

Das so nachgewiesene dynamische Verhalten von (2) in Lösung läßt sich durch Gl. (2) beschreiben. Es findet jedoch keine Umlagerung zum (1-3- η -Allyl)-Komplex statt, der bei Umsetzungen nach Gl. (3) als stabiles Produkt isoliert wird.

Daß dieser Unterschied im Reaktionsverlauf nicht nur auf elektronische Effekte des zusätzlichen Methyl-Substituenten, sondern auch auf die sterische Hinderung der Fünffachkoordination der möglichen (1-3- η -Allyl)-Verbindung zurückzuführen ist, geht aus der Existenz der entsprechenden (1-3- η -Allyl)-Komplexe $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{CO})_3]^{[1]}$ und $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{PF}_3)_3]^{[3]}$ hervor.

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten sind mit H_2O - und O_2 -freien Lösungsmitteln unter Inertgas durchzuführen. 15.2 g (16.5 mmol) $[\text{CoH}_3(\text{Ph}_3\text{P})_3] \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^{[7]}$ werden in 200 ml Benzol mit N_2 in (1) überführt. Nach Zugabe von 5.5 ml (48.7 mmol) C_6H_{10} wird bei ca. 20°C bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt.

Dann engt man die braune Lösung im Vakuum ein und gibt 50 ml Hexan dazu. Bei 0°C fallen unter gleichzeitiger Kristallisation von Benzol gelbe Kristalle aus. Nach dem Trocknen bei 10^{-1} Torr enthält (2) noch Kristall-Benzol (gef.: 77.35% C, 6.22% H; ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{47}\text{CoP}_2$: 77.40% C, 6.36% H). Ausbeute 5.2 g (42%).

Eingegangen am 2. November,
in veränderter Form am 4. Dezember 1973 [Z 993]

- [1] J. A. Bertrand, H. B. Jonassen u. D. W. Moore, Inorg. Chem. 2, 601 (1963).
- [2] P. V. Rinze u. H. Nöth, J. Organometal. Chem. 30, 115 (1971).
- [3] Th. Kruck, G. Sylvester u. I.-P. Kunau, Z. Naturforsch. 28b, 28 (1973).
- [4] M. A. Cairns, J. F. Nixon u. B. Wilkins, J. C. S. Chem. Commun. 1973, 86.
- [5] P. Heimbach u. R. Traummüller: Chemie der Metall-Olefin-Komplexe. Verlag Chemie, Weinheim 1970; zit. Lit.
- [6] P. V. Rinze, unveröffentlicht.
- [7] J. Lorberth, H. Nöth u. P. V. Rinze, J. Organometal. Chem. 16, P1 (1969).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Über Antiaromatizität berichtet R. Breslow. Ein cyclisch konjugiertes System wird als antiaromatisch angesehen, wenn seine π -Elektronenenergie höher als die einer Bezugsverbindung ohne cyclische Delokalisierung ist. Als Bezugsverbindung eignen sich z. B. für Cyclobutadien (1) das offenkettige Analogon



(1)



(2)



(3)



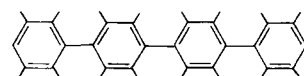
(4)

1,3-Butadien (2) (Alternative: zwei getrennte Äthylenmoleküle), für das Cyclopropenyl-Anion (3) das Allyl-Anion (4) (Alternative: ein Carbanion und eine Doppelbindung in getrennten Molekülen). Für diese beiden Systeme und für das Cyclopentadienyl-Kation läßt sich eine recht beträchtliche Antiaromatizität nachweisen. Bei höhergliedrigen $4n\pi$ -Systemen kann nicht so eindeutig entschieden werden, ob sie im Sinne der energetischen Definition antiaromatisch sind oder nicht. [Antiaromaticity. Accounts Chem. Res. 6, 393–398 (1973); 38 Zitate]

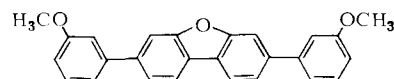
[Rd 692 –L]

Neuere Anwendungen der Ullmann-Synthese von symmetrischen und unsymmetrischen Biarylen, Biphenylenen und von Ringverbindungen bespricht P. E. Fanta. Als Zwischenstufe der Synthese ist mit großer Sicherheit eine Arylkupfer-Verbindung anzunehmen. Die Reaktivität eines Arylhalogenids ist stark substitutionsabhängig: elektronegative Gruppen wie Nitro- und Methoxycarbonyl-Gruppen, besonders in *o*-Stellung, aktivieren das Halogenatom beträchtlich, Amino-, Hydroxy- und Carboxygruppen hemmen oder verhindern die Reaktion, ebenso sperrige Gruppen in *o*-Stellung. Die Ullmann-Reaktion wurde auf heterocyclische Systeme und die

Synthese von Oligoarylenen übertragen. Unter der Cokondensations-Ullmann-Reaktion wird die Umsetzung eines großen Überschusses einer monofunktionellen Komponente mit einer difunktionellen Dijodverbindung zu linearen Polyphenylenen verstanden. Diese Verfahren eignen sich besonders zur Synthese stark substituierter und verbrückter Polyphenylene, z. B.



(1)



(2)

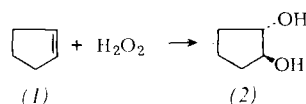
(1) und (2). [The Ullmann Synthesis of Biaryls. Synthesis 1974, 9–21; 145 Zitate]

[Rd 695 –M]

Patente

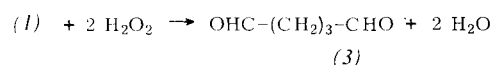
Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Glutardialdehyd (3) wird in guten Ausbeuten durch Umsetzung von Cyclopenten (1) mit wasserfreiem Wasserstoffperoxid neben *trans*-1,2-Cyclopentandiol (2) erhalten. Als Lö-



(1)

(2)

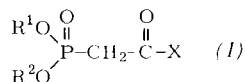


(3)

sungsmittel eignen sich Phosphonsäureester, als Katalysatoren beispielsweise lösliche Molybdänverbindungen. Die Reaktion läßt sich auch auf andere Olefine übertragen. [DOS 2201456; Bayer AG, Leverkusen]

[PR 179 -G]

Phosphonoessigsäure, ihre Salze und Amide der allgemeinen Formel (1) ($X = \text{NH}_2$ oder OR^3 ; R^1, R^2 und $\text{R}^3 = \text{H}, \text{NH}_4$,

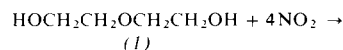


substituiertes Ammonium, Alkali- oder Erdalkalimetall), insbesondere die Phosphonoessigsäure selbst und z. B. ihr Monoammoniumsalz, besitzen regulierende Eigenschaften auf das

Pflanzenwachstum. In niedrigen Konzentrationen wirken sie wuchsdämpfend, in höheren herbizid. [DOS 2318254; Merck & Co. Inc., Rahway, N. Y. (USA)]

[PR 182 -S]

Diglykolsäure (2) entsteht in Ausbeuten von 80–93 % durch Oxidation von Diglykol (1) mit Stickstoffoxiden. Man arbeitet vorzugsweise in 30- bis 70-proz. Salpetersäure bei 40–90°C.



[DOS 2206862; Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen]

[PR 180 -G]

NEUE BÜCHER

Bakterien-, Phagen- und Molekulargenetik. Von U. Winkler, R. Rüger und W. Wackernagel. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1972. 1. Aufl., XI, 285 S., 15 Abb., geh. DM 14.80.

Das vorliegende Buch versucht, eine Marktlücke unter den deutschsprachigen Praktikums-Lehrbüchern für Hochschulen zu füllen. Mir scheint, daß der Versuch gelungen ist. Das Buch enthält eine große Anzahl durchweg sorgfältig bearbeiteter Versuchsleitungen für Praktika der Molekulargenetik. Jedem Experiment geht eine Einleitung voraus, die den theoretischen Hintergrund des Versuchs darstellt. Anschließend folgen Aufgabenstellung, Materialangaben, Durchführung, Auswertung, Literaturangaben und manchmal Übungsaufgaben (mit Antworten). Die Experimente sind so detailliert beschrieben, daß der Student auch einen nicht ausgeführten Versuch mit Gewinn durchführen kann. Jedem Experiment folgt ein Protokollvorschlag – eine sichere Form des didaktischen Aufbaus, die dem Praktikumsleiter viel Ärger ersparen kann, aber dem Studenten wohl in manchen Fällen auch ein wenig das Nachdenken über den Versuch abnimmt.

Neben vielen Versuchen mit *Escherichia coli* und entsprechenden Phagen enthält das Buch eine erstaunlich große Anzahl von Experimenten mit *Serratia marcescens* und *Serratia*-Phagen. Diesem zweiten Bakterium wird wohl hauptsächlich deshalb so viel Raum gewidmet, weil es zu den Arbeitsorganismen der Autoren gehört. Nach meiner Ansicht wäre stattdessen eine Erweiterung der Versuche mit *E. coli* – dem bisherigen „Haustier“ der Molekularbiologen – für den Studenten besser gewesen. Beispielsweise fehlt ein so wichtiges Experiment wie die Penicillin-Selektion von auxotrophen Mutanten in *E. coli*. – Bei Abkürzungen verfahren die Autoren nicht konsequent: Einerseits wird von DNS, RNS usw. geredet, andererseits behält man aber englische Abkürzungen wie EDTA und cpm bei. Bei der nächsten Auflage sollte das Buch unbedingt ein ausführliches Sachregister erhalten.

Der fortgeschrittene Student könnte sicher aus dem vorliegenden Buch noch größeren Gewinn ziehen, wenn häufiger die Beziehungen zu aktuellen Forschungsarbeiten (nicht nur Übersichtsarbeiten) aufgezeigt würden. Als deutschsprachige Einführung und Anleitung bei Praktikums-Versuchen zur Mole-

kulargenetik kann das Buch sehr gute Dienste leisten. Es ist zu hoffen, daß es vielen Studenten Verständnis für die Molekulargenetik verschafft[*].

Klaus Willecke [NB 180]

Die Analyse der organischen Verunreinigungen in Trink-, Brauch- und Abwässern. Von W. Leithe. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1972. 1. Aufl., XII, 172 S., 21 Abb., 22 Tab., geb. DM 48.—.

Die Untersuchung organischer Verunreinigungen im Wasser aus Gewerbe, Industrie, Landwirtschaft und Haushalt gewinnt zunehmend an Bedeutung. Die kaum übersehbare Vielfalt der in steigendem Maße die Gewässer belastenden Substanzen und Wirkstoffe macht es oft erforderlich, die Untersuchung mit summarischen Methoden auf bestimmte Gruppen zu beschränken oder gezielt besonders interessierende Einzelstoffe mit spezifischen Verfahren zu analysieren. Im vorliegenden Buch wird vom Autor der Versuch unternommen, die so aktuelle Analytik der organischen Wasserverunreinigungen erstmals zusammenfassend darzustellen.

Nach einer Einführung in die Probleme der Wasserverunreinigung, der biologischen Selbstreinigung in Fließgewässern und der Reinigungsprozesse in Kläranlagen werden sehr eingehend summarische Methoden zur mengenmäßigen Beurteilung der organischen Substanz beschrieben. Hierzu zählen u. a. Verfahren zur Bestimmung des organischen Kohlenstoffs, des Kaliumpermanganat- und Dichromatverbrauchs sowie des biochemischen Sauerstoffbedarfs. Anschließend folgt eine Beschreibung von Analyseverfahren für Stoffgruppen und Einzelstoffe wie Fettsäuren, Cyanide, Phenole, Detergentien, Nitrioltriessigsäure, Kohlenwasserstoffe (Benzine und Mineralöle), Chlorkohlenwasserstoffe, Pestizide, Harnstoff, Harnsäure, Koprosterine, Urochrome, Huminsäuren, Lignin und Ligninsulfonsäuren sowie 3,4-Benzopyren.

Mit dieser umfassenden Zusammenstellung spezieller Analyseverfahren für organische Belastungstoffe in Trink-, Brauch- und Abwässern stellt das Buch eine wertvolle Ergänzung der wasseranalytischen Standardliteratur dar und kann allen mit der Untersuchung und Beurteilung von Gewässern befaßten Chemikern nachdrücklich empfohlen werden.

Dieter Eichelsdörfer [NB 193]

[*] Für weitergehende Ansprüche sowie als Quelle technischer Tricks der *E.-coli*-Genetik siehe das gleichzeitig erschienene Buch von J. H. Miller: „Experiments in Molecular Genetics“, Cold Spring Harbor Laboratory, 1972.