

form, rührt bei (2e) 1–2 h, bei (2f) 24 h und arbeitet wie oben auf.

Eingegangen am 14. Juni 1974,
in veränderter Form am 11. Juli 1974 [Z 70]

CAS-Registry-Nummern:

(1c): 52571-14-9 / (1d): 52571-15-0 / (1e): 52571-16-1 /
(1f): 13943-33-4 / (2a): 52571-17-2 / (2b): 52571-18-3 /
(2c): 52571-19-4 / (2d): 52571-20-7 / (2e): 52571-21-8 /
(2f): 52571-22-9 / Benzoylbromid: 618-32-6 / Acetylbromid:
506-96-7 / Aceton: 67-64-1 / Cyclopentanon: 120-92-3 / Silbercyanid:
506-64-9.

[1] J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. 287, 303 (1895); H. Douchis, J. Org. Chem. 37, 2583 (1972); G. Höfle, Tetrahedron Lett. 1974, 347.

[2] Herrn Professor H. A. Staab sei für den Hinweis auf die Publikation von H. Douchis gedankt.

[3] Gemische von Benzoylbromid und Aceton zeigen im NMR-Spektrum keine neuen Signale; unabhängig dargestelltes Jodid (1a) zerfällt bei Raumtemperatur in Benzoyljodid und Aceton [4].

[4] G. Wittig u. M. Jautelat, Liebigs Ann. Chem. 702, 24 (1967).

[5] Die Bromide (1c) und (1d) bilden sich quantitativ, wenn der entsprechende Benzaldehyd mit 2–3 mol Säurebromid gemischt und unmittelbar vor der weiteren Umsetzung der Überschuß des Säurebromids im Vakuum bei Raumtemperatur abdestilliert wird.

[6] Alle Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen.

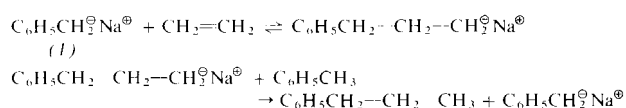
[7] Aus der wäßrigen Phase läßt sich das Silber quantitativ durch Reduktion mit Zinkstaub zurückgewinnen.

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und
Übersichtsartikel

Über die basen-katalysierte Addition von Kohlenwasserstoffen berichtet H. Pines. Derartige Additionen sind von Interesse, weil man mit ihnen Kohlenwasserstoffe und verwandte Verbindungen in einstufiger Reaktion darstellen kann. Man geht von Kohlenwasserstoffen mit einem benzyllischen oder allyllischen H-Atom aus, die sich mit Basen in Carbanionen überführen lassen. Diese Carbanionen, z. B. (1), lagern sich an Verbindungen mit CC-Doppelbindungen an:



Anwendungsbeispiele sind die Oligomerisierung von Olefinen, die Addition von Alkylarenen oder Alkylpyridinen an Olefine, intramolekulare Cyclisierungen und die Addition von „aprotischen Lösungsmitteln“ wie N-Methyl-2-pyrrolidon an Olefine. [Base-Catalyzed Carbon-Carbon Addition of Hydrocarbons and of Related Compounds. Accounts Chem. Res. 7, 155–162 (1974); 64 Zitate]

[Rd 720 –L]

Die Stabilität von Fluoridkomplexen in wäßriger Lösung betrachtet G. Hefer im Zusammenhang mit Größe und Ladung der Metall-Ionen. Starke Anomalien bei den Komplexen von Elementen, die im Periodensystem rechts unten stehen (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+}), werden teilweise damit erklärt, daß d- und f-Orbitale die Kernladung schlechter nach außen abschirmen als s- und p-Orbitale. Größere unerklärliche Abweichungen von den elektrostatischen Beziehungen lassen den Autor auf Fehler in einigen in der Literatur angegebenen Stabilitätskonstanten schließen. Die Komplexbildungsenthalpien hängen offenbar nicht mit der Ladungsdichte am Metall-Ion zusammen, möglicherweise hingegen die Komplexbildungsentropien. [Simple Electrostatic Correlations of Fluoride Complexes in Aqueous Solutions. Coord. Chem. Rev. 12, 221–239 (1974); 74 Zitate]

[Rd 717 –H]

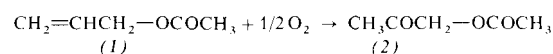
Die Wechselwirkung von Proteinen mit kleinen Molekülen oder Ionen wie O_2 , ATP, Aminosäuren, K^+ oder Cu^{2+} betrachtet I. M. Klotz unter stöchiometrischen und energetischen Aspekten. Die Verteilung eines Liganden zwischen dem Lösungsmittel und dem Protein läßt sich am besten durch eine Folge von stöchiometrischen Gleichgewichten beschreiben. Es wird angegeben, wie aus den Meßwerten ein Affinitätsprofil erstellt werden kann, aus dem die Art der Wechselwirkung hervorgeht. [Protein Interactions with small Molecules. Accounts Chem. Res. 7, 162–168 (1974); 37 Zitate]

[Rd 721 –L]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

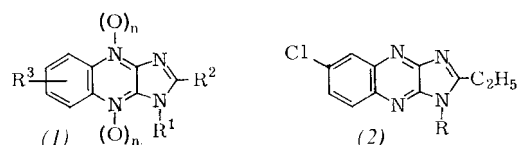
Acetonylacetat („Acetoxyaceton“) (2) wird durch katalytische Oxidation von Allylacetat (1) zwischen 0 und 250°C und bevorzugt unter Drucken von 1 bis 5 bar hergestellt. Als



Katalysator wird ein Redoxsystem von Palladium- und Kupfer(II)-salz beansprucht. [DOS 2220666; Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt]

[PR 209 –G]

Imidazo[4,5-b]chinoxaline der allgemeinen Formel (1) sowie auch deren Salze mit Alkalien und Mineralsäuren sind neue.

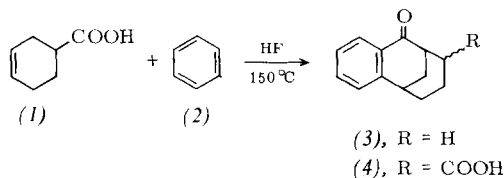


$\text{R}^1 = \text{H}$, Alkyl, Alkoxy-carbonylmethyl, Carboxymethyl, Benzyl, Acyl u. a.;
 $\text{R}^3 = \text{Alkyl} (< \text{C}_5)$ oder Cyclopropyl; $\text{R}^2 = \text{H}$, Halogen; $n = 0, 1$

auch systemisch wirkende Fungizide gegen Mehltäupilze. Besonders wirksam sind die Verbindungen (2). [DOS 2339012; E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del. (USA)]

[PR 204 –S]

Das tricyclische Keton (3) und dessen Carbonsäure (4) (als *cis/trans*-Gemisch) erhält man durch Reaktion von 3-Cyclohexencarbonsäure (1) oder 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid mit Benzol in Fluorwasserstoff. [DOS 2223127; Bayer AG, Leverkusen]

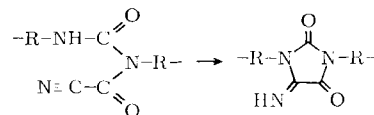
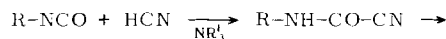
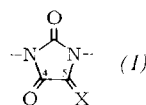


xencarbonsäure (1) oder 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid mit Benzol in Fluorwasserstoff. [DOS 2223127; Bayer AG, Leverkusen]

[PR 211 -K]

Neue heterocyclische Polymere enthalten sich wiederholende Einheiten aus disubstituierten 1,3-Imidazolidin-1,3-diyl-Ringen der Formel (1). X ist NH, NR oder O und kann an C-4 oder C-5 stehen. Die Polymeren werden durch Umsetzung von Diisocyanaten mit Cyanwasserstoff hergestellt. Als Kata-

lyikator werden tertiäre Stickstoffbasen eingesetzt. Aromatische Diisocyanate wie Toluoldiisocyanat sind reaktionsfreudiger als aliphatische. Es eignen sich stark polare, aprotische Lösungsmittel wie DMSO, HMPT, Dimethylacetamid etc.



Die Reaktion verläuft bei 6–10°C in drei Stufen. Die isolierten Polymerpulver können zu unlöslichen, geschmeidigen Folien verpreßt werden. [DOS 2113488; Esso Research and Engineering Co., Linden, N. J. (USA)]

[PR 196 -W]

NEUE BÜCHER

Nonaqueous Electrolytes Handbook. Vol. 1. Von G. J. Janz und R. P. T. Tomkins. Academic Press, New York-London 1972. 1. Aufl., XII, 1108 S., geb. \$ 55.—

Die zunehmende praktische Bedeutung der Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, z. B. für die Elektrosynthese anorganischer und organischer Verbindungen oder für Titrationsen, macht ein neuzeitliches Tabellenwerk wie das vorliegende sehr willkommen. In neun Abschnitten wird man über I. physikalische Eigenschaften von reinen nichtwässrigen Lösungsmitteln, II. Lösungsmittelreinigung, III. elektrische Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen in diesen Lösungsmitteln sowie IV. ihre Diffusionseigenschaften, V. Dichten, VI. Viskositäten und VII. Überführungszahlen informiert. Ein weiterer Band mit EMK-Werten, Dampfdrucken, kryoskopischen Daten, Lösungswärmen sowie polarographischen Daten und Angaben über elektrische Doppelschichten ist in Vorbereitung.

Abschnitt I enthält Angaben über Schmelz- und Siedepunkt, Dielektrizitätskonstante, Viskosität, Dichte und spezifische Leitfähigkeit von ca. 175 meist organischen, aber auch wichtigen anorganischen Lösungsmitteln (unter ihnen „wasserähnliche“ Lösungsmittel wie DMF, DMSO, Halogene und Interhalogenverbindungen, Halogenwasserstoffe, Ammoniak usw.). Auch 42 binäre Lösungsmittelmischungen, darunter solche mit Wasser, sind tabelliert. Die im Vorwort und auch anderswo versprochene Vollständigkeit der Literatur, wenigstens der letzten 40 Jahre, ist zumindest bei Lösungsmitteln, mit denen der Referent selbst vertraut ist, nicht erreicht; so fehlen z. B. bei der Viskosität des flüssigen Ammoniaks die wichtigen Daten von L. T. Carmichael und B. H. Sage (Ind. Eng. Chem. 44, 2728 (1952)).

Der größte Teil des Buches (ca. 750 Seiten) ist der Tabellierung von Leitfähigkeitsdaten im Abschnitt III gewidmet. Tabelliert werden bei der Anordnung nach gelösten Elektrolyten das Lösungsmittel, die Äquivalentleitfähigkeit, der dazugehörige Konzentrations- und Temperaturwert, die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung und die Literaturangabe, bei der Anordnung nach Lösungsmitteln nur der gelöste Stoff und die Literaturangabe. Etwa 650 Elektrolytlösungen von Alkalimetall- einschl. Ammoniumsalzen, aber auch Aminen,

quaternären Ammoniumverbindungen und Salzen von Metallen höherer sowie Nebengruppen werden präsentiert, z. T. auch Lösungen in gemischten Lösungsmitteln. Nach den Angaben der Autoren wird die umfassende Information des berühmten „Walden“ (Das Leitvermögen der Lösungen, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1924) dabei nicht angestrebt.

Warum es den Abschnitt VIII A gibt, wurde dem Referenten nicht klar; denn obwohl die Daten von DMSO und wasserfreier Schwefelsäure schon in den Abschnitten I–VII behandelt werden, erscheinen sie hier noch einmal (z. T. ausführlicher). Man kann diese sowie die weiteren Literaturangaben über Lösungsmittelreinigung, elektrische Leitfähigkeit, Diffusion, Dichte, Viskosität und Überführungszahlen, die in der Mehrzahl relativ neuen Datums sind, als neuzeitliche Ergänzung zu den Abschnitten I–VII verstehen. Dem Abschnitt VIII B, in dem allgemeine Hinweise auf größere Literaturwerke gegeben werden, würde es nicht schaden, wenn er auch die einschlägigen deutschen Werke enthielte (z. B. Chemie in nichtwässrigen ionisierenden Lösungsmitteln, Vieweg-Verlag, Braunschweig, ab 1960 mit besonderer Betonung der Elektrochemie). Abschnitt IX schließlich enthält ein Lösungsmittelverzeichnis sowie ein Verzeichnis gelöster Stoffe und verbessert damit die Benutzbarkeit dieses – es sei noch einmal gesagt – insgesamt willkommenen Bandes erheblich.

Jochen Jander [NB 214]

Lehrbuch der Pharmakognosie. Auf phytochemischer Grundlage. Von E. Steinegger und R. Hänsel. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1972. 3. Aufl., XII, 557 S., 5 Abb., geb. DM 78.—

Es handelt sich auch bei der 3. Auflage um ein Lehrbuch der theoretischen Pharmakognosie, d. h. von der traditionellen praktischen Drogenerkennung ist nahezu nichts enthalten – keine mikroskopische Morphologie, keine Schnitte, keine Pflanzenhaare usw. Auf die Botanik und auf Drogen-Unterscheidungsmerkmale wird nur hier und da eingegangen, aber auch von dem, was die neue Prüfungsordnung für Apotheker in der Bundesrepublik Deutschland mit „Pharmazeutischer Biologie“ dem Rezensenten zu meinen scheint, ist abgesehen