

- [2] M. Schneider u. G. Mössinger, Tetrahedron Lett. 1974, 3081.
[3] R. J. Crawford u. M. Ohno, Can. J. Chem. 52, 3134 (1974).
[4] M. Schneider u. J. Reboll, J. C. S. Chem. Commun. 1975, 283.
[5] W. v. E. Doering u. G. H. Beasley, Tetrahedron 29, 2231 (1973); W. R. Roth, G. Ruf u. P. W. Ford, Chem. Ber. 107, 48 (1974).
[6] Andere Darstellungsweise: J. M. Brown, B. T. Golding u. J. J. Stofko, J. C. S. Chem. Commun. 1973, 319.

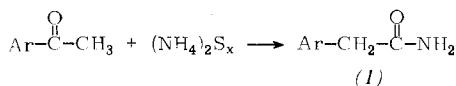
- [7] M. Simonetta, G. Farini u. P. Gramaccioni, J. Am. Chem. Soc. 90, 1280 (1968).
[8] Übersicht: H. M. Frey u. R. Walsh, Chem. Rev. 69, 103 (1969); T. J. Katz, J. J. Cheung u. N. Acton, J. Am. Chem. Soc. 92, 6641 (1970); K. Hojo, R. T. Seidner u. S. Masamune, ibid. 92, 6643 (1970); M. S. Baird u. C. B. Reese, Chem. Commun. 1970, 1519; W. Grimme u. K. Seel, Angew. Chem. 85, 514 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 507 (1973).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

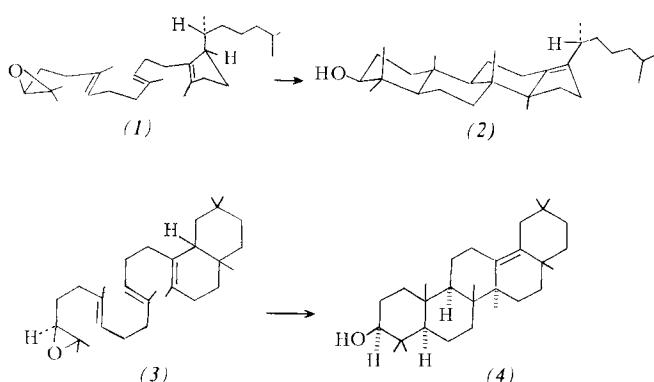
Die Willgerodt-Reaktion behandelt in einer Übersicht E. V. Brown. Die ursprüngliche Bedeutung – die Umwandlung von Arylmethylketonen durch Erhitzen mit gelbem Ammoniumsulfid durch einen Reduktion-Oxidation-Prozeß in ein Amid



(1) der gleichen C-Zahl – wurde bald auf andere Ausgangsstoffe übertragen (aliphatische Ketone, Aldehyde, ungesättigte und gesättigte Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Amine, Thiole). Die Modifikation nach Kindler (Schwefel und Ammoniak oder wasserfreie prim. oder sek. Amine) ergibt Thioamide, die fast quantitativ zu den Säuren hydrolysiert sind. Ferner gelingt die Hydrolyse der Thioamide zu den Amiden und die Reduktion zu den Aminen. Die Verwendung hochsiedender Amine macht Druckgefäß entbehrlich. Die Kindler-Willgerodt-Reaktion ließ sich von Arylmethylketonen auf Aldehyde, Kohlenwasserstoffe, Amine, Imine usw. übertragen. Auch heterocyclische Ketone, Aldehyde, Kohlenwasserstoffe und Alkohole sind der Willgerodt-Reaktion zugänglich. [The Willgerodt Reaction. Synthesis 1975, 358–375; 172 Zitate]

[Rd 795 -M]

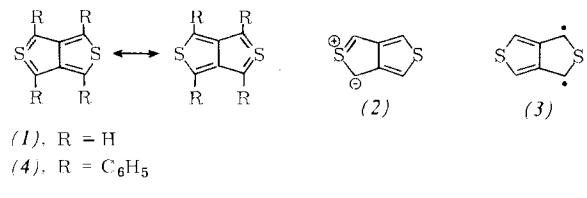
Die Totalsynthese von tetra- und pentacyclischen Triterpenoiden auf biogenese-ähnlichen Wegen bespricht E. E. van Tamelen. Ziel dieser Arbeiten ist es, das sanfte Vorgehen der Natur im organisch-chemischen Laboratorium nachzuahmen (aber ohne Enzyme!). Beispiele sind die einstufigen Cyclisierungen der Epoxide (1) und (3) mit Lewis-Säuren zu Isoeuphenol



(2) bzw. DL- δ -Amyrin (4). [Bioorganic Chemistry: Total Synthesis of Tetra- and Pentacyclic Triterpenoids. Acc. Chem. Res. 8, 152–158 (1975); 24 Zitate]

[Rd 801 -L]

Nichtklassische kondensierte Thiophene, d. h. Verbindungen, wie (1), deren ungeladene Singulett-Struktur sich nur mit vierwertigem Schwefel formulieren läßt, beschreiben zusammenfassend N. P. Cava und M. V. Lakshminathan. (1) wäre ein gutes Beispiel für eine Beteiligung von d-Orbitalen des Schwefels; andernfalls müßte es als Ylid (2) oder Diradikal (3) vorliegen. Als erstes nichtklassisches kondensiertes Thiophen wurde Tetraphenylthieno[3,4-*c*]thiophen (4) isoliert. Es



ist unpolar und hat einen Singulett-Grundzustand. Beide Molekülhälften sind gleich. Völlige Einigkeit über die Elektronenstruktur von (4) herrscht noch nicht. [Nonclassical Condensed Thiophenes. Accounts Chem. Res. 8, 139–144 (1975); 24 Zitate]

[Rd 799 -L]

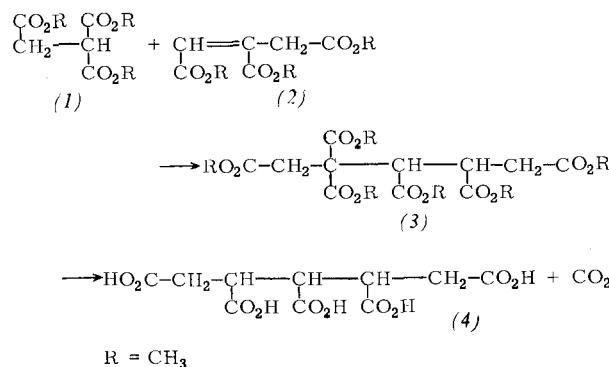
Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Ein Verfahren zur Herstellung von Äthylen-Propylen-Dien-Terpolymerisaten (Äthylen-Propylen-Kautschuk) besteht darin, daß man die kontinuierliche Polymerisation in mindestens zwei hintereinander geschalteten Reaktoren durchführt, wobei das reagierende Gemisch durch Verdampfen von Äthylen gekühlt wird und ein Teil des verdampfenden Äthylen aus mindestens einem stromabwärts gelegenen Reaktor dem unmittelbar stromaufwärts gelegenen Reaktor zugeführt wird. Ein Vorteil des Verfahrens ist, daß die teuren Vanadiumkatalysatoren besser ausgenutzt werden, weniger unumgesetzte Monomere anfallen und die Molekulargewichte höher liegen als nach Polymerisation in einem Reaktor oder in mehreren in Reihe geschalteten Reaktoren ohne Führung des Äthylen im Kreislauf. [DOS 2401295; E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington (USA)]

[PR 281 -W]

1,2,3,4,5-Pentanpentacarbonsäure (4) entsteht durch Kondensation von 1,1,2-Äthantricarbonsäure-trimethylester (1) mit Aconitsäure-trimethylester (2) zum 1,2,2,3,4,5-Pentanhexacarbonsäure-hexamethylester (3) und dessen Verseifung und anschließende Behandlung mit einem sauren Ionenaustauscher



unter Kohlendioxidabspaltung. (4) und seine Alkalimetallsalze sind als biologisch abbaubare Komplexbildner für die Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln gut geeignet. [DOS 2342539; Henkel & Cie GmbH, Düsseldorf]

[PR 279 -D]

NEUE BÜCHER

Kunststoff-Handbuch. Bd. 9. Polymethacrylate. Herausgegeben von R. Vieweg und F. Esser. Carl Hanser Verlag, München 1975. 1. Aufl., XX, 954 S., 855 Abb 110 Tab geb. DM 395.—.

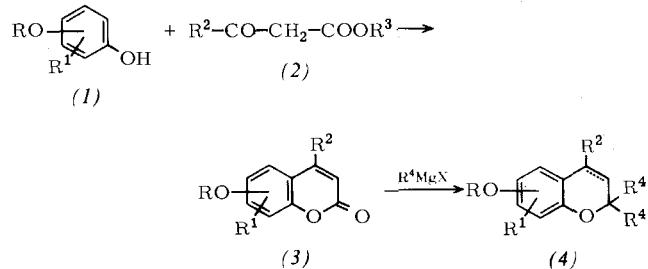
Mit dem Methacrylesterband ist nun der letzte stoffbezogene Band des Kunststoff-Handbuchs erschienen. Der Bedeutung der Polymethacrylester, einer der großen Kunststoffe, angemessen ist der Band recht umfangreich geworden. Entsprechend ihrer Verwendung in vielen Wirtschaftsbereichen, vor allem aber dank ihrer vorzüglichen Eigenschaften bei der Außenanwendung, ist den Acrygläsern der größere Anteil des Werks gewidmet.

Wie die bisherigen Bände ist auch dieser Band unterteilt in Herstellung, Eigenschaften und Anwendung. Nach einem Abschnitt über die Polymerisation der Methacrylatharze werden die mechanischen, optischen, elektrischen, thermischen und chemischen Eigenschaften der Acryengläser in einzelnen Abschnitten behandelt. Hieran schließen sich Kapitel über die Verarbeitung und Anwendung der Polymethacrylate, die ebenso ausführlich wie recht umfassend Auskunft über diese Kunststoffe geben. Anhand von zahlreichen Diagrammen und Tabellen werden die Grundlagen gezeigt, aus denen sich die Gebrauchseigenschaften der Polymethacrylate ableiten. Die Abschnitte über die Verwendung von Acryengläsern im Bauwesen, für Beleuchtungszwecke, Elektrotechnik, Haushalt, Medizin und Zahnmedizin dürften besonders interessieren.

Da fast alle Kunststoffverarbeiter, seien es Ingenieure, Konstrukteure oder Elektriker, ohne Polymethacrylate kaum auskommen dürften, werden sie das Erscheinen dieses Bandes besonders begrüßen. Aber auch Chemiker und Physiker werden Nutzen aus diesem Werk haben, wenn es auch anwendungsbetont abgefaßt ist. Es kann sowohl den Herausgebern als auch dem Verlag für diesen ausgezeichneten Band Anerkennung gezollt werden, obwohl die Interessenten warten mußten. Bei einer Neuauflage wären mehr wirtschaftliche Daten über diese wichtige Kunststoffklasse erwünscht, was aber der Empfehlung dieses vorzüglichen Bandes keinen Abtrag tut.

Otto Horn [NB 279]

Chroman- und Chromenverbindungen (4) mit Wirkung auf das Zentralnervensystem erhält man, wenn man ein Derivat des Dihydroxybenzols (1) mit einem Ketoester (2) zum Cumarin (3) umsetzt und (3) anschließend mit einer Grignard-Ver-



$R = H, \text{ Alkyl, Acyl; } R^1 = \text{Alkyl, Alkoxy; } R^2 = \text{Cycloalkyl, Cycloalkenyl; }$
 $R^3 = \text{Alkyl; } R^4 = \text{Alkyl}$

bindung reagieren läßt; Hydrierung der Doppelbindung sowie Alkylierung (Acylierung) der Hydroxygruppe in (4), R=H, liefert weitere Derivate. [DOS 2434659; SmithKline Corp., Philadelphia (USA)]

[PR 283 -K]

Transfer and Storage of Energy by Molecules. Vol. 4: The

Solid State. Herausgegeben von G. M. Burnett, A. M. North und J. N. Sherwood. John Wiley and Sons, London 1974. 1. Aufl. XXIII, 612 S., zahlr. Abb., geb. £ 16.—.

Der vorliegende Band faßt zehn Beiträge aus der Festkörperphysik zusammen. Der Beitrag „Excitonen und elektronische Spektren in Molekülkristallen“ (*G. Fischer*) enthält eine sehr prägnante Theorie der optischen Eigenschaften von Frenkel-Excitonen in reinen und in Mischkristallen. Er gibt die Grundlagen zum Verständnis der Kristall-Einflüsse auf elektronische Spektren von Molekülen. Die eigentlichen Transporteigenschaften (Diffusion, Sensibilisierung der Emission) werden nur kurz erwähnt. „Elektronische Anregungen in Halbleitern“ von *D. Pugh* ist ein Beitrag, in dem Energiebänder und Excitonen in Halbleitern und die Methoden zu deren Berechnung dargestellt werden. Besonders wird auf Reflektivität, höhere Excitonenzustände und Absorptionskanten eingegangen. Im dritten Beitrag „Aktivierungsenergien für elektronische Leitung in kristallinen Festkörpern“ gibt *G. G. Roberts* eine Übersicht über die physikalischen Gründe für Aktivierungsenergien der elektrischen Leitung in Molekülkristallen.

Rein theoretisch ist der Beitrag von *W. L. McCubbin* „Elektronische Leitung in amorphen Festkörpern“. „Phononen in Molekülkristallen“ werden von *G. S. Pawley* leider nur sehr kurSORisch behandelt, „Phononen-Prozesse in amorphen Festkörpern“ von *P. Dean* dagegen sehr ausführlich, jedoch mit wenig experimentellen Beispielen. Ferner berichten *R. T. Bailey* über „Raman- und Infrarot-Untersuchungen molekulärer Bewegungen in organischen Kristallen“ und (sehr kurz) *A. M. North* und *R. A. Pethrich* über „Akustische Untersuchungen von flüssigen Kristallen und molekularen Festkörpern“. Die beiden letzten Beiträge behandeln „Kernspin-Energieaustausch in Festkörpern“ (*G. P. Jones*) und „Magnetische Anregungen“ (*C. G. Windsor*). Dies ist eine gute Einführung in das Gebiet der Magnonen.

Die Kapitelüberschriften zeigen bereits die Fülle und die Vielfalt des Stoffes. Notwendigerweise können die einzelnen