

auf den ersten Blick um so verwirrender, als in der Stammverbindung, dem Cyclononatetraenyl-Anion, bekanntlich beim Erwärmen auf Raumtemperatur der umgekehrte Prozeß abläuft, d. h. die *trans*→*cis*-Isomerisierung^[4]. Bei näherer Betrachtung läßt sich die Isomerisierung von (1) zu (2) erklären. Anders als die Stammverbindung hat (1) unter zwei *peri*-H-H-Wechselwirkungen an der Verknüpfungsstelle der Ringe zu leiden; die Wechselwirkungen sollten für ein Molekül dieser Größe^[5] recht beträchtlich sein und vielleicht sogar die Aufrechterhaltung der Planarität unmöglich machen. Offensichtlich kann sich das Molekül von den sterischen Zwängen aufgrund der *peri*-Wechselwirkung auf zwei Wegen befreien: 1. es kann sich verzerrten und dadurch die H-H-Abstoßung in beiden Fällen teilweise aufheben, oder 2. es kann an einer Doppelbindung, die eines der *peri*-H-Atome trägt, *cis*→*trans*-Isomerisieren und dadurch die H-H-Abstoßung in einem Fall vollständig aufheben, während sie im anderen Fall nicht verändert wird. Wie durchaus zu erwarten, bevorzugt das

Molekül die zweite Alternative, da es nur so seine Planarität und damit seine Aromatizität beibehalten kann.

Eingegangen am 15. Juli 1974 [Z 78]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 52760-64-2 (2): 52760-65-3

[1] A. G. Anastassiou u. R. C. Griffith, J. Amer. Chem. Soc. 96, 611 (1974).

[2] 100 MHz-Spektrum in NH_3 bei -25°C ; interner Standard: Trimethylamin. $\tau = 1.85$ (m, 1 Benzol-H), 2.01 (m, 1 Benzol-H), 2.18 (dd, H^{10} , $J_{10,9} = 5.0\text{ Hz}$, $J_{10,11} = 16.0\text{ Hz}$), 2.7–3.1 (m, H^5 , H^9 , 2 Benzol-H); 3.12 (dd, H^8 , $J_{8,7} = 11.5\text{ Hz}$, $J_{8,9} = 8.5\text{ Hz}$), 3.56 (dd, H^9 , $J_{9,8} = 8.5\text{ Hz}$, $J_{9,10} = 5.0\text{ Hz}$), 3.75 (dd, H^7 , $J_{7,6} = 9.0\text{ Hz}$, $J_{7,8} = 11.5\text{ Hz}$), 12.35 (d, H^{11} , $J_{11,10} = 16.0\text{ Hz}$).

[3] Diese Kopplungskonstanten wurden dem 220 MHz-Spektrum entnommen. Wir danken Prof. S. W. Staley für diese Information.

[4] G. Boche, D. Martens u. W. Danzer, Angew. Chem. 81, 1003 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 984 (1969).

[5] Zwischen vicinalen Protonen eines planaren neungliedrigen Ringes wird eine signifikante Wechselwirkung erwartet; H. E. Simmons u. J. K. Williams, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3222 (1964).

RUNDSCHEAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

aufgefaßt werden, die in Gegenwart von Basen (B-) z. B. zum Bicyclus (3) führt. [Carbanion Additions and Cyclisations Involving Anionic σ Complexes. Meta Bridging Reactions of Aromatics. Accounts Chem. Res. 7, 181–188 (1974); 63 Zitate]

[Rd 728 – L]

Den biochemischen Eigenschaften der Mikrotubuli ist ein Aufsatz von J. Bryan gewidmet. Diese Zellorganellen der Eukaryonten, deren gemeinsam mit den Mikrofilamenten ausgeübte Funktion Bewegung im weitesten Sinne ist, enthalten Tubulin, ein globuläres Protein. Dieses setzt sich aus zwei chemisch verschiedenen Protomeren, dem α - und dem β -Tubulin, zusammen. Beide Protomere sind während der Evolution in ihrer chemischen Zusammensetzung und infolgedessen auch in ihren physikalischen Eigenschaften bemerkenswert konservativ geblieben. Das dürfte eine Folge sterischer Notwendigkeiten sein. Aus dem $\alpha\beta$ -Heterodimeren läßt sich eine Struktur höherer Ordnung aufbauen, die als Modell der Mikrotubuli dienen kann. [Biochemical Properties of Microtubules. Fed. Proc. 33, 152–157 (1974); 77 Zitate]

[Rd 733 – R]

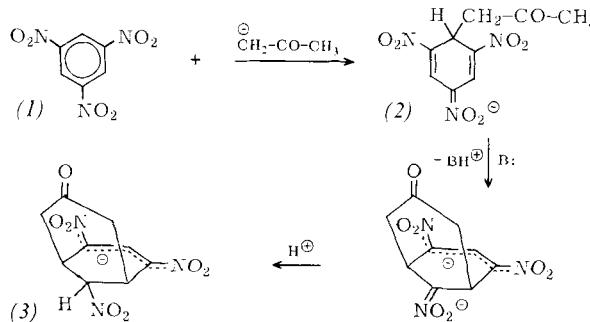
Mit anionischen σ -Komplexen (2) befaßt sich M. J. Strauss. Die Komplexe bilden sich durch Addition von Carbanionen an Elektronenmangel-Arene (1); es sind auch Mehrfach-Additionen beobachtet worden. Als intramolekulares Analogon dieser Reaktion kann die Cyclisierung unter *m*-Überbrückung

Über die Aggregation von Molekülen mit Alkylketten in Lösung berichtet G. W. Brady. Röntgen-Streuungsmessungen an 1-Jodalkanen ergaben, daß in Dekalin als Lösungsmittel sphärische Aggregate gebildet werden. Dies ist in Lösungsmitteln mit Alkylketten nicht der Fall. Speziell untersucht wurde die Aggregation in Dekalin-Lösungen, die Mischungen von Molekülen mit der Kettenlänge C_m und C_n enthielten, wobei $m+n=22$. Die Moleküle ordnen sich zu sphärischen Gebilden, bei denen die Jodatome nach außen und die Alkylketten nach innen weisen. Auch bei den beigemischten Molekülen mit kürzeren Ketten nehmen die Jodatome Positionen an der Peripherie ein. [On the Aggregation of Dissolved Alkane Chain Molecules. Accounts Chem. Res. 7, 174–180 (1974); 17 Zitate]

[Rd 727 – L]

Patente

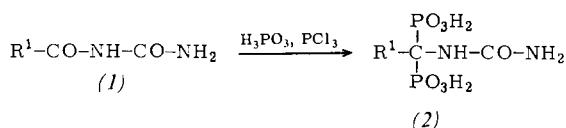
Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)



δ -Ketocarbonsäureester erhält man in guter Ausbeute aus einem α,β -ungesättigten Carbonsäureester, wie Acrylsäurealkylester, und einem Keton, welches zumindest ein α -ständiges Wasserstoffatom enthält, z. B. Aceton oder Cyclohexanon, wenn man die Addition durch ein primäres Amín oder durch eine Schiffsche Base katalysiert und dem Reaktionsgemisch zugleich eine kleine Menge einer sauren Verbindung, z. B. Benzoësäure, zusetzt. [DOS 2355859: Stamicarbon B. V., Geleen (Niederlande)]

[PR 229 – D]

1-Ureido-alkan-1,1-diphosphonsäuren (2) sind gute Komplexbildner für mehrwertige Metall-Ionen und können in Wasch- und Reinigungsmitteln als Builder an Stelle der Polyphosphate verwendet werden. Die Phosphonsäuren (2) lassen sich aus



$\text{R}^1 = \text{H}$ oder niedriger Alkylrest

Acylharnstoffen (1) durch Erwärmen mit einem Gemisch von phosphoriger Säure und Phosphortrichlorid erhalten. [DOS 2254095; Joh. A. Benckiser GmbH, Ludwigshafen]

[PR 227 -D]

Anorganisch-organische Kunststoffe hoher Festigkeit, Elastizität, Wärmeformbeständigkeit und Schwerentflammbarkeit lassen sich durch Mischen einer wäßrigen, vorzugsweise 32- bis 54proz. Silicatlösung mit organischen Präpolymeren erhalten, die mindestens noch eine ionische Gruppe aufweisen. Bevorzugte organische Präpolymer-Ionomere sind ionisch modifizierte Isocyanate, die infolge des durch die NCO-Wasser-Reaktion entstandenen Kohlendioxids zugleich als Härter für die Silicatkomponeute fungieren. Es bilden sich makroskopisch homogene Kunststoffe, die aus einem als kolloides Xerosol vorliegenden Ionomer-Polykieselsäuregel-Verbundmaterial bestehen. Das Verfahren läßt sich zur Herstellung von Überzügen, Verklebungen und Fugendichtungen, insbesondere jedoch bei gleichzeitigem Einsatz von Treibmitteln zur Herstellung von Schaumstoffen verwenden. [DOS 2227147; Bayer AG, Leverkusen]

[PR 225 -D]

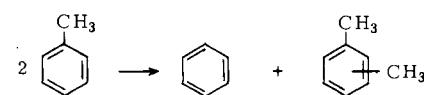
NEUE BÜCHER

Chromatography of Environmental Hazards. Vol. 1. Carcinogens, Mutagens, and Teratogens. Von L. Fishbein. Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York 1972. 1. Aufl., VII, 490 S., 210 Tab., geb. \$ 42.25.

Der vorliegende erste Band einer geplanten dreibändigen Serie über den analytischen Nachweis von toxischen Substanzen in der Umwelt des Menschen konzentriert sich auf die Gruppe von chemischen Stoffen, die Krebs, Erbänderungen und Mißbildungen erzeugen. Sie umfassen alkylierende Agentien (N-nitrosamine, Aziridine, Epoxide, Aldehyde, Lactone, Phosphorsäureester und Pyrrolizidin-Alkaloide), Pestizide (ohne DDT!), Pharmaka, Additive und Verunreinigungen von Lebensmitteln und mehrere andere Toxine wie Hydrazine, Naphthylamine, Urethane und Peroxide. Die analytischen Nachweis-Methoden beschränken sich auf Papier-, Dünnschicht- und Gas-Chromatographie zur Trennung und entsprechende Methoden zur Identifizierung. Das Material ist sehr übersichtlich und mit der nötigen Ausführlichkeit dargestellt, so daß in den meisten Fällen ein Nachlesen der Originalliteratur, die teilweise bis 1971 erfaßt wird, nicht nötig erscheint. (Leider sind Literaturzitate nur im Text und nicht in den vielen Tabellen angegeben.)

Etwas problematisch erscheint die Klassifizierung einzelner Stoffe als Carcinogene, Mutagene und/oder Teratogene. Dies geschieht ohne Angabe von Kriterien für die Einstufung in Form von Tabellen, mit allerdings reichlichen Literaturverweisen. Eine klare Definition solcher Kriterien wäre gerade für den Chemiker notwendig; auf die Problematik vom Mutagenitätstest an Mikroorganismen z. B. wäre zu verweisen gewesen. So wird denn Formaldehyd als Carcinogen eingestuft, was wohl kaum ein Experte der chemischen Carcinogenese

Benzol kann in guten Ausbeuten neben Xylool durch katalytische Disproportionierung von Toluol im Wasserstoffstrom bei 300–430 °C, 20–70 bar und Verweilzeiten von <20 s erhalten werden. Der Katalysator besteht aus einem Metall der

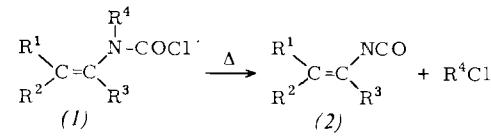


8. Nebengruppe (Co, Ni) und einem aus Mordenit hergestellten sauren Aluminosilicat. [DOS 2345395; Texaco Development Corp., New York (USA)]

[PR 221 -G]

1-Alkenylisocyanate (2), z. B. Vinylisocyanat [(2), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$], lassen sich in guter Ausbeute durch thermische Spaltung der Carbamidsäurechloride (1), vorzugsweise bei 30–150 °C und in Gegenwart von Metallverbindungen wie Zinkchlorid oder Zinkcyanid, herstellen. Die Verbindungen (1) sind aus Schiffschen Basen und Phosgen zugänglich. [DOS 2247724; BASF AG, Ludwigshafen]

[PR 226 -D]



$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}$, Alkyl, Aryl; $\text{R}^4 = \text{Cycloalkyl, Aryl oder } \text{CHR}^5\text{R}^6$; $\text{R}^5, \text{R}^6 = \text{Alkyl, Aryl oder } \text{R}^5 = \text{Aryl, R}^6 = \text{H}$

gen (1) sind aus Schiffschen Basen und Phosgen zugänglich. [DOS 2247724; BASF AG, Ludwigshafen]

[PR 226 -D]

unterschreiben wird. Das Cytostatikum Endoxan dagegen, obwohl eindeutig carcinogen, fungiert nur als Mutagen und Teratogen. Nicht konsequent erscheint es auch, die wichtige Klasse der carcinogenen polycyclischen Kohlenwasserstoffe vom Typ des 3,4-Benzpyrens nicht in diesem Band zu behandeln; sie wurden für Band 2 aufgehoben.

Trotz dieser kleinen Schönheitsfehler ist das Erscheinen dieses Buches zu begrüßen, denn es macht den Chemiker mit toxischen Umweltstoffen vertraut; Biologen und Medizinern gibt es Vorschriften und Anleitung zur Bestimmung solcher Stoffe. Dem Werk ist daher weite Verbreitung zu wünschen.

Rudolf Preußmann [NB 223]

Bindung, Struktur und Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie. Von Ivan Ernest. Springer-Verlag, Wien-New York 1972. 1. Aufl., X, 389 S., 6 Abb., geb. DM 98.—.

Das vorliegende Werk ist ein Versuch, das immer größer werdende Gebiet der theoretischen organischen Chemie zusammenzufassen. Wegen der geringen Seitenzahl sind einige Aspekte weniger ausführlich erörtert worden. In jedem Kapitel werden jedoch zahlreiche Hinweise auf Originalveröffentlichungen, Übersichtsartikel und Monographien angegeben. Das Buch enthält eine knappe Einführung in die Grundbegriffe der Molekül-Orbital-Theorie, der Bindungsarten und der Stereochemie sowie eine Diskussion über Charakteristik und Klassifikation organischer Reaktionen. Gängige Untersuchungsmethoden werden angeführt. Den Kern des Buches bildet die Behandlung polarer, radikalischer und orbitalsymmetrie-gesteuerter Reaktionen, wobei die beiden erstgenannten