

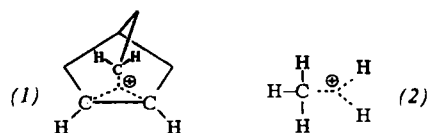
Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Oxidationen organischer Verbindungen mit aktivem MnO_2 behandelt A. J. Fatiadi in einer zweiteiligen Übersicht. MnO_2 ist ein mildes Reagens für die heterogene Oxidation von Alkoholen und Hydroxyverbindungen (ungesättigten und gesättigten aliphatischen Alkoholen, Benzylalkoholen, heterocyclischen Alkoholen, Polyhydroxyverbindungen, Kohlenhydraten, Phenolen, Terpenen, Steroiden und Alkaloiden). Die Reaktionsbedingungen bei der synthetischen Anwendung von aktivem MnO_2 , seine Selektivität und Spezifität als Oxidans sowie die Oxidationsmechanismen (radikalisch und ionisch) werden besprochen. Im zweiten Teil geht der Autor auf mit MnO_2 durchführbare Umlagerungen vom Benzilsäure-Typ, selektive Dehydrogenierungsreaktionen (z. B. bei Steroiden und N-Heterocyclen) und die Aromatisierung carbocyclischer und heterocyclischer Verbindungen ein. Für die Oxidation primärer, sekundärer und tertiärer Amine und Amin-Derivate (Hydroxylamin, Oxime, Hydrazin, Hydrazide, Azine, Hydrazone) ist MnO_2 ein interessantes Reagens. Weiterhin werden die Oxidation von Nitrilen, Indolen, Carbazolen u. a. sowie die oxidative Dimerisierung heterocyclischer Verbindungen berücksichtigt. [Active Manganese Dioxide Oxidation in Organic Chemistry. Synthesis 1976, 65–104, 133–167; 697 Zitate]

[Rd 858 –M]

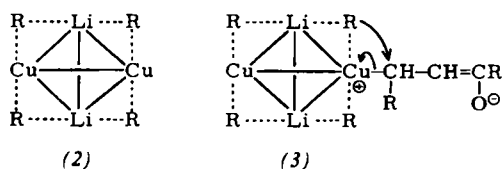
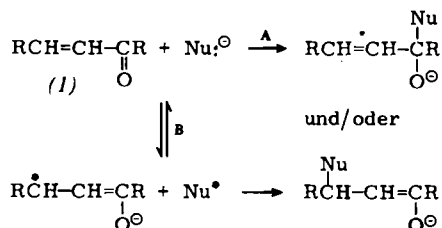
Mit dem σ -verbrückten 2-Norbornyl-Kation (1) und seiner Bedeutung für die Chemie befaßt sich G. A. Olah. Das Carbokation (1) ist ein Beispiel für Kohlenstoffverbindungen mit Zweielektronen-Dreizentrenbindungen; zum Unterschied von den „klassischen“ Carbenium-Ionen vom Typ CR_2^+ mit normalen Zweielektronen-Zweizentrenbindungen wird es als „nicht-klassisches“ Ion bezeichnet. Stammverbindung ist das Methonium-Ion (2), ein fünffach koordiniertes Carbonium-Ion. Nach einer Einführung in das Norbornyl-Problem und einem Überblick über den Stand der Solvolyseuntersuchungen sowie der Diskussion von NMR-, Raman-, ESCA- und Gleichge-



wichtsstudien konstatiert der Autor, daß es keine vollkommen „klassischen“ Carbokationen gibt; die Ladung ist immer in einem gewissen Ausmaß delokalisiert. [The σ -Bridged 2-Norbornyl Cation and Its Significance to Chemistry. Acc. Chem. Res. 9, 41–52 (1976); 49 Zitate]

[Rd 862 –L]

Additionen von Lithiumorganocupraten als Modelle für Elektronentransferprozesse sind das Thema einer Übersicht von H. O. House. Die Addition von Nucleophilen Nu^- an ungesättigte Carbonylverbindungen (1) (oder andere Elektrophile) kann nach Weg A (einstufig) oder nach Weg B verlaufen; bei Weg B wird im ersten Schritt nur ein Elektron übertragen. Die wahrscheinlich dimeren Lithiumorganocuprate $\text{R}_4\text{Cu}_2\text{Li}_2$ ($\text{R} = \text{z. B. CH}_3$) (2) setzen sich mit ungesättigten Carbonylver-



bindungen (1) offenbar nur nach Weg B um. Dabei könnte eine Zwischenstufe (3) auftreten. [Use of Lithium Organocuprate Additions as Models for an Electron-Transfer Process. Acc. Chem. Res. 9, 59–67 (1976); 34 Zitate]

[Rd 864 –L]

NEUE BÜCHER

Atom-Absorptions-Spektroskopie. Von B. Welz. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1975. 2., völlig neu bearb. Aufl. XII, 296 S., 73 Abb., 46 Tab., geb. DM 68.—

Das vorliegende Buch bringt nach einer kurzen Einführung in die physikalischen Grundlagen der Atomabsorptions-Spektrometrie (AAS) im ersten Teil eine umfassende Darstellung der Meßtechnik und Meßanordnung. Beschrieben werden hier der Aufbau von Atomabsorptions-Spektrometern, die Verwendung verschiedener Primärlichtquellen, Möglichkeiten der Atomisierung sowie Optik und Meßwerterfassung der Geräte. Der zweite Teil, der sich mit der analytischen Anwendung befaßt, enthält zunächst einige allgemeine Angaben über Arbeitstechniken und Störmöglichkeiten. Anschließend werden separat für die einzelnen Elemente spezielle Hinweise über günstigste Arbeitsbedingungen etc. gegeben, wobei in manchen

Fällen auch auf Interferenzen und auf die Probenvorbereitung eingegangen wird. Für die Bestimmung einiger Verbindungen sowie von Nichtmetallen werden dabei auch indirekte Methoden beschrieben. Einen relativ großen Umfang nimmt weiter die Schilderung von Untersuchungsmethoden aus speziellen Anwendungsgebieten wie Medizin, Geochemie, Metallurgie, Petrochemie, Lebensmittel- und Wasseranalytik etc. ein. Auf die Angabe detaillierter Arbeitsvorschriften wurde hier weitgehend verzichtet; der Leser wird auf die sehr zahlreiche Originalliteratur verwiesen (insgesamt 1388 Literatur-Zitate). Abschließend wird in einem Anhang eine kurze vergleichende Übersicht über den Aufbau eines Großteils der kommerziellen Atomabsorptions-Spektrometer gegeben.

In dem Buch wurde der etwa Ende 1974 erreichte Stand der AAS berücksichtigt. Erweitert wurde das Werk gegenüber