

men auf Raumtemperatur Phthalsäure, Benzoesäure, Phenol, Wasser oder Methanol an, so entstehen in guten Ausbeuten die Addukte (8a) bis (8e)<sup>[8]</sup>. Im ersten Reaktionsschritt wird wahrscheinlich ein Proton unter Bildung des Homo-cyclopropenyl-Kations (5)<sup>[9]</sup> addiert. Aufnahme der Anionen führt dann zu den Addukten (8). Die Acidität von Anilin reicht für die Protonierung von (1) nicht mehr aus. Die nicht katalysierte Addition von Methanol zeigt jedoch, daß Tri-tert.-butylcyclobutadien (1) als ein stark basischer Kohlenwasserstoff zu betrachten ist, in seiner Basizität vergleichbar mit einem Alkoholat-Ion.

Eingegangen am 7. Juli 1975 [Z 285]

### CAS-Registry-Nummern:

(1): 51067-53-9 / (3): 51567-04-5 / (6) (X=Cl, R=Dinitrobenzoyl): 56391-10-7 / (7): 56391-11-8 / (8a): 56391-12-9 / (8b): 56391-13-0 / (8c): 56391-14-1 / (8d): 56391-15-2 / (8e): 51067-58-4.

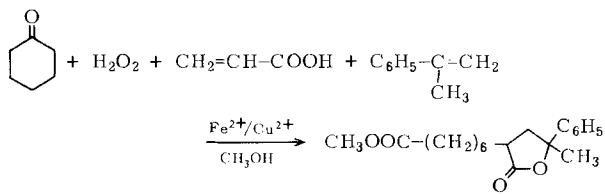
- [1] Kleine Ringe, 17. Mitteilung. – 16. Mitteilung: [6].
  - [2] G. Maier u. A. Alzérreca, Angew. Chem. 85, 1056 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 1015 (1973).
  - [3] S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda u. H. Ona, J. Am. Chem. Soc. 95, 8481 (1973).
  - [4] G. Maier, Angew. Chem. 86, 491 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 425 (1974).
  - [5] J. Sauer, Angew. Chem. 79, 76 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 16 (1967).
  - [6] G. Maier, W. Mayer, C. Haacke u. R. Askani, Angew. Chem. 85, 1057 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 1016 (1973).
  - [7] Ähnliche Verschiebungen von C-3 in (7) (87.45 ppm) und (8d) (82.80 ppm). Herrn Dr. S. Berger sind wir für seine Hilfe bei den NMR-Messungen zu Dank verpflichtet.
  - [8] Die Strukturen der Verbindungen (8a)–(8e) ( $X = C_6H_4(CO_2)_2$ ,  $C_6H_5CO_2$ ,  $C_6H_5O$ , HO,  $H_3CO$ ) sind durch NMR-, IR-, UV- und MS-Spektren abgesichert. (8a)–(8c) hydrolysieren leicht zu (8d) ( $F_p = 44.5^\circ C$ ).
  - [9] G. A. Olah, J. S. Staryl u. G. Liang, J. Am. Chem. Soc. 96, 6233 (1974); C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay u. J. B. Koster, J. Organometal. Chem. 78, 69 (1974).

## RUNDSCHAU

## Reviews

## Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

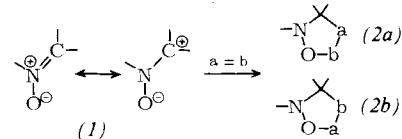
**Die Addition von Radikalen an Olefine in Gegenwart von Redoxsystemen** ist das Thema einer Zusammenfassung von *F. Minisci*. Die Redoxsysteme, die sich z. B. in Gegenwart von Fe- oder Cu-Salzen bilden, können a) den Fortpflanzungsschritt konventioneller Kettenreaktionen beeinflussen oder b) neuartige Additionen ermöglichen. Ein Beispiel für a) ist die Entstehung des Monoadduktes  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CN}$  aus  $\text{CCl}_4$  und Acrylnitril beim Arbeiten im Stahlautoklaven ( $\text{FeCl}_2$ -Bildung!), ein Beispiel für b) die folgende Reaktion:



[Free-Radical Additions to Olefins in the Presence of Redox Systems. Acc. Chem. Res. 8, 165–171 (1975); 40 Zitate] [Rd 803-1]

**1,3-Dipolare Cycloadditionen von Nitronen (Azomethinoxiden)** (1) behandeln zusammenfassend *D. St. C. Black, R. F. Crozier und V. C. Davis* (1), einfache Derivate von Carbonylverbindungen, verhalten sich bei thermischen Cycloadditionen als 1,3-Dipole, wobei sie mit den Mehrfachbindungen der Dipolophilien  $a = b$  (CC-, CS-, CP-, CN-, NS-, NP-Bindungen) zu fünfgliedrigen Heterocyclen (2a) und/oder (2b) reagieren. Die durch Erhitzen der beiden Komponenten in inerten Lösungsmitteln erhaltenen Cycloaddukte sind nicht immer stabil und geben z. T. interessante weitere Umwandlungsreaktionen. Die Sequenz Nitron (meist Aldonitron)  $\rightarrow$  Cycloaddukt

und dessen Spaltung liefert häufig eine neue Carbonylverbindung. Besprochen wird die Addition von (1) an Alkine, Dehydrobenzol, Alkene, Allene, Ketene, Nitrile, Isocyanate, Isothiocyanate, Carbodiimide, Azetidinium- und Aziridinium-



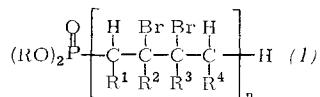
salze, an CS-Bindungen ( $\text{CS}_2$ , Isothiocyanate), an CP-Bindungen (Phosphorane), an *N*-Sulfinylverbindungen und Imino-phosphorane. Mehrere präparative Beispiele sind angeführt. [1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions of Nitrones. *Synthesis* 1975, 205–221; 135 Zitate]

[Rd 793 -M]

## Patente

## Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

**Zur Flammenschutzausrüstung** von thermoplastischen Kunststoffen geeignete bromhaltige telomere Phosphonsäureester (1) erhält man aus den durch radikalische Telomerisation von 1,3-Dienen und Dialkylphosphiten hergestellten ungesättigten



R = (Alkyl (C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>); R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = H, Halogen, Alkyl (C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>); n = ganze Zahl von 2–30

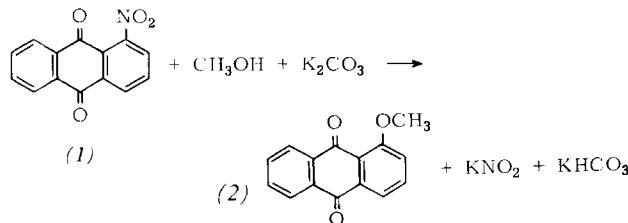
tigten telomeren Phosphonsäureestern durch Bromierung. [DOS 2329924; Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt/M] [PR 280 -D]

**Die radikalische und ionische Polymerisation von Äthylen** gelingt gleichzeitig bei 220 bis 270°C und Drücken über 1000 bar, wenn man als Katalysator die Kombination aus Titantrichlorid, einem Titanalkoholat und einer Alkylaluminiumverbindung wie Diäthylaluminiumchlorid verwendet sowie gegebenenfalls ein Komplexierungsmittel wie Siliconöl einsetzt. [DOS 2350782; Ethylene-Plastique S. A., Courbevoie (Frankreich)] [PR 289 -W]

**Schlagfest modifizierte Polyamide vom Nylon-6- oder -6,6-Typ** erhält man durch Eindispersieren eines Umsetzungsproduktes aus einem Carboxy-Gruppen aufweisenden Elastomeren und einem Diepoxid bei 230 bis 290°C. Durch chemische Reaktionen kuppelt die Elastomerphase an die Polyamid-Harzphase an. Die Elastomeren sollen 1.5 bis 4 Carboxy-Gruppen pro Molekül besitzen; verwendet wurden Copolymerisate aus Acrylsäure mit Butadien, Chloropren, Acrylaten, Acrylnitril oder Methacrylnitril. Geeignete Diepoxide sind Diglycidyläther des Butandiols, des Resorcins und des Bisphenols A. Die modifizierten Polyamide werden zur Herstellung von Auto-

mobilteilen wie Kotflügeln und Motorhauben verwendet. [DOS 2356899; Ford-Werke AG, Köln] [PR 282 -W]

**Anthrachinon- $\alpha$ -methyläther** werden durch Umsetzung von  $\alpha$ -Nitro-anthrachinonen mit überschüssigem Methanol in Gegenwart von mindestens stöchiometrischen Mengen wasserfreiem Kaliumcarbonat in hohen Raumzeitausbeuten und hoher Reinheit erhalten. Beispielsweise entsteht aus 1-Nitro-anthrachinon (1) (120°C, 6 bar, 5 h) 1-Methoxy-anthrachinon (2).



Analog werden auch 1,5-Dinitro-anthrachinon und 1,8-Dinitro-anthrachinon zu Dimethoxy-anthrachinonen umgesetzt. Die Ausbeuten sind praktisch quantitativ. Die  $\alpha$ -Methyläther des Anthrachinons sind wertvolle Farbstoffzwischenprodukte. [DOS 2314696; Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen] [PR 285 -G]

## NEUE BÜCHER

**Mathematik für Chemiker.** Von H. G. Zachmann. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1974. 2. Aufl., XVIII, 664 S., geb. DM 64.—.

Die zweite, erweiterte und verbesserte Auflage dieses bemerkenswerten Buches liegt jetzt vor. Schon die Tatsache, daß die Neuauflage bereits nach zwei Jahren erforderlich wurde, zeigt, daß dieses Werk einen großen Interessentenkreis gefunden hat.

In der Besprechung der ersten Auflage<sup>[1]</sup> ist darauf hingewiesen worden, daß der Text inhaltlich häufig über das hinausgeht, was von überwiegend präparativ oder analytisch interessierten Chemikern während des normalen Studienganges verlangt werden soll und daß einige sehr elementare mathematische Gesetzmäßigkeiten nur am Rande Erwähnung finden. Diese Stoffauswahl ist jedoch keineswegs negativ zu bewerten, da es eine hinreichende Anzahl von inhaltlich auf sehr viel einfacheren Fragestellungen konzentrierten Mathematikbüchern für Chemiker gibt.

Auf die Wiederholung der Inhaltsübersicht kann verzichtet werden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß im Abschnitt über Vektorrechnung neue Kapitel über den n-dimensionalen Vektorraum und über den reziproken Raum eingefügt worden sind. Außerdem sind die Abschnitte über Lösungsverfahren von Differentialgleichungen und über Gruppentheorie wesentlich erweitert worden, so daß sich das Buch in der jetzt vorliegenden Form erheblich von der ersten Auflage unterscheidet und die Anschaffung des wiederum vorzüglich ausgestatteten Werkes durch Instituts- und Seminarbibliotheken zu empfehlen ist.

Obwohl sich der Autor intensiv um die Beseitigung von Druckfehlern bemüht hat, ist – wie üblich – ein unvermeidlicher Restbestand von Fehlern, die in der mit Sicherheit bald fällig werdenden nächsten Auflage korrigiert werden sollen, übriggeblieben.

Hierzu einige Hinweise: Auf der linken Seite der Gl. (2) auf S. 132 sollte das Quadrat des Betrages des Vektors wohl in der Form  $|a|^2$  geschrieben werden.

[1] Vgl. Angew. Chem. 85, 835 (1973).

In Tabelle 1 auf S. 220 ist der Definitionsbereich in einigen Fällen (vgl. z. B. die ersten Ableitungen für  $\operatorname{tg} x$ ,  $\operatorname{ctg} x$ ,  $\operatorname{arcsin} x$  und  $\operatorname{arccos} x$ ) nicht mit den notwendigen zusätzlichen Einschränkungen versehen, d. h. die Polstellen sind nicht ausgeschlossen.

Auf S. 290 muß es in der 1. Zeile „ $n-2$  und  $m=3$ “ heißen.

Die letzte Zeile der Wronski-Determinante (Gl. (109)) auf S. 475 ist falsch. Entsprechend muß im Text (vorletzte Zeile von Satz I) statt  $y^{(n)} y^{(n-1)}$  stehen.

Dem Zachmannschen Buch ist auch weiterhin eine dem Wert dieses Werkes entsprechende Verbreitung in Forschung und Lehre zu wünschen.

Vielleicht kann das Buch zu einem gegebenen Zeitpunkt in Form einer preiswerten Taschenbuchausgabe auch einem größeren Kreis von Studenten zugänglich gemacht werden.

Theodor Ackermann [NB 266]

**Römpps Chemie-Lexikon.** Von O.-A. Neumüller. Franckh'sche Verlagsbuchhandlung, W. Keller & Co., Stuttgart 1974. 7. Auflage. Band 4, M-Pk, 689 S. + 14 S. Anhang, 207 Abb., geb. DM 160.—.

Der Ende 1974 erschienene Band 4, der mit  $\mu$  beginnt und mit  $\operatorname{pK}$ -Wert endet, enthält rund 100 Seiten mehr als der vergleichbare Teil der sechsten Auflage. Bedingt wird diese Umfangserweiterung durch Aufnahme neuer Stichwörter z. B. aus dem Bereich der Medizin (Parkinsonismus, Parodontose, Magensaft etc.), von Begriffen wie Nuclear Science Abstracts, Partialstrukturen, neuen Forschungsbereichen wie Mondgestein aus der Lunarchemie. Außerdem wurden schon bestehende Stichwörter textlich z. T. erheblich erweitert ( $\operatorname{pK}$ -Wert um 400 %, Nucleinsäuren um 100 %) oder durch Abbildungen ergänzt (Offsetdruck). Die im „alten Römpf“ publizierten Präparate wurden kritisch überprüft. Viele wurden wegen Einstellung der Produktion weggelassen, neue wurden eingefügt (z. B. Parko KS 12, Parleam, Monflor). Vernünftigerweise wurde bei den Produkten auf die Preisangabe verzichtet, da diese ohnehin nur vorübergehende Gültigkeit besitzt. In einem Lexikon erwartet man nicht nur die neuesten Stichwörter, sondern auch nicht mehr gebräuchliche, aber in der älteren Literatur