

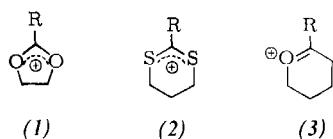
## Reviews

## Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

**Neue Anwendungen von Radikalreaktionen in der präparativen organischen Chemie** faßt *F. Minisci* zusammen (unter Ausschluß der homolytischen Arylierung von Aromaten). Es werden vor allem Prozesse beschrieben, deren Reaktivität und Selektivität in erster Linie durch die polaren Eigenschaften der beteiligten Radikale und Substrate gesteuert werden. Beispiele sind die homolytische Aminierung aromatischer Verbindungen, die selektive Alkylierung protonierter heteroaromatischer Basen, die Ag-katalysierte oxidative Decarboxylierung von Säuren durch Peroxidisulfat-Ionen und die direkte Halogenierung von Alkanen. [Novel Applications of Free-Radical Reactions in Preparative Organic Chemistry. *Synthesis* 1973, 1-24; 67 Zitate]

[Rd 620 -M]

**1,3-Dioxolan-2-ylium- und verwandte heterocyclische Kationen** besprechen *C. U. Pittman jr., S. P. McManus und J. W. Larsen*. Behandelt werden u. a. 1,3-Dioxolan-2-ylium-(1), 1,3-Dioxan-2-ylium-, 1,3-Oxathiolan-2-ylium-, 1,2-Dithiolan-2-ylium-, 1,3-Dithian-2-ylium- (2), 1,3-Oxathian-2-ylium- und verwandte N-haltige Kationen sowie Kationen vom Typ (3). Nach einem Überblick über neuere



Synthesen wird der Mechanismus der Reaktion derartiger Kationen mit Basen oder Nucleophilen diskutiert. Heterocyclische Kationen kommen als Zwischenstufen zahlreicher Reaktionen vor. Die Ionen dienen vor allem als Alkylierungsmittel. [1,3-Dioxolan-2-ylum and Related Heterocyclic Cations. *Chem. Rev.* 72, 357–438 (1972); 446 Zitate]

[Rd 619 -M]

Über den mikrobiellen Abbau organischer Verbindungen in der Natur durch Kometabolismus berichtet R. S. Horvath. Unter diesem Begriff versteht man die Verarbeitung organischer Verbindungen, auf denen die Mikroorganismen jedoch nicht wachsen können. Die organischen Verbindungen – untersucht wurden vor allem Substrathomologie, -derivate und Pestizide – werden im allgemeinen durch Enzyme angegriffen, die auch normale Substrate verarbeiten. Wird nur eine Mikroorganismenspezies eingesetzt, kommt es meist zur Anhäufung von oft toxischen Endprodukten; die vollständige Überführung in anorganische Verbindungen gelingt jedoch häufig durch Kombination mehrerer Stämme. Der Abbau durch Kometabolismus wird durch Zugabe abbaubarer Analoger und organischer Verbindungen, die als Energiequelle dienen können, gefördert. Mit dem Kometabolismus eröffnen sich neue Möglichkeiten für Wissenschaft und Industrie. [Microbial Co-Metabolism and the Degradation of Organic Compounds in Nature. Bacteriol. Rev. 36, 146–155 (1972); 58 Zitate]

[Rd 646 -R]

**Die Eigenschaften der Metall-Phosphor-Bindung** in Koordinationsverbindungen untersucht J. G. Verkade mit Hilfe einer ausführlichen Diskussion der spektroskopischen Eigenschaften dreibindiger Phosphorverbindungen und ihrer Metallkomplexe. Dabei geht er auch auf zwei Verbindungsklassen ein, die in gewisser Weise Phosphorkomplexe der Koordinationszahl eins sind: Phosphorylverbindungen (Sauerstoffatom als Acceptor) und Addukte mit Borverbindungen. Hauptzweck der Übersicht ist der Versuch, dem Begriff der „ $\pi$ -Rückbindung“ mehr quantitativen Charakter zu verleihen. [Spectroscopic Studies of Metal-Phosphorus Bonding in Coordination Complexes. Coord. Chem. Rev. 9, 1-106 (1972); 308 Zitate]

[Rd 634 -H]

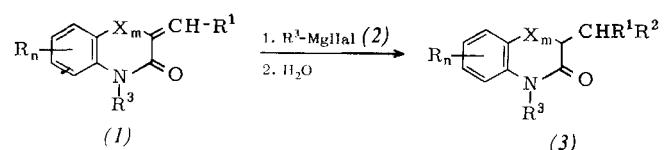
Die Koordinationschemie von Thallium(I) wird von A. G. Lee sehr ausführlich behandelt. Die Arbeit ist reichlich mit Tabellen physikalischer und physikalisch-chemischer Kenndaten versehen, die z. T. Thalliumverbindungen mit den entsprechenden Alkalimetallverbindungen verglichen. In dem umfangreichen Literaturverzeichnis sind auch russische und osteuropäische Arbeiten vertreten. [The Coordination Chemistry of Thallium(I). Coord. Chem. Rev. 8, 289–349 (1972); 398 Zitate]

[Rd 637 -H]

## Patente

## Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

**Benzoxazin-, Benzothiazin- und Indolinon-Derivate (3)** besitzen eine beruhigende Wirkung auf das Zentralnervensystem und lassen sich daher als Tranquillizer einsetzen. Ferner sind die Verbindungen (3) antibakteriell wirksam, so daß sie sich als Desinfektionsmittel gegen mehrere Arten Staphylococcus eignen. Zur Herstellung



R = Halogen, OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Dialkylamino; X = O, S, SO, SO<sub>2</sub>; R<sup>1</sup> = (substituiertes) Phenyl, Naphthyl, Thiienyl, Furyl, Pyridyl; R<sup>2</sup> = (substituiertes) Phenyl, Cycloalkyl, Thiienyl, Furyl, Pyridyl, Naphthyl; m = 0, 1; n = 0, 1-4; R<sup>3</sup> = basischer N-haltiger Rest, über niedriges Alkylen gebunden

von (3) werden Enketone (1) mit Grignard-Verbindungen (2) umgesetzt und anschließend hydrolysiert. [DOS 2152282; E.R. Squibb & Sons Inc., New York]

[PR 94 -N]

**Die Herstellung von Polyäthern in feinkörniger Form** aus 1,2-Alkylenoxiden erfolgt in Gegenwart von 0.05 bis 10 Gew.-% eines Katalysators auf Basis einer Erdalkalimetallverbindung. Dieser wird hergestellt durch Umsetzung in flüssigem Ammoniak von a) 1 mol Erdalkalimetall-hexaammoniak und/oder Erdalkalimetallamid mit

b) 0.1–1 mol eines 1,2-Alkylenoxids mit 1–5 Epoxygruppen und/oder eines Polyepoxids und c) 0.1–2 mol eines substituierten Hydrazins (1).



$R^1$ ,  $R^2=H$ , Alkyl ( $C_1-C_7$ , ggf. mit Sauerstoff oder Stickstoff substituiert), Cycloalkyl ( $C_5-C_8$ ), Aralkyl ( $C_7-C_{10}$ ), ein- bis zweikerniges Aryl, wobei  $R^1$  und  $R^2$  ggf. zusammen mit weiteren Atomen einen Heterocyclus bilden können.

Als 1,2-Alkylenoxide sowohl für die Polymerisation als auch für die Katalysatorherstellung kommen Äthylenoxid, Propylenoxid, Butadienmono- oder -diepoxid, Äthylen-glykoldiglycidäther, *N,N*-Bis-(2,3-epoxypropyl)anilin. Dicyclopentadien-diepoxid u.a. in Frage. Bevorzugt verwendete Hydrazinverbindungen sind *N*-Methyl- und *N,N*-Dimethylhydrazin. Die Eigenschaften der erhaltenen Polyäther sind trotz Verbleib von Katalysatorresten gut. Sie stellen wirksame Flockungsmittel und Hilfsmittel für die Textilverarbeitung und -veredelung dar. [DOS 2054664; Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen]

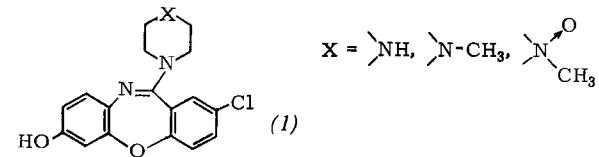
[PR 62 -Ö]

**Ein Verfahren zur Herstellung von transparenten Ppropf-polymerisaten auf Kautschukgrundlage mit guten Schlag-eigenschaften umfaßt zwei Stufen. In der ersten Stufe werden auf einen Kautschuklatex (insbesondere Polybuta-dien) in Emulsion Styrol und Methylmethacrylat in Gegenwart eines radikalbildenden Polymerisationskataly-sators unter Bildung eines Vorproduktes aufgepropft. In**

der zweiten Stufe wird die Pfpolymerisation nach Zugabe von weiterem Katalysator und Monomeren in Suspension fortgeführt, wobei die aus der ersten Stufe erhaltene Emulsion durch Hinzufügen von Wasser und einem beliebigen Suspensionsmittel in eine Suspension überführt wird. Das entstehende Pfpolymerisat fällt in Form von freiliegenden Perlen an, die abfiltriert werden können. [DOS 2155634; Dart Industries Inc., Los Angeles]

[PR 65 -Ö]

**Chlor-hydroxy-piperazinyl-dibenzoxazepine (1)** und ihre pharmakologisch verträglichen Salze weisen eine oder mehrere der folgenden ZNS-Wirkungen auf: Tranquillizer-Wirkung, hypnotische und/oder muskelrelaxierende Wirkung, antiemetische Wirkung, Wirkung gegen Angst und



Depressivität. Zur Herstellung kann man von Chlor-dibenzoxazepinonen oder von Chlor-piperazinyl-dibenzoxazepinen ausgehen, die nitriert, reduziert und diazotiert werden. [DOS 2153349; American Cyanamid Co., Wayne, N.J.]

[PR 95-N]

## NEUE BÜCHER

**The Kinetic Isotope Method and its Application.** Von *M. B. Neiman und D. Gál*. Elsevier Publ. Comp., Amsterdam-London-New York 1971. 1. Aufl., XII, 309 S., zahlr. Abb. und Tab., geb. \$ 26.50.

Im Mittelpunkt dieses Buches steht die kinetische Isotopenmethode, die zur Untersuchung chemischer Reaktionen von Neiman entwickelt und in der Folge von Gál erfolgreich angewendet wurde.

In den ersten drei Kapiteln werden die theoretischen Grundlagen beschrieben, in den Kapiteln 4–10 praktische Beispiele recht ausführlich behandelt. Dazu werden sehr viele Daten aus Originalarbeiten herangezogen.

Bereits in Kapitel 1 wird der Leser mit einem recht komplizierten Beispiel der Anwendung der kinetischen Isotopenmethode konfrontiert. Dieses Beispiel erscheint nicht besonders gut geeignet, um den Nutzen der Methode zu demonstrieren, zumal viele Annahmen gemacht werden. Die Kapitel 2 und 3 bringen eine zwar recht formale, aber doch sehr konsequente Darstellung der Grundlagen der Methode. Ab Seite 36 (Kapitel 4ff.) werden spezielle Beispiele im Detail behandelt, Reaktionen in offenen Systemen (Kapitel 4), thermische Zersetzungsreaktionen (Kapitel 5), die Oxidation von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase (Kapitel 6), Radikalreaktionen (Kapitel 7), Oxidationsreaktionen in der flüssigen Phase (Kapitel 8), heterogene Katalyse (Kapitel 9), Anwendungen in der Biochemie (Kapitel 10).

Für den Spezialisten, der sich für die hier gebrachten Anwendungsbeispiele näher interessiert, ist das Buch sicher eine sehr nützliche Bereicherung. Für den Wissenschaftler

oder den Studenten, der sich über ein für ihn neues Arbeitsgebiet informieren möchte, erscheint die Darstellung weniger geeignet.

K. H. Lieser [NB 149]

**Solvent Extraction Reviews.** Vol. 1. Herausgeg. von Y. Marcus. Marcel Dekker, Inc., New York 1971. 1. Aufl., IX, 256 S., zahlr. Tab., geb. \$ 19.50.

Es war die Absicht des Herausgebers, die wegen der weiten Anwendungsbereiche von Verteilungsverfahren in zahlreichen Zeitschriften verstreuten Veröffentlichungen in Form von Übersichten leichter zugänglich zu machen. Diese Übersichten sollten zur Beschleunigung der Informationsvermittlung im Abstand von mehreren Monaten erscheinen und nach einem Jahr in Buchform zusammengefaßt werden.

Der erste Band der Reihe liegt nun vor. Er enthält sieben Beiträge, die von Grundlagenstudien bis zur industriellen Anwendung reichen: *Z. Kolařík*: Interactions of Acidic Organophosphorus Extractants in the Organic Phase (81 Ref.); *C. F. Coleman* und *J. W. Roddy*: Kinetics of Metal Extraction by Organophosphorus Acids (58 Ref.); *R. Blumberg*: Industrial Extraction of Phosphoric Acid (41 Ref.); *P. Guillaumont* und *C. Miranda*: Solvent Extraction of Protactinium (150 Ref.); *W. W. Schultz*: Extraction of Polonium (58 Ref.); *J. Y. Oldshue*: Mixing Equipment in Liquid-Liquid Extraction (227 Ref.); *A. H. P. Skelland*: Mass Transfer Problems in Liquid Extraction (75 Ref.).

Die Autoren verwenden weitgehend die vom Herausgeber empfohlenen Abkürzungen und Definitionen, was die