

$$V_a = (1.92 \pm 0.06) E_{1/2} \quad (2)$$

mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.991 und einer Abweichung vom Koordinatenursprung (0.007), die weit unter der Signifikanzschwelle liegt.

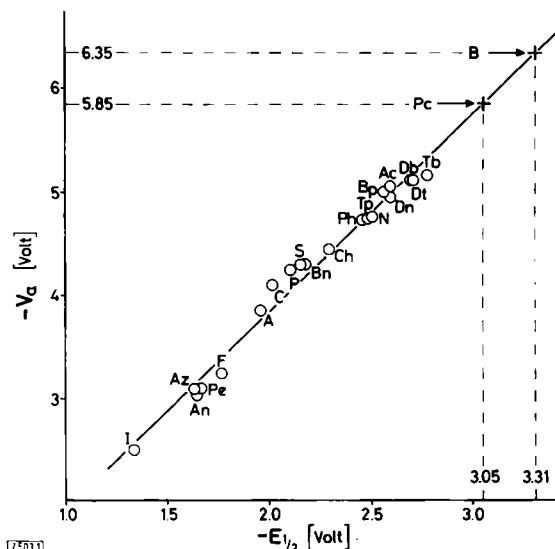


Abb. 1. Erscheinungsspannungen V_a als Funktion der Halbstufen-Reduktionspotentiale $E_{1/2}$. A = Anthracen; Ac = Acenaphthen; An = Acenaphthylen; Az = Azulen; B = Benzol; Bn = Biphenyl; Bp = Biphenyl; C = Coronen; Ch = Chrysen; Db = 4,4'-Dimethylbiphenyl; Dn = 2,3-Dimethylnaphthalin; Dt = 4,4'-Di-tert-butylbiphenyl; F = Fluoranthen; I = Indeno[1,2,3-cd]fluoranthene; N = Naphthalin; P = Pyren; Pc = [2.2]Paracyclophan; Pe = Perylen; Ph = Phenanthren; S = Stilben; Tb = 3,3',5,5'-Tetra-tert-butylbiphenyl; Tp = Triphenylen.

Die Halbstufen-Reduktionspotentiale $E_{1/2}$ in Gleichung (2) und Abb. 1 wurden entweder der Zusammenstellung von Streitwieser^[1] entnommen oder in einem Laboratorium unseres Fachbereichs gemessen^[3, 4]. Sie beziehen sich auf die gesättigte Kalomel-Elektrode als Standard. Dagegen sind die Erscheinungsspannungen V_a an kein Bezugsniveau gebunden und müssen daher ausschließlich mit Daten verglichen werden, die unter gleichen Bedingungen erhalten worden sind. Die während der ganzen Meßreihe verwendete elektrolytische Zelle hatte eine zylindrische Form und enthielt eine spiralförmige Kathode aus amalgamiertem Gold neben einer in der Zellenachse befindlichen Anode aus Platindraht^[5]. 1,2-Dimeth-

oxyethan diente als Lösungsmittel und 0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz. Die Meßtemperatur betrug -90°C . Gemäß der Einwaage sollte jeder Kohlenwasserstoff in einer Konzentration von 5×10^{-3} mol/Liter vorliegen. Infolge der Schwerlöslichkeit einiger Arene war jedoch ihre tatsächliche Konzentration niedriger, was einer der Gründe für die Abweichung einiger Meßpunkte V_a von der Regressionsgeraden in Abb. 1 sein dürfte. Mit jedem Kohlenwasserstoff wurden mehrere Messungen durchgeführt, um für die Erscheinungsspannung V_a den minimalen Wert zu bestimmen. Ein solcher galt als gesichert, wenn er innerhalb eines experimentellen Fehlers von ± 0.05 V reproduzierbar war.

Extrapolation der Regressionsgleichung (2) auf die Erscheinungsspannung V_a (Abb. 1) für das Radikal anion des Benzols liefert $E_{1/2} = -3.31 \pm 0.12$ V (Vertrauensgrenzen bei 90 % Sicherheit) als eine „experimentelle“ Schätzung für das Halbstufen-Reduktionspotential des Benzols, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem „theoretischen“ Resultat von -3.29 V. Selbstverständlich können auf gleichem Weg die $E_{1/2}$ -Werte von weiteren Verbindungen geringer Elektronenaffinität abgeschätzt werden, sofern solche Verbindungen elektrolytisch in ihre Radikal anionen überführbar sind. Ein Beispiel ist [2.2]Paracyclophan, für welches Gleichung (2) das Halbstufen-Reduktionspotential $E_{1/2} = -3.05 \pm 0.12$ V ergibt (Abb. 1). Es ist erwähnenswert, daß in diesem Falle eine Extrapolation mit Gleichung (1) nicht ohne weiteres möglich ist, weil sich das HMO-Modell auf [2.2]Paracyclophan nicht direkt anwenden läßt. Die gemessenen $E_{1/2}$ -Werte der beiden Kohlenwasserstoffe stehen im Einklang mit einem früheren Bericht, wonach die Elektronenaffinität des [2.2]Paracyclophans deutlich höher ist als die des Benzols^[6].

Eingegangen am 21. Juli 1976 [Z 503]

CAS-Registry-Nummern:

Benzol: 71-43-2 / [2.2]Paracyclophan: 1633-22-3.

- [1] A. Streitwieser, Jr.: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. Wiley, New York 1961, Kapitel 7.1.
- [2] F. Gerson u. G. Moshuk, unveröffentlichter Befund.
- [3] Wir danken Prof. K. Ishizu, Ehime (Japan), für Proben mehrerer alkylsubstituierter Biphenyle.
- [4] Die polarographischen Messungen verdanken wir Dr. H. G. Seiler und Dr. H. R. Schmutz, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Basel. Für Biphenyl wurde das von diesen Herren bestimmte Halbstufen-Reduktionspotential (-2.57 V) anstatt des in [1] angegebenen Wertes (-2.70 V) verwendet.
- [5] R. D. Allendoerfer, G. A. Martinchek u. S. Bruckenstein, Anal. Chem. 47, 890 (1975).
- [6] F. Gerson u. W. B. Martin, Jr., J. Am. Chem. Soc. 91, 1883 (1969).

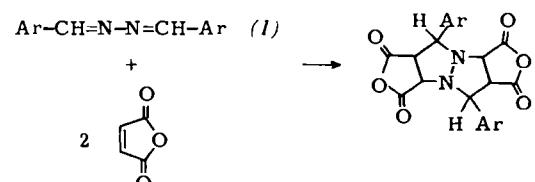
RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Reaktionen von Azinen und Iminen mit Dienophilen bespricht Th. Wagner-Jauregg. Aromatische Aldehydazine (1) geben mit zwei Äquivalenten Dienophil unter Criss-Cross-Addition 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]octan-Derivate. Die besondere Reaktionsweise von (1) wird nicht nur mit typischen Dienophilen

wie Maleinsäureanhydrid, sondern auch mit Cyansäure, Thiocyanäure oder Phenylisocyanat beobachtet. Hexafluoracetone-

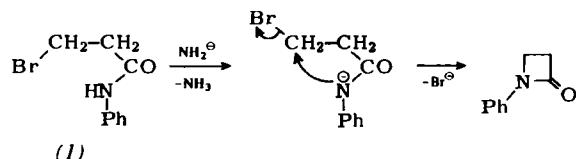


azin addiert ebenfalls zwei Äquivalente elektronenreicher Olefine, wobei Azomethinimine als Zwischenprodukte faßbar sind.

Schiffssche Basen aromatischer Aldehyde geben mit acetylenischen Dienophilen unter 1,4-Cycloaddition partiell hydrierte Pyridine, mit olefinischen jedoch Spiroverbindungen. – Außerdem werden u. a. die zahlreichen Typen der Dienophiladdition an Heterocyclen mit C=N-Doppelbindungen sowie an Azine und Schiffssche Basen cyclischer Ketone besprochen. [Reaktionen von Azinen und Iminen (Azomethinen, Schiffsschen Basen) mit Dienophilen. *Synthesis* 1976, 349–373; 153 Zitate]

[Rd 883 –M]

Mit der Synthese von β -Lactamen (2-Azetidinonen) befaßt sich N. S. Isaacs. β -Lactame kommen in der Natur z. B. in Penicillinen und Cephalosporinen vor. Das viergliedrige Ringsystem ist u. a. durch Cyclisierung von C_3N -Systemen wie (1), durch nicht-konzertierte Cycloaddition, durch [2+2]-Cycloaddition, durch Ringerweiterung und durch Ringverengung zu-



gänglich. Durch Modifikationen am fertigen β -Lactam wird der Anwendungsbereich dieser Synthesen beträchtlich erweitert; abgewandelte Penicilline und Cephalosporine haben große Bedeutung. [Synthetic Routes to β -Lactams. *Chem. Soc. Rev.* 5, 181–202 (1976); 170 Zitate]

[Rd 880 –F]

Strukturchemie im Innern von Zeolith A ist das Thema einer Übersicht von K. Seff. Zeolithe sind Aluminosilicate mit relativ starrem anionischem Gerüst und kristallographisch wohldefinierten Kanälen und Hohlräumen, in denen sich austauschbare Kationen und gegebenenfalls Gastmoleküle wie Wasser befinden, die sich ebenfalls ersetzen lassen. Zeolithe wirken als Katalysatoren, Ionenaustauscher und selektive Sorptionsmittel. Genaue Strukturbestimmungen an verschiedenen hergestellten Zeolith-Einkristallen mit jeweils anderen Kationen und Gastmolekülen sollten helfen, die Funktionsweise von Zeolithen zu verstehen. [Structural Chemistry inside Zeolite A. *Acc. Chem. Res.* 9, 121–128 (1976); 32 Zitate]

[Rd 882 –L]

Über Umwelteinflüsse auf den Arzneistoffwechsel berichtet J. R. Gilette. Obwohl die Aktivität der Cytochrom-P-450-Enzyme in vitro äußersten Faktoren unterworfen ist, wird die Pharmakokinetik im lebenden Tier nicht unbedingt im erwarteten Sinn beeinflußt. Es spielen hier auch noch andere Faktoren eine Rolle, wie der Einfluß auf die Eliminationsmechanismen, sogar die Art der Applikation oder der Stamm des Versuchstiers sind von Bedeutung. Man kann daher aus in-vitro-Versuchen keine Rückschlüsse auf den Einfluß von Umweltfaktoren auf den Arzneistoffwechsel im intakten Tier ziehen. [Environmental Factors in Drug Metabolism. *Fed. Proc.* 35, 1142–1147 (1976); 55 Zitate]

[Rd 871 –R]

NEUE BÜCHER

Chemische Reaktionstechnik. Von K. Dialer und A. Löwe. Carl Hanser Verlag, München–Wien 1975. 1. Aufl., 108 S., 44 Abb., 8 Tab., kart. DM 22.—.

Diese Monographie wendet sich als Einführung in die chemische Reaktionstechnik insbesondere an Chemiker und Verfahrenstechniker. Den Chemikern soll sie als Ergänzung zu den üblichen Gebieten der Chemie dienen und einen Einblick in die Anwendung chemischer und physikalisch-chemischer Grundlagen bei der Planung und Berechnung technischer Anlagen, insbesondere von Reaktoren geben. Für die Verfahrensingenieure werden die Verknüpfungen zwischen den Unit Operations und den Vorgängen bei Stoffumwandlungsprozessen aufgezeigt.

Die Absicht der Autoren war es, ein Buch vorzulegen, das „als kurzgefaßter systematischer Leitfaden der chemischen Reaktionstechnik – vornehmlich zur komprimierten Wiederholung des Prüfungsstoffes geeignet“ ist.

Ausgehend von einer guten Einleitung über die Bedeutung und zur Systematik der chemischen Reaktionstechnik werden die reaktionstechnischen Grundbegriffe erläutert und schließlich das Wesentliche der homogenen wie heterogenen Reaktionen behandelt. Es werden zunächst die einfachen Berechnungsmethoden chemischer Reaktoren besprochen und daran anschließend die komplexen Zusammenhänge zwischen den idealen Modellvorstellungen und den realen Gegebenheiten aufgezeigt. Die folgenden Kapitel behandeln die Möglichkeit der Prozeßführung unter dem Aspekt unterschiedlicher

Zielgrößen, wie Umsatz, Ausbeute, Selektivität usw.; zum Schluß wird auf Fragen der Anwendung wie Datenbeschaffung, Maßstabsvergrößerung und Optimierung eingegangen. Das Buch liefert eine gelungene Auswahl der wichtigsten Themen aus dem großen Gebiet der chemischen Reaktionstechnik in prägnanter Darstellung. Besonders lobenswert ist die ausgezeichnete, bis in die jüngste Zeit reichende Literaturzusammenstellung, die eine dem Forschungsstand entsprechende Bearbeitung reaktionstechnischer Probleme ermöglicht. Durch die knappe und konzentrierte Darstellung bedingt, erschließt sich der ganze Wert der Monographie allerdings nur demjenigen, der bereits Vorkenntnisse über Reaktionskinetik und Transportvorgänge besitzt.

K. H. Simmrock [NB 336]

Zum Ablauf ionischer Polymerisationsreaktionen. Von G. Heublein. Akademie-Verlag, Berlin 1975. 1. Aufl., VIII, 316 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. ca. DM 58.—.

Im Vergleich zu dem auch technisch weitaus bedeutenderen Gebiet der radikalischen Polyreaktionen liegen über ionische Polymerisationen wesentlich weniger gesicherte Ergebnisse vor. So mußten gerade in den letzten Jahren bei kationischen Polyreaktionen viele der „klassischen“ Vorstellungen revidiert werden. Es ist deshalb eine schwierige, aber zweifellos sehr verdienstvolle Aufgabe, den heutigen Stand unserer Kenntnis über ionische Polyreaktionen kritisch darzustellen.