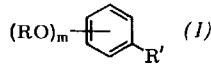


die nicht den eingesetzten Alkalimetallen entsprechen müssen. Der Aluminiumoxid-Träger kann in einer beliebigen Modifikation oder als Al_2O_3 -enthaltende Verbindung, z. B. Kaolin, vorliegen. Vorzugsweise verwendet man 1 Gewichtsteil Alkalimetallhydroxid auf 100–1 Gewichtsteile Al_2O_3 und 1 mol Alkalimetall auf 1–100 mol Alkalimetallhydroxid. Man kann den Katalysator auch herstellen, indem man ein Alkalimetall mit einem Aluminiumoxid erhitzt, das physikalisch beigemischtes Wasser, Kristallwasser oder OH-Gruppen enthält, die als Wasser eliminiert werden können. Der Wassergehalt beträgt meist 1.3–15 Gew.-%. Das Alkalimetall wird vorzugsweise in der 1.01- bis 2-fachen Menge eingesetzt. Der Katalysator enthält im Gegensatz zu Dispersionskatalysatoren kein freies Alkalimetall. Er ist gegen Luft und Wasser stabil

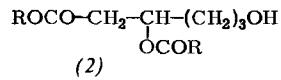
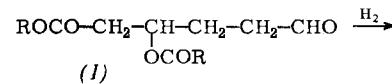


$m = 1 \text{--} 5$; $R = \text{Alkyl } (\text{C}_1 \text{--} \text{C}_6)$, Aralkyl oder, falls $m \geq 2$ und mindestens 2R benachbart sind, zusammen mit dem anderen Rest eine niedere Alkylenbrücke; $R' = \text{Alkenylrest}$, dessen Doppelbindung nicht mit dem Benzolrest konjugiert ist.

und bleibt lange Zeit katalytisch aktiv. Anders als mit den bisher benutzten sauren oder basischen Isomerisierungskatalysatoren kann man mit dem neuen Katalysator die Verbindungen (1) schon bei Raumtemperatur umlagern. Das Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden, zweckmäßig unter Schutzgas. Man verwendet 1 Gewichtsteil Katalysator auf 1000–1 Gewichtsteile (1). Es lassen sich z. B. Safrol zu Isosafrol oder α -Allylanisol zu α -Anethol quantitativ isomerisieren. [DOS 2157534; Sumitomo Chemical Co. Ltd., Osaka]

[PR 79–V]

Zur Herstellung von 1-(3-Hydroxypropyl)äthylen-diacylaten (2) wird der Aldehyd (1) katalytisch hydriert ($R = \text{H}$, Alkyl ($\text{C}_1 \text{--} \text{C}_4$)):



(1) ist durch Oxosynthese aus 1-Vinyläthylen-diacylaten zugänglich. Aus (2) kann durch Umesterung mit Methanol in Gegenwart eines sauren Katalysators 1,2,5-Pentantriol gewonnen werden. Die OH-Gruppe von (2) lässt sich u. a. selektiv veräthern, verestern, äthoxylieren, halogenieren und sulfonieren. [DOS 2105968; Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen]

[PR 102–B]

NEUE BÜCHER

Determination of Organic Structures by Physical Methods.

Vol. 3. Herausgeg. von F. C. Nachod und J. J. Zuckerman. Academic Press, New York–London 1971. 1. Aufl., 472 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. ca. DM 63.—

Band 3 enthält Beiträge über Photoelektronenspektroskopie, Röntgenbeugung, optische Rotationsdispersion und Circulardichroismus, Thermochemie, Massenspektrometrie, Elektronenspinresonanz sowie einen Abschnitt „Konfiguration und Konformation durch NMR“.

C. R. Brundle und M. B. Robin charakterisieren die beiden Klassen der Photoelektronenspektroskopie, die Turnersche Molekülphotoelektronenspektroskopie (Photoemission durch kurzwellige UV-Strahlung unterhalb 60 eV) und die Siegbahnsche „Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse“ (abgekürzt ESCA, Photoemission durch Röntgenstrahlung oberhalb 1000 eV). Die Einflüsse der molekularen Umgebung auf die Ionisationspotentiale der Elektronen eines Atoms im Molekülverband (chemische Verschiebungen) werden beschrieben. Linienaufspaltungen infolge ungepaarter Elektronen, infolge von Jahn-Teller-Symmetrieverzerrungen sowie von Spin-Bahn-Kopplungen werden erörtert. Eine Übersicht der Beziehungen zwischen bestimmten Strukturmerkmalen und den chemischen Verschiebungen der Ionisierungspotentiale unterstreicht die Bedeutung dieser Daten als Strukturparameter.

R. F. Stewart und S. R. Hall erläutern Grundbegriffe und Methodik der Röntgenbeugung. Ihre Anwendung zur Identifizierung von Atomen, zur Ermittlung von Bindungsabständen, Bindungswinkeln, der Konfiguration und Raumstruktur von Molekülen wird umrissen. Möglich-

keiten zur Strukturanalyse infolge der bei Röntgenstrahlung auftretenden Fehlordnungen sowie die Ermittlung von Ladungsdichteprofilen organischer Moleküle mit Hilfe der Röntgenbeugung werden an einigen Beispielen illustriert.

P. Crabbe führt in die ORD- und CD-Spektroskopie ein und skizziert Lösungsmittel-, Temperatur-, Konfigurations- und Konformationseinflüsse auf die Cotton-Effekte. Die CD- und ORD-Charakteristik zahlreicher Chromophore wird beschrieben. Der Autor erläutert Cotton-Effekte von Polypeptiden und synthetischen optisch aktiven Hochpolymeren sowie die Anwendung der CD- und ORD-Spektroskopie zur Bestimmung des α -Helixgehaltes solcher Makromoleküle. Der fachkundige Leser wird vielleicht Hinweise auf den magnetischen Circulardichroismus und die MORD-Spektroskopie vermissen.

Der Abschnitt „Thermochemie“ von K. B. Wiberg behandelt Messung und Auswertung von Verbrennungs-, Hydrierungs-, Isomerisierungs-, Hydrolyse-, Ionisations- und Protonierungsenthalpien sowie die Bestimmung oder Abschätzung von Rotationsbarrieren und Bindungsenergien aus thermodynamischen und spektroskopischen Daten. Klassisch- und quanten-mechanische Näherungsverfahren zur Berechnung thermodynamischer Moleküldaten werden skizziert.

D. Williams konzentriert sich in seinem Beitrag „Massenspektrometrie“ auf energetische und kinetische Aspekte von Fragmentierungsreaktionen sowie auf die Struktur von Fragmentionen. Die Anwendung der Massenspektrometrie zur Strukturaufklärung von Naturstoffen wird an-

Beispielen wie der Sequenzbestimmung von Peptiden oder der Fragmentierung von Trimethylsilyl-nucleosiden und -nucleotiden im Feldionen-Massenspektrometer gezeigt.

Dem Einbau von Spinmarkierungen in organische Moleküle und den dabei auftretenden Nebenreaktionen widmet sich *G. A. Russel* in seinem Beitrag zur Elektronenspinresonanz. Hyperfeinaufspaltungen infolge von Kopplungen mit benachbarten und entfernten ungepaarten Elektronen sowie magnetischen Kernen (^1H , ^{13}C , ^{19}F) werden besprochen.

Ein Unterscheidungsmerkmal für die eng miteinander verknüpften Begriffe Konfiguration und Konformation ist die für konformative Änderungen wesentlich kürzere Zeitskala. In diesem Sinne beschreiben *F. A. L. Anet* und *R. Anet* im letzten Abschnitt „Konfiguration und Konformation durch NMR“ die Anwendung von NMR-Daten wie Koaleszenztemperaturen, chemischen Verschiebungen, Kopplungskonstanten und Kern-Overhauser-Effekten zur Bestimmung von Konfiguration und Konformation.

Alle Beiträge sind übersichtlich geschrieben und konzentrieren sich, dem Konzept des Werkes entsprechend, auf die Anwendung der physikalischen Methoden. Damit bietet sich auch dem weniger Fachkundigen ein Überblick der physikalischen Strukturanalyse. Die sich fast ausschließlich auf englischsprachige, bis 1970 erschienene Originalquellen beziehenden Literaturverzeichnisse sind ziemlich umfassend und qualifizieren Band 3 zusammen mit zahlreichen Datentabellen zu einem Nachschlagewerk.

Eberhard Breitmaier [NB 121 a]

Determination of Organic Structures by Physical Methods.

Vol. 4. Herausgeg. von *F. C. Nachod* und *J. J. Zuckerman*. Academic Press, New York-London 1971. 1. Aufl., 381 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. ca. DM 62.—.

Band 4 widmet sich Teilgebieten der NMR-Spektroskopie, die durch jüngste Entwicklungen und Verfeinerungen der NMR-Meßtechnik an Bedeutung gewonnen haben. Die beschriebenen Methoden sind durch das Angebot seriennäheriger, mit Frequenzsweep und Impulsbetrieb arbeitender Mehrkanal-NMR-Spektrometer mit hohen Magnetfeldern sowie NMR-funktioneller Rechner dem organischen und anorganischen Strukturchemiker zugänglicher geworden.

W. Naegele führt in Abschnitt 1 kurz in Theorie und Instrumentation der Hochfeld-NMR-Spektroskopie ein. Er konzentriert sich dann auf Anwendungen zur Strukturbestimmung organischer Moleküle. Dabei nimmt die 220MHz- ^1H -NMR-Spektroskopie natürlicher und synthetischer Polymerer einen breiten Raum ein.

Abschnitt 2 von *N. Boden* behandelt die Impuls-NMR-Spektroskopie und ihre Anwendung bei der Messung von Fourier-Transform-NMR-Spektren, der Messung von Spin-Gitter-Relaxationszeiten sowie hauptsächlich bei Spin-Echo-Experimenten.

Die notwendigerweise auch in anderen Kapiteln des Bandes gestreiften Methoden der homo- und heteronuklearen kernmagnetischen Doppelresonanz sind Gegenstand des Abschnitts 3 von *W. McFarlane*.

R. L. Licher, P. R. Wells, P. S. Pregosin, E. W. Randall und *J. R. van Wazer* beschreiben in den Abschnitten 4 bis 7

Methodik und Anwendungen der Hetero-NMR-Spektroskopie, hauptsächlich mit den Kernen ^{15}N , ^{13}C , ^{31}P sowie mit ^7Li , ^{29}Si , ^{77}Se , ^{117}Sn , ^{119}Sn , ^{195}Pt , ^{199}Hg , ^{205}Tl und ^{207}Pb als Meßsonden.

Den Autoren ist es gelungen, den Leser durch Illustration, Tabellen und Darstellungsweise sehr gut zu informieren. Umfangreiche Literaturverzeichnisse, die allerdings nahezu ausschließlich englischsprachige Originalquellen zitieren, vermitteln die Möglichkeit, über die behandelten Themen gründlicher nachzulesen.

Die Beschreibung von Neuentwicklungen und Verfeinerungen sowie die Behandlung zahlreicher, bisher wenig gebräuchlicher Kerne wird vor allem Strukturanalytiker und NMR-Spektroskopiker anregen. Daß in den Abschnitten manche Lücke klappt, ist bei der Literaturflut und raschen Entwicklung der NMR-Spektroskopie unvermeidlich.

Eberhard Breitmaier [NB 121 b]

Physical Chemistry – An Advanced Treatise. Vol. VIII B.

Liquid State. Von *H. Eyring, D. Henderson* und *W. Jost*. Academic Press, New York-London 1971. 1. Aufl., XIX, S. 413-892, zahlr. Abb., geb. \$ 25.—.

Mit dem Teilband VIII B liegt jetzt der achte Band dieses fast enzyklopädisch zu nennenden Sammelwerkes vor. Die Konzeption des Werkes kann nicht genug gelobt werden. Für eine umfassende und zugleich moderne Darstellung der gesamten physikalischen Chemie kann kein Herausgeber darauf verzichten, Spezialisten mit der Abfassung der einzelnen Kapitel zu betrauen. Das Gesamtwerk ist dann sowohl nach der Qualität der einzelnen Kapitel zu beurteilen als auch danach, wieweit es dem Herausgeber gelungen ist, ein einheitliches Werk zu schaffen.

Der vorliegende Teilband beginnt mit einem Kapitel über flüssige Mischungen (*D. Henderson* und *P. J. Leonard*). Nach einer kurzen Diskussion der für zwischenmolekulare Potentiale bekannten Mischungsregeln werden einfache Fälle (eindimensionale Systeme, Systeme aus harten Kugeln und aus Molekülen mit Lennard-Jones-Wechselwirkung) behandelt und durch eine ausführliche Darstellung der wichtigsten Theorien (Quasi-Gitter-Theorie von *Guggenheim-Percus-Yevick*, Störungs-(Perturbations-)Theorien von *van der Waals* bis *Leonard-Henderson-Barker*, „n-Fluid“-Theorien) ergänzt, deren Resultate kritisch miteinander verglichen werden. Das Kapitel über das flüssige Helium (*D. ter Haar*) enthält eine gut lesbare Beschreibung der Theorien für ^3He und ^4He . Daß der Beschreibung der Eigenschaften des flüssigen Heliums zu wenig Raum gewidmet wurde, ist nur deshalb zu bedauern, weil mit wenig mehr eine vor allem aus didaktischen Gründen wünschenswerte Vollständigkeit hätte erreicht werden können.

Das Kapitel über die zeitabhängigen Eigenschaften kondensierter Medien (*B. J. Berne*) ist zu Recht das umfangreichste Kapitel des vorliegenden Bandes. Neben den Konsequenzen der linearen Response-Theorie (magnetische Suszeptibilität, Breite von Spektrallinien, Relaxationszeiten) werden die Eigenschaften von Korrelations-Funktionen und Nachwirkungs-(Memory-)Funktionen ausführlich besprochen. Der Abschnitt über Computer-Experimente ist leider zu knapp geraten und vermittelt nichts, was ein Leser, der sich bis hierhin durchgearbeitet hat, nicht schon wüßte. Der Abschnitt über molekulare Orientierungen in Gasen und Flüssigkeiten bringt dagegen alle