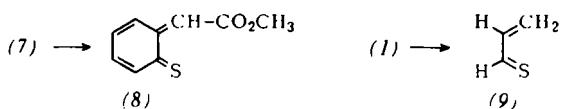


Resonanz des Methyl-C-Atoms von (5) liegt bei tieferem als diejenige von (7) ($\delta = 56.7$ bzw. 52.8 ppm).

Im Gegensatz zu (3) und (5) erweist sich das bicyclische Grundgerüst von (7) gegenüber der Fragmentierung im Massenspektrometer als weitgehend stabil.

Die größere thermische Stabilität von (7) im Vergleich zu (1) führen wir darauf zurück, daß die Ringöffnung (7) \rightarrow (8) energetisch sehr viel ungünstiger ist als (1) \rightarrow (9).



Eingegangen am 12. Dezember 1975 [Z 362]

- [1] D. C. Dittmer, K. Takahashi u. F. A. Davis, Tetrahedron Lett. 1967, 4061.
- [2] D. C. Dittmer u. M. E. Christy, J. Org. Chem. 26, 1324 (1961).
- [3] Vgl. dazu H. Meier u. K.-P. Zeller, Angew. Chem. 87, 52 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 32 (1975).
- [4] E. Voigt u. H. Meier, Angew. Chem. 87, 109 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 103 (1975); Chem. Ber. 108, 3326 (1975).
- [5] Zum ^{13}C -NMR-Spektrum des 1,2-Dihydrocyclobutabenzols vgl. H. Günther, G. Jikeli, H. Schmidkler u. J. Prestien, Angew. Chem. 85, 826 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 760 (1973); W. Adcock, B. D. Gupta, T. C. Khor, D. Doddrell, D. Jordan u. W. Kitching, J. Am. Chem. Soc. 96, 1595 (1974).

RUNDSCHEAUS

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet L. D. Hall in der „Tate and Lyle Lecture“ als vierte Dimension der ^1H -NMR-Spektroskopie. Bei ^1H -NMR-Spektren werden üblicherweise drei Arten von Parametern ausgewertet: Chemische Verschiebung, Kopplungskonstanten und Flächen unter den Signalen. Mit neu entwickelten Instrumenten und Techniken ist eine Routinemessung der Spin-Gitter-Relaxationszeiten (T_1 -Werte) möglich geworden. Die T_1 -Werte spiegeln u.a. die räumliche Anordnung der betrachteten Protonen wider; am Beispiel von Kohlenhydraten wird die Nützlichkeit dieser Methode demonstriert. [Spin-Lattice Relaxation: A Fourth Dimension for Proton N.M.R. Spectroscopy. Chem. Soc. Rev. 4, 401–420 (1975); 33 Zitate]

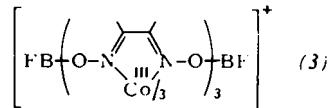
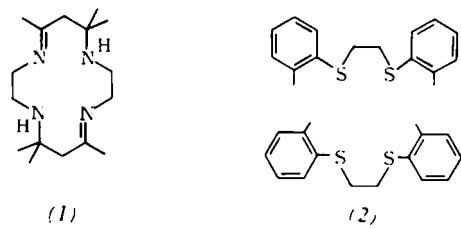
[Rd 821 –F]

Mit synthetischem amorphem Calciumphosphat und seiner Beziehung zur mineralischen Substanz der Knochen befassen sich A. S. Posner und F. Betts. Anorganische Bestandteile der Knochen sind vor allem Calciumphosphat mit dem gleichen Ca:P-Verhältnis wie im Hydroxylapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) sowie CO_3^{2-} neben Spuren Citrat und Metallionen. Die äußerst geringe Größe der Kristalle in der Knochensubstanz (200–300 Å) verbietet Röntgen-Strukturuntersuchungen an Einkristallen. Modellversuche ergaben, daß bei der Füllung von Hydroxylapatit aus stark übersättigten Lösungen stets zuerst ein amorphes Calciumphosphat ausfällt, das autokatalytisch in Hydroxylapatit übergeht, aber stabilisiert werden kann. So erhaltenes amorphes Calciumphosphat, äußerst feinteiliger synthetischer Hydroxylapatit und mineralische Knochensubstanz wurden mit Röntgenbeugungsverfahren verglichen. Demnach besteht die mineralische Knochensubstanz beim Erwachsenen wahrscheinlich überwiegend aus carbonat-haltigem Hydroxylapatit, dessen Struktur durch Fehlordnung gekennzeichnet ist. [Synthetic Amorphous Calcium Phosphate and Its Relation to Bone Mineral Structure. Acc. Chem. Res. 8, 273–281; 42 Zitate]

[Rd 816 –L]

Übergangsmetall-Komplexe mit synthetischen makrocyclischen Liganden bespricht L. F. Lindoy. Als Liganden wurden neben cyclischen Polyethern vom „Kronen“-Typ vor allem Ringsyste-

me mit Stickstoff als Donor, z. B. (1), überprüft. Auch Schwefel und Phosphor können als Donoratom fungieren. Kronen-Verbindungen bilden i.a. keine stabilen Komplexe mit Übergangsmetall-Ionen, wohl aber Liganden vom Typ (1). Um ein Übergangsmetall-Ion der ersten Reihe vollständig zu umschließen, ist ein 13- bis 16gliedriger Ring erforderlich, in dem die Stickstoffatome so angeordnet sein müssen, daß beider Koordination des Metall-Ions fünf-, sechs- oder sieben-



gliedrige Ringe entstehen. Liganden mit größeren Ringen wie (2) müssen sich verdrillen. Ein Beispiel eines dreidimensionalen „käfig-artigen“ Komplexes ist (3). – Neben Synthesen und Reaktionen dieser Verbindungen werden Modelle für biologische makrocyclische Systeme wie Vitamin B₁₂ besprochen. [Transition Metal Complexes of Synthetic Macrocyclic Ligands. Chem. Soc. Rev. 4, 421–441 (1975); 93 Zitate]

[Rd 822 –F]

Mit dem Elektron als chemische Einheit befaßt sich F. S. Dainton in der „Faraday Lecture“. Nach theoretischen Betrachtungen über das Elektron in kondensierten Systemen wird besprochen, wie diese Spezies erzeugt werden kann und wie ihre wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften aufgeklärt wurden. Die Kenntnisse über das solvatisierte Elektron tragen u.a. zum besseren Verständnis auch technisch wichtiger Prozesse bei, so der Hydrodimerisierung von Acrylverbindungen (z. B. Acrylnitril \rightarrow Hexandinitril) oder der Kupplung von Pyridin zu Bipyridyl. [The Electron as a Chemical Entity. Chem. Soc. Rev. 4, 323–362 (1975); 58 Zitate]

[Rd 819 –F]