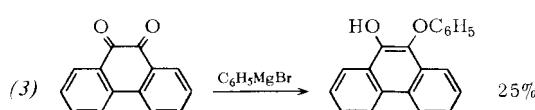
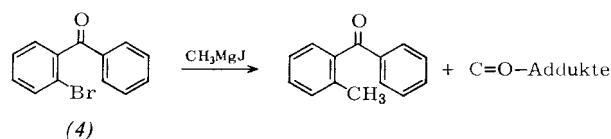


Sowohl Lösungsmittelleffekte als auch das Verhalten von 6-Brom-1-hexen, das unter den Bildungsbedingungen der Grignard-Verbindung auf der Radikalstufe leicht zu Methylcyclopentanverbindungen cyclisiert, ergeben starke Hinweise darauf, daß die direkte Kombination von Alkyradikal und Magnesium(I)-halogenid die Hauptreaktion ist, und daß die über das Radikalpaar entstehende, polarisierte Grignard-Verbindung (*1*)^[1] nur zu einem kleinen Prozentsatz zur Gesamtreaktion beiträgt.

Auch bei den Umsetzungen der Grignard-Verbindungen muß man unter Umständen mit dem Auftreten von Radikalen rechnen, z. B. bei der Reaktion von *o*-Chinonen wie (*3*) mit Phenylmagnesiumbromid, wobei sich das Phenylradikal an den Sauerstoff einer Carbonylgruppe addiert^[2]. Inwieweit radikalische Zwischenstufen allerdings bei der Addition an einfache Ketone eine Rolle spielen, ist noch ungeklärt.



Bei der Reaktion von 2-Brombenzophenon (*4*) mit Grignard-Verbindungen, z. B. Methylmagnesiumjodid, findet neben der Addition an die Carbonylgruppe auch eine sicherlich ionisch



verlaufende Reaktion des σ-Komplexes aus Keton und Grignard-Verbindung statt, nämlich die nucleophile aromatische Substitution des Broms durch Methyl zum 2-Methylbenzophenon^[3].

[GDCh-Ortsverband Dortmund, am 6. November 1973]
[VB 379]

[1] H. W. H. J. Bodewitz, C. Blomberg u. F. Bickelhaupt, Tetrahedron 29, 719 (1973).

[2] C. Blomberg, H. H. Grootveld, T. H. Gerner u. F. Bickelhaupt, J. Organometal. Chem. 24, 549 (1970).

[3] C. Jongsma u. F. Bickelhaupt, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 92, 1143 (1973).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die Probleme von MO-Berechnungen an anorganischen Systemen mit unvollständig besetzten Valenzelektronenschalen behandelt P. G. Burton in einer Übersicht. Die Möglichkeiten, Vereinfachungen und Näherungen einzuführen, um ein Problem mit sinnvollem Aufwand berechenbar zu machen, werden kritisch bewertet. Außerdem werden mögliche Wege angedeutet, wie man sich dem Ziel der Berechnung von Wellenfunktionen nähern könnte, die zur *Voraussage* physikalischer Eigenschaften taugen. [Current Methods in MO Theory for Inorganic Systems and Their Future Development – An Interpretative Review. Coord. Chem. Rev. 12, 37–71 (1974); 75 Literaturzitate]

[Rd 698 –H]

Das derzeitige Wissen über zweikernige Eisen(III)-Komplexe mit μ-Oxo-Brücken faßt K. S. Murray zusammen. Synthesewege werden skizziert, und es werden Röntgen-Strukturdaten, optische, ESR-, NMR-Kontaktverschiebungs- und Möbbauer-Spektren sowie magnetische Suszeptibilitäten angegeben und interpretiert. Die Elektronenstruktur der Fe—O—Fe-Dimeren wird im wesentlichen anhand der Spin-Spin-Kopplung zwischen Eisen(III)-Einheiten mit S = 5/2 diskutiert. Auch Oxo-Brücken in den wichtigen eisenhaltigen biologischen Systemen werden besprochen. [Binuclear Oxo-Bridged Iron(III) Complexes. Coord. Chem. Rev. 12, 1–35 (1974); 141 Literaturzitate]

[Rd 699 –H]

Membranaktive Polypeptide aus Schlangengift – Cardiotoxine und Hämocytotoxine – behandelt E. Condrea in einer Über-

sicht. Neben den als Neurotoxinen wirkenden basischen Polypeptiden des Schlangengiftes wurde in neuerer Zeit eine weitere Gruppe basischer Polypeptide untersucht, die hämolytische, cytotolytische, transporthemmende, depolarisierende und cardiotoxische Effekte zeigen und auffallende Strukturähnlichkeit aufweisen. Diese Polypeptide sind für Tiere relativ wenig toxisch. Sie lassen sich als membranaktive Polypeptide zusammenfassen, die Zellmembranstrukturen modifizieren und die Membranfunktion verschlechtern. Dadurch bahnen sie einen Weg für die Einwirkung von Schlangengift auf normalerweise nicht zugängliche Membransubstrate. Beispielsweise begünstigen sie die Wirkung von Phospholipase aus Schlangengift, sind aber selbst nur wenig lytisch aktiv. Polypeptide und Enzyme des Schlangengiftes wirken synergistisch. Verschiedene Zelltypen reagieren auf die membranaktiven Polypeptide unterschiedlich, z. B. neoplastische Zellen stärker als normale. Besprochen werden außerdem Veränderungen der Membran durch Wechselwirkung von S—S-Gruppen der Polypeptide mit SH-Gruppen der Membran, Verknüpfung mit der Membran über die elektropositiven Ladungen sowie Durchdringung der Membranstruktur mit Hilfe der lipophilen Seitenketten. [Membrane-active Polypeptides from Snake Venom: Cardiotoxins and Haemocytotoxins. Experientia 30, 121–129 (1974); 58 Zitate]

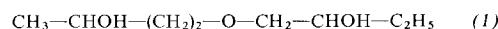
[Rd 696 –M]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

4-(2-Hydroxybutyloxy)-2-butanol (*1*) ist aufgrund seiner geringen Toxizität und seiner hohen Aktivität als Cholagogum

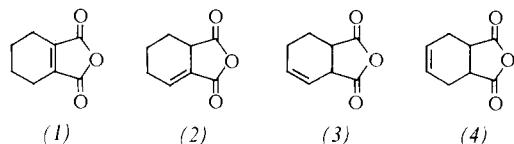
zu verwenden. Zur Darstellung hat sich besonders die Umsetzung von 1,2-Butylenoxid mit 1,3-Butandiol in Gegenwart



basischer Katalysatoren bewährt. [DOS 2164847; Nippon Zoki Pharmaceutical Co. Ltd., Osaka]

[PR 156 -K]

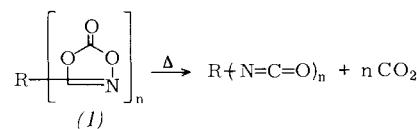
Durch Isomerisieren von 1,2,3,6-Tetrahydronaphthalsäureanhydrid (4) an einem Rhodium-Katalysator kann man (1), (2)



und (3) erhalten, die z. B. zur Herstellung von Tetraazaporphin-Pigmenten besser geeignet sind als (4). Im wesentlichen werden Isomeren-Mischungen erhalten, die je nach den Reaktionsbedingungen (80–250°C) aus unterschiedlichen Mengen der einzelnen Isomeren [z. B. mehr als 80 Gew.-% (1)] bestehen oder die bei Raumtemperatur flüssig sind. Man kann den Rhodium-Katalysator auch zum Isomerisieren von (4)-Derivaten, z. B. Estern oder niedrigen Alkyl-Derivaten, verwenden. (4) ist aus Maleinsäureanhydrid und 1,3-Butadien leicht zugänglich. [DOS 2211408; Koppers Co., Pittsburgh, Pa.]

[PR 168 -U]

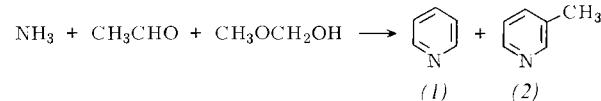
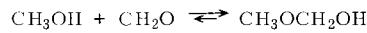
Zur Herstellung von wärmehärtbaren Acrylpolymeren werden Hydroxygruppen enthaltende Polyacrylsäureester mit einem polyfunktionellen 1,3,4-Dioxazol-2-on (Nitrilcarbonat) der Formel (1) gemischt und bei 120 bis 150° angehärtet. – Die Hy-



droxygruppen tragenden Polymere erhält man durch Copolymerisation von Acryl- oder Methacrylsäureester mit Hydroxyäthyl- oder Hydroxypropyl-(meth)acrylaten. Die Hydroxylzahlen liegen bei 20 bis 150, die Säurezahlen bei 0 bis 25 mg KOH/g Substanz. Bevorzugtes Nitrilcarbonat ist Adipodinitrilcarbonat (1), R=—(CH₂)₄—, n=2. Bei der Härtung werden Isocyanatgruppen freigesetzt, die mit den Hydroxygruppen vernetzen. Adipodinitrilcarbonat dient hauptsächlich als Vernetzer für Acrylatlacke. [DOS 2220806; Atlantic Richfield Co., New York (USA)]

[PR 186 -W]

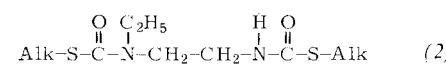
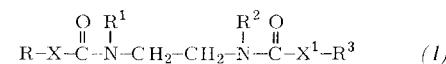
Pyridin (1) und 3-Picolin (2) werden durch kontinuierliche Gasphase-Umsetzung von Ammoniak, Acetaldehyd, Formaldehyd und Methanol an einem SiO₂/Al₂O₃-Katalysator in



höherer Ausbeute erhalten, wenn der Katalysator einen Kohlenstoffgehalt von 6–12% aufweist. Die Umsetzung wird bei 400–550°C im Fließbett unter kontinuierlicher Katalysator-Regeneration mit Luft (Abbrennen von C) durchgeführt. Der C-Gehalt des Katalysators wird dabei durch entsprechende Wahl der Regenerationsbedingungen eingestellt. [DOS 2203384; Rütgerswerke AG, Frankfurt]

[PR 181 -G]

N,N-Äthylendicarbamidsäureester und -thiocarbamidsäureester der Formel (1) ($\text{R}, \text{R}^3 = \text{Alkyl}, \text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$, niederes Alkyl, X, $\text{X}^1 = \text{O}, \text{S}$), insbesondere Verbindung (2) mit $\text{Alk} = \text{C}_3^-$,



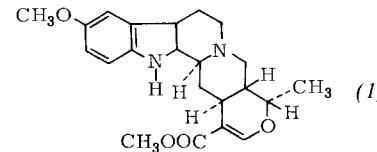
C₄-Alkyl, sind Metamorphosehemmer für Insekten ähnlich dem natürlichen Juvenilhormon [DOS 2324020; Stauffer Chemical Co., New York (USA)]

[PR 183 -S]

Kohlenstoff-Fasern mit Kationenaustauschereigenschaften werden durch Behandlung von Kohlenstoff-Fasern mit einer Mischung aus 2–96 Gew.-% Salpetersäure, 2–45 Gew.-% Kaliumdichromat und 2–80 Gew.-% Wasser bei Temperaturen bis zum Siedepunkt der Lösung erhalten. Die Einwirkungszeit liegt bei 5 min bis 10 h. Durch das beschriebene Verfahren nimmt die mechanische Festigkeit der Fasern, die bei pH 3–12 verwendet werden können, nur geringfügig ab. Die Benetzbarekeit der Fasern und ihre Haftfähigkeit bei ihrer Verwendung für die Herstellung faserverstärkter Kunststoffe wird verbessert. [DOS 2205122; Kureha Kagaku Kogyo K. K., Tokio]

[PR 163 -A]

Cubacin (1), ein Methoxyheteroyohimbin-Abkömmling mit sympatholytischen Eigenschaften bei minimalen Nebenwirkungen kann aus *Cabucala cryptophlebia*, *C. plectanifolia* und



C. crassifolia gewonnen werden. [DOS 2147805; Forschag, Forschungs- und Chemie AG, Basel]

[PR 155 -K]

Wärmebeständige, thermoplastische Polyester werden erhalten durch Verwendung von 4,4'-Bis(2-hydroxyäthoxy)tetraphenylmethan als Diolkomponente bei der Herstellung von Polyestern nach konventionellen Verfahren aus aromatischen und ggf. aliphatischen Dicarbonsäuren sowie ggf. anderen aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen, insbesondere Äthylenglykol sowie kleineren Mengen vernetzender Verbindungen. So erhaltene Polyester weisen Einfriertemperaturen bis zu 120°C auf. Aufgrund der erhöhten Einfriertemperaturen wird der Anwendungsbereich der Polyester bedeutend erweitert. Insbesondere eignen sie sich zur Herstellung wärmebeständi-

ger Formkörper für die Elektroindustrie. [DOS 2218518; Sandoz AG, Basel]

[PR 165 -T]

Zur kontinuierlichen Herstellung von organischen Isocyanaten aus primären Aminen bzw. aus deren Salzen und Phosgen verwendet man als Katalysatoren organische Säureamide (1) bzw. Amine (2) oder (3) in einer Menge von 0.1–10% und



(1)

(2)

(3)

$\text{R}^1 = \text{H, Dialkylamino, N-haltiger Heterocyclus}; \text{R}^2 = \text{H}; \text{R}^3 = \text{H, Alkyl}; \text{R}^2 + \text{R}^3 = \text{Alkylen}; \text{R}^4, \text{R}^5 = \text{Alkyl, Aralkyl, Cycloalkyl}; n = 1-7$

führt die Umsetzung bei 0–25°C durch. [DOS 2121183; Magyar Tudomanyos Akademia, Budapest]

[PR 151 -J]

NEUE BÜCHER

Koordinationsverbindungen. Von S. F. A. Kettle. taschentext. Band 3. Verlag Chemie, Weinheim 1972. 1. Aufl., XII, 245 S., 106 Abb. und 25 Tab., geb. DM 16.80.

Die „repräsentative Darstellung“ eines so großen chemischen Teilgebietes wie der modernen Koordinationschemie in einem handlichen Band der taschentext-Serie dürfte heute ohne dramatische Beschränkungen kaum mehr zu bewältigen sein. Das 1969 erstmals auf Englisch und nun in deutscher Übersetzung erschienene Buch von Kettle zielt daher, stofflich gesehen, hauptsächlich nur auf die Koordinationschemie der Übergangsmetall-Ionen ab, wobei allerdings zugleich noch alle Organometallverbindungen sowie Systeme mit Metall-Ionen in niederen Oxidationsstufen unberücksichtigt bleiben. Der Aufbau des Buches folgt nicht einzelnen Stoffgruppen, sondern allgemeinen Gesichtspunkten wie: „Nomenklatur und geometrische Struktur“ (Kap. 2), „Darstellung“ (Kap. 3), „Stabilität“ (Kap. 4), „Kristallfeld-Theorie“ (Kap. 5), „Ligandenfeld-Theorie“ (Kap. 6), „Elektronenspektren“ (Kap. 7), „Magnetische Eigenschaften“ (Kap. 8), „Weitere Methoden zur Untersuchung von Koordinationsverbindungen“ (Kap. 9), „Thermodynamische und verwandte Aspekte von Kristallfeldern“ (Kap. 10) und „Reaktionskinetik“ (Kap. 11).

Die ausgeprägte Vorliebe des Autors für Fragen der Elektronenstruktur und der statischen Bindung in Übergangsmetallkomplexen äußert sich u.a. darin, daß die Kapitel 5–8 zusammen mit dem „theoretisch“ orientierten Anhang über 125 der insgesamt 242 Seiten des Bandes ausmachen, während z.B. die heute zweifellos nicht minder bedeutsamen Aspekte der Reaktionskinetik und Mechanistik mit nur 17 Seiten klar zu kurz kommen.

Während der Anhang der Übersetzung um den Abschnitt: „Quantenmechanische Berechnung des Bahndrehimpulses“ erweitert worden ist, fehlen die recht nützlichen Hinweise auf weiterführende und ergänzende Literatur des Originals in der Übersetzung leider ganz. Die Beibehaltung oder auch die Modernisierung dieser Angaben hätten sicher noch mehr dazu beigetragen, das im übrigen in leicht lesbarem Stil abgefaßte und übersetzte Buch „zur Grundlage und zum vertiefenden Kommentar“ von Vorlesungen über Koordinationsverbindungen werden zu lassen.

R. D. Fischer [NB 184]

Struktur und Reaktivität polarer Organometalle. Von M. Schlosser. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1973. 1. Aufl., X, 187 S., 29 Abb., geb. DM 78.—.

Das klar und flüssig geschriebene Buch behandelt Struktur und Reaktivität von Organoalkali- und -erdalkalimetall-Verbindungen. Es ist durch einen Abschnitt über C—H-Aciditäten

ergänzt, denen ein sehr breiter Raum (64 von 187 Seiten) gewidmet wurde.

Strukturen im Kristallgitter, die möglichen Aggregationen polärer Organometall-Verbindungen in Lösung – von den über Elektronenmangelbindungen assoziierten Dimeren bis zu den durch Solvatation in Metallkationen und Carbanionen getrennten Verbindungen – sowie der Zusammenhang zwischen Aggregation und Reaktivität werden ausführlich beschrieben. Interessant sind auch besonders die Abschnitte über reaktionsbeeinflussende Parameter und über Reaktionssteuerung.

Sorgfältig ausgewählte tabellarische Zusammenfassungen, z.B. die Skala „metallorganisch projizierter“ C—H-Aciditäten von Kohlenwasserstoffen, und sehr anschauliche Diagramme sowie eine beträchtliche Zahl (447) auch neuester Literaturhinweise erhöhen noch den Wert des Buches für den Metallorganiker, der mehr in den anderen Gruppen des Periodensystems zu Hause ist.

Für den Nichtspezialisten und den Studenten enthält das Buch leider ein paar kleine Fußangeln, für die z.T. die quantitative Undefiniertheit des Adjektivs „polar“ verantwortlich ist, die aber auch vom Autor selbst gelegt worden sind, wenn er z.B. schreibt „der Idealfall einer metallorganischen Reaktion ist der Carbanionprozeß.“ Man könnte beim Lesen des Buches leicht vergessen, daß es sich hier nur um die Beschreibung eines – extremen – Teilespektes der Organometall-Chemie handelt, und der Nichtfachmann könnte den Teil für das Ganze halten.

Bei diesem und trotz dieses Vorbehaltens ein lesenswertes, sehr anregendes Buch.

Herbert Lehmkühl [NB 196]

Techniques of Electrochemistry. Vol. 1. Von E. Yeager u. A. J. Salkind. Wiley-Interscience, New York-London 1972. 1. Aufl., IX, 581 S., div. Abb. u. Tab., geb. £ 11.70.

Um Mißverständnissen vorzubeugen: In diesem Band wird ausschließlich die elektrochemische Experimentier- und Meßtechnik im Labor angesprochen. Präparative Methoden und die elektrochemische Reaktions- und Verfahrenstechnik sollen, wie im Vorwort angekündigt, in späteren Bänden behandelt werden. Eine weitere Eigentümlichkeit des Buches – sie wird aus seiner amerikanischen Orientierung heraus verständlich – besteht in der starken Betonung der theoretischen Grundlagen und der ausführlichen quantitativen Diskussion der jeweils behandelten Meßmethoden.

Im ersten Beitrag von R. G. Bates über Gleichgewichtspotentiale kommt dies besonders auffallend zum Ausdruck. Erst auf den letzten Seiten wird etwas über die Herstellung von Bezugselektroden mitgeteilt. Aber die Vorschrift zur Platinierung