalysiert die Hydrolyse von Peptid- oder Esterbindungen von *N*-Acyl- $\alpha$ -aminoäuren und *O*-Acyl- $\alpha$ -hydroxysäuren, die den terminalen COOH-Gruppen benachbart sind. Pro Molekül Enzym wird ein Zn<sup>2+</sup>-Ion benötigt. Aus kinetischen Befunden, Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen und der pH-Abhängigkeit bei Reaktionen mit synthetischen Substraten sowie weiteren Untersuchungsergebnissen leiten die Autoren die Wirkungsweise des Enzyms ab. Arg<sup>+</sup>-145, Glu-270 und ein Molekül zinkgebundenes Wasser greifen unmittelbar in den Prozeß ein. [Carboxypeptidase A: a Mechanistic Analysis. Accounts Chem. Res. 5, 219–224 (1972); 43 Zitate]

[Rd 601 –L]

**Synthesen der Carpyrinäure (1) und verwandter Pyridine mit langen aliphatischen Ketten** besprechen G. Fodor, J.-P. Fumeaux und V. Sankaran. (1) ist ein zentrales Zwischenprodukt bei der Synthese von Alkaloiden mit Piperidinresten und derartigen langen Ketten. Es werden vier Synthesewege für (1) angegeben. Ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Totalsynthese von Prosopin und Prosopinin ist



Dehydroprosopin (2), dessen Synthese beschrieben wird. Ferner wird die Synthese von Feuerameisengiften (2-Methyl-6-alkyl- und -alkenylpyridinen) mitgeteilt. [Syntheses of Carpyrinic Acid and of Related Pyridines with Long Aliphatic Chains. Synthesis 1972, 464–472; 34 Zitate]

[Rd 613 –M]

**Über die kernmagnetische Resonanz von Molekülen, die in elektrischen Feldern orientiert sind**, haben C. W. Hilbers und C. MacLean eine Zusammenfassung geschrieben. Sie zitieren Literatur bis zum Jahre 1971 und berichten außerdem über noch unveröffentlichte experimentelle Ergebnisse. Diskutiert werden: die Theorie der NMR-Spektroskopie orientierter Moleküle, Vergleich experimenteller

Resultate mit theoretischen Voraussagen, Abhängigkeit des NMR-Spektrums vom Winkel zwischen den Molekülen in einer Flüssigkeit und Zusammenhänge zwischen dem Kerr-Effekt und der kernmagnetischen Resonanz im elektrischen Feld. [NMR of Molecules Oriented in Electric Fields. NMR 7, 1–52 (1972); 50 Zitate]

[Rd 573 -G]

## Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Zur Herstellung von *N*-disubstituierten Glycinen werden Aminoalkohole wie z. B. Triäthanolamin mit O<sub>2</sub> in Gegenwart von Pt, ggf. auf einem Katalysatorträger und ggf. in Gegenwart eines Lösungsmittels bei 25–110°C oxidiert. Die so erhaltenen Glycine finden für organische Synthesen, als Textilhilfsmittel und insbesondere als Aufbaustoffe für Waschmittel Verwendung. [DOS 2103724; Chemische Werke Hüls, Marl]

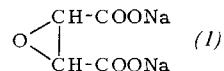
[PR 110-B]

Die Herstellung hochmolekularer vollaromatischer Copolyamid-phosphonamide, die sich zu Fäden, Fasern und Folien verformen lassen und z. B. zu hochtemperaturbeständigen Elektroisolatoren, flammfester Schutzkleidung, Fallschirmen, Brennstoffbehältern usw. verarbeitet werden, gelingt dadurch, daß man zunächst ein Phosphonsäuredihalogenid, z. B. Phenylphosphonsäuredichlorid, bei erhöhter Temperatur zu einer Schmelze von mindestens einem überschüssigen aromatischen Diamin, z. B. *m*-Phenyldiamin, gibt. Nach der Umsetzung löst man das Reaktionsprodukt in einem für aromatische Polyamide

üblichen Lösungsmittel, wie Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon usw., setzt dieser Lösung zwischen 0 und –20°C mindestens ein aromatisches Dicarbonsäurehalogenid, z. B. Isophthaloylchlorid, zu und polykondensiert bei dieser Temperatur zu einem hochmolekularen Produkt zu Ende. [DOS 2062774; Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt Main-Höchst]

[PR 58-O]

Das *cis*-Isomere des Dinatriumepoxysuccinats (1) kann in Wasch- und Reinigungsmittelgemischen das bisher in großem Ausmaß als „Builder“ verwendete Natriumtripolyphosphat ersetzen, das wegen seiner nachteiligen Wirkung für die Gewässer nicht mehr verwendet werden sollte. Da (1) keine Pflanzennährstoffe, wie Phosphor oder Stickstoff, enthält, wirkt es auch nicht wie das Polyphosphat eutropisch auf die Süßwasserflora, besonders führt es nicht zu übermäßiger Algenvermehrung. Die natürliche Entwicklung der Fauna und Flora der Gewässer wird durch (1) nicht gestört, so daß die in



Waschmitteln enthaltenen Detergentien biologisch abgebaut werden können. 20–45 Gew.-% des Waschmittelgemisches bestehen aus alkalisch reagierenden Natriumsalzen, davon sind zweckmäßig 40–85 Gew.-% (1). Die volle Wirkung von (1) wird in Waschbödern mit pH=9 erreicht. (1) ist genügend thermisch stabil, um bei den üblichen Waschtemperaturen eingesetzt zu werden. Sein Selbstkostenpreis liegt kaum über dem Preis des Tripolyphosphats. (1) wird hergestellt durch Epoxidieren von Maleinsäure mit 30-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 60°C in wäßriger Lösung in Gegenwart von Natriumwolframat. [DOS 2160908; Produits Chimiques Pechiney-Saint-Gobain, Paris]

[PR 81-V]

## NEUE BÜCHER

**Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.** Herausgegeben vom Gmelin-Institut für anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften unter der Direktion von Margot Becke-Goehring. Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. 8., völlig neu bearb. Aufl.

System Nr. 49: Niob, Teil B 3. Oxoniobate (außer Alkaliniobate). Redakteur: Herbert Lehl. Bearbeiter: Hartmut Bergmann. 1971. VI, XXII, 330 S., 205 Abb. Balacron DM 411.—.

Die dritte Lieferung des 1970 begonnenen Teils B<sup>[1]</sup> behandelt die Oxoniobate der Erdalkalimetalle bis zu denen des Vanadiums. Wie groß die Bedeutung dieser Verbindungsclasse ist, zeigt allein schon der Umfang des Bandes, der die Literatur bis 1970, in Einzelfällen darüber hinaus berücksichtigt. Sie beruht auf den speziellen elektrischen und optischen Eigenschaften der Oxoniobate, die sowohl für die Technik als auch für die Wissenschaft eine zunehmend wichtige Rolle spielen. Polykristalline Präparate werden vielfach durch Glühen von Oxidmischungen oder gemeinsam ausgefällten Oxidhydraten und von Mischungen der

Carbonate oder Oxalate, daneben auch durch Glühen von Niob mit Metalloxiden oder durch Oxidation von Nioblegierungen hergestellt. In vielen Fällen sind die Zustandsdiagramme der Systeme mit Hilfe röntgenographischer und thermo-analytischer Verfahren sehr eingehend studiert worden. Viele Produkte der behandelten Systeme haben Eingang in die Praxis gefunden, so u. a. die „PZT-Piezokeramik“, das ist durch Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und andere Oxide modifiziertes Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>, die gegenüber der BaTiO<sub>3</sub>-Piezokeramik bei elektromechanischen Wandlern hinsichtlich der Temperaturbeständigkeit und Alterungsbeständigkeit Vorteile aufweist. Der Band ist sehr reich an figürlichen Darstellungen von Zustandsdiagrammen, Gitterstrukturen, Abhängigkeiten der Dielektrizitätskonstanten, elastischen Koeffizienten, piezoelektrischen Konstanten und anderen Größen keramischer Präparate von der Temperatur. Der letzte Abschnitt des Bandes, „Definition und allgemeine Literatur“, gehört eher an den Anfang, wenngleich dort auf ihn hingewiesen und gleichzeitig vermerkt ist, daß die Alkalimetallniobate in Band „Niob“ B 4 abgehandelt werden, der noch 1972 erscheinen und die System-Nummer 49 abschließen sollte.