

tion: 1.1 g *cis,cis,cis,trans*-(4a) [Fp=112°C; ¹H-NMR (C₆D₆): zwei OCH₃-Signale, δ=3.39 und 3.45 ppm].

Der Filtrerrückstand wird in 500 ml Wasser aufgeschlämmt. Man isoliert 3.0 g getrockneten Rückstand. Aus diesem werden durch Extraktion mit 3 l siedendem Petrolether (Kp=30 bis 50°C; Dauer ca. 1 min) nach Kühlung auf -30°C 1.3 g *trans,cis,cis,trans*-(4a)^[9] in Form feiner Nadeln isoliert [Fp=118°C; ¹H-NMR (C₆D₆): ein OCH₃-Signal, δ=3.44 ppm, Δν_{1/2}≤0.6 Hz; UV (CH₃CN): λ_{max} (ε)=300 (Sch, 20500), 314 (36000), 327 (48300), 343 nm (40500)].

Synthese von (1a) und (6a):

trans,cis,cis,trans-(4a) bzw. *cis,cis,cis,trans*-(4a) werden 2 h in Benzol auf 80°C erhitzt [(1a) kann auch aus dem getrockneten Rohprodukt durch Heißdampfextraktion mit Petrolether (Kp=50 bis 80°C; 10 h) gewonnen werden]. Ausbeuten nach Kurzwegdestillation (5·10⁻⁴ Torr, Bad 40°C, Kondensat -20°C): mindestens 90%. - (1a): Fp=34°C; ¹H-NMR (CDCl₃): zwei OCH₃-Signale, δ=3.70, 3.72 ppm; ¹³C-NMR:

12 Signale. - (6a): Fp=24°C; ¹H-NMR (CDCl₃): ein OCH₃-Signal, δ=3.70 ppm; ¹³C-NMR: 6 Signale.

Eingegangen am 15. September 1976 [Z 576]

- [1] T. S. Cantrell, J. Am. Chem. Soc. 92, 5480 (1970).
- [2] R. M. Carlson u. R. K. Hill, Org. Synth. 50, 24 (1970).
- [3] W. Hartmann, H. G. Heine u. L. Schrader, Tetrahedron Lett. 1974, 883.
- [4] (1a) und (6a) setzen sich in einer Woche (23 bis 24°C; CH₃CN; N₂) mit 2.5 % *trans,cis,cis,trans*-(4a) und 1.5 % *cis,cis,cis,trans*-(4a) ins thermische Gleichgewicht.
- [5] G. Kaupp, Angew. Chem. 85, 766 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 765 (1973); G. Kaupp u. W. H. Laarhoven, Tetrahedron Lett. 1976, 941.
- [6] Molekülmodelle lassen keine sterische Hinderung für diese Bindungsanordnungen erkennen, so daß die Formulierung von Diradikalen hier nicht sinnvoll erscheint.
- [7] Vgl. E. Müller, H. Straub u. J. M. Rao, Tetrahedron Lett. 1970, 773.
- [8] G. Kaupp u. K. Rösch, Angew. Chem. 88, 185 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 163 (1976).
- [9] T. A. Antkowiak u. H. Shechter, J. Am. Chem. Soc. 94, 5361 (1972).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Über die Verwendung von Übergangsmetallen in der organischen Synthese berichten A. P. Kozikowski und H. F. Wetter. Der Aufsatz ist nach Umwandlungstypen gegliedert. Die Abspaltung einer funktionellen Gruppe wie die Decarbonylierung von Säurehalogeniden und Aldehyden wird z. B. durch Chlorotris(triphenylphosphan)rhodium, Fe(CO)₅, KHF₆(CO)₄ und Ni(CO)₄ katalysiert. Einschleppreaktionen in Gegenwart von Na₂Fe(CO)₄, Fe(CO)₅ oder Pd^{II} erlauben die Herstellung von Aldehyden, Estern, Amiden usw. aus Alkylbromiden, -iodiden und -tosylaten. Übergangsmetalle aktivieren Alken-, Alkin- und Allylsysteme, so daß sie Additionsreaktionen zugänglich werden oder die Einführung von funktionellen Gruppen erlauben. Weitere Methoden für die Bildung von CC-Bindungen sind die durch Eisen(III)-pivalat katalysierte Kupplung von Alkylhalogeniden mit Grignard-Verbindungen und die Dimerisierung von Isopren durch ein Pd^{II}-System. Bei der Synthese cyclischer Verbindungen mit drei bis sieben (und mehr) Gliedern dienen Palladium-, Nickel-, Rhodium- und Eisen-Verbindungen häufig als Katalysatoren. [Transition Metals in Organic Synthesis. Synthesis 1976, 561-590; 144 Zitate]

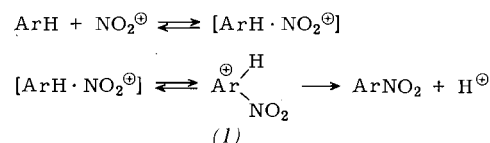
[Rd 897 -M]

Mit Dialkylamiden und Disilylamiden der Übergangsmetalle befassen sich D. C. Bradley und M. H. Chisholm. Diese Verbindungen, z. B. W(NMe₂)₆ und Mn[N(SiMe₃)₂]₂(THF), enthalten Übergangsmetall-Stickstoff-Bindungen und zeichnen sich in vielen Fällen durch ungewöhnliche Koordinationszahlen aus. Die Anwendung der stark raumerfüllenden Liganden N(*i*-Pr)₂ und N(SiMe₃)₂ hat die Isolierung von diskreten Komplexen der Koordinationszahl zwei oder drei des Metall-Ions ermöglicht, z. B. Cr[N(*i*-Pr)₂]₃. Weniger große Liganden wie NMe₂ oder NEt₂ erlauben höhere Koordinationszahlen.

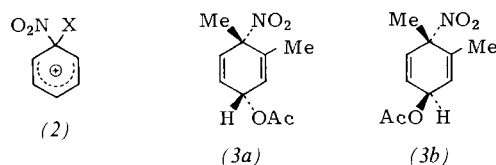
Komplexe mit niedervalentem Metall können unter Brückenbildung zwischen Metall und Ligand oder durch Metall-Metall-Bindung oligomerisieren. Ein Beispiel ist Mo₂(NMe₂)₆. [Transition-Metal Dialkylamides and Disilylamides. Acc. Chem. Res. 9, 273-280 (1976); 108 Zitate]

[Rd 901 -L]

Mit dem ipso-Angriff bei der aromatischen Nitrierung befassen sich R. B. Moodie und K. Schofield. In Gegenwart von Schwefelsäure oder Perchlorsäure laufen die folgenden Reaktionen ab:



Die Position der Nitrogruppe im Endprodukt wird bei der Bildung der Zwischenstufe (1) festgelegt. Das Ion NO₂⁺ kann nicht nur in *ortho*-, *meta*- oder *para*-Stellung zum Substituenten X in den Ring eintreten, sondern auch in *ipso*-Stellung, d. h. an die bereits substituierte Position [vgl. (2)]. So verläuft



die Nitrierung von *o*-Xylol mit Salpetersäure/Acetanhydrid über die mäßig stabilen Stereoisomere (3a) und (3b). [Ipso Attack in Aromatic Nitration. Acc. Chem. Res. 9, 287-292 (1976); 58 Zitate]

[Rd 898 -L]

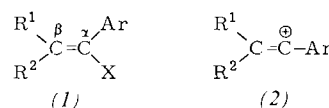
Sulfensäure-Gruppen in Proteinen sind das Thema einer Übersicht von W. S. Allison. In vitro lassen sich freie SH-Gruppen in Proteinen leicht zu SOH-Gruppen oxidieren. Da fast alle Sulfensäuren unbeständig sind und die SOH-Gruppe keine

charakteristischen spektroskopischen Eigenschaften hat, mußte ihr Auftreten indirekt bewiesen werden. Wenn Cys-149 in Glycerinaldehyd-3-phosphat-Dehydrogenase in der SOH-Form vorliegt, wirkt das Enzym nicht als Dehydrogenase, sondern als Acyl-Phosphatase. Möglicherweise spielen SOH-Gruppen allgemein bei enzymkatalysierten Reaktionen eine Rolle. [Formation and Reactions of Sulfinic Acids in Proteins. Acc. Chem. Res. 9, 293–299 (1976); 46 Zitate]

[Rd 899 –L]

Über die Solvolyse von α -Arylvinyl-Derivaten (1) berichtet Z. Rappoport. Die sp^2 -Hybridisierung des Vinyl-Kohlenstoffatoms erhöht seine Elektronegativität, verstärkt die Bindung zur Austrittsgruppe X und bewirkt, daß die systemeigene solvo-

lytische Reaktivität geringer als bei gesättigten Systemen ist. Zum Ausgleich lassen sich Verbindungen mit stark aktivierenden Substituenten verwenden. Sperrige β -Substituenten haben



großen Einfluß auf das Verhalten der α -Arylvinyl-Verbindungen (1). In vielen Fällen verläuft die Solvolyse über freie, lineare, selektive α -Arylvinyl-Kationen (2). [Solvolysis of α -Arylvinyl Derivatives. Acc. Chem. Res. 9, 265–273 (1976); 46 Zitate]

[Rd 900 –L]

NEUE BÜCHER

BAG Farben-Lexikon. Internationales Lexikon über Verfahren und Methoden zur Herstellung, Anwendung und Prüfung von Lacken, Farben sowie ähnlichen Schutz- und Dekorationsmitteln für alle industriellen und gewerblichen Zwecke. Von H. Hadert. BAG Brunner Verlag AG, Zürich/Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1976. 1. Aufl., 356 S., Kst. DM 95.—.

Das BAG Farben-Lexikon ist das erste Buch seiner Art in deutscher Sprache. Es spricht nicht nur den Fachmann an, sondern auch den Verbraucher von Lacken, Lackrohstoffen, Pigmenten, Farbstoffen, Lösungsmitteln usw. In diesem Lexikon sind eine Fülle von Stichwörtern aus der Lack-, Anstrichfarben-, Leder- und Druckfarbenindustrie zusammengestellt. Ein großer Teil der Stichwörter besteht aus Handelsnamen von Produkten und Geräten, der andere Teil sind chemische, physikalische und technologische Begriffe. Bei sehr vielen Handelsprodukten wird am Schluß des erläuternden Textes auf das „Verzeichnis der Hersteller und Lieferanten“ verwiesen, in dem die Lieferfirma mit genauer Postanschrift zu finden ist.

Das Verzeichnis der Hersteller und Lieferanten befindet sich am Ende des Buches. Dieser Teil des Lexikons wurde auf gelbem Papier gedruckt, um ein schnelles Auffinden zu ermöglichen. Wünscht der Leser zusätzliche Informationen über ein Handelsprodukt, so kann er sich ohne Zeitverlust durch die Suche nach der Adresse direkt an den Lieferanten wenden.

Hartmut Grahmann [NB 348]

Farbenlehre und Farbmessung. Von W. Schultze. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York 1975. 3. überarb. Aufl., VII, 97 S., 57 Abb., geh. DM 32.—.

Das Buch ist zur Zeit die einzige deutschsprachige Einführung in das Messen von Farben und die Anwendung von Farbmessungen im industriellen Alltag. Mathematische Darstellungen wurden weitgehend vermieden, was, bis auf wenige Stellen, den Zugang zur „Farbmetrik“ sicher erleichtert.

Zwei Drittel des Inhalts nehmen die Grundlagen der Farbmessung (u. a. Farbkoordinaten X, Y, Z des CIE-Systems, Farbmeßgeräte, Bewertung von Farbabständen) mit eingestreuten Hinweisen auf die Physiologie (z. B. Farbenfehlsichtigkeit) ein, während der Rest auf unmittelbar praxisbezogene Fragen (Toleranzen, Grundlagen der Farbzeptberechnung, Farbtiefe und -stärke, Farbwiedergabe) eingeht. Bei 86 Textsei-

ten können viele Fragen nur angeschnitten werden, was auch dazu führt, daß manche im Eingangsteil erwähnte Begriffe erst später erläutert werden können. 135 Literaturhinweise werden bei detaillierteren Informationswünschen sicher weiterhelfen.

Das kleine Buch ist auch Praktikern und allen, die nur gelegentlich mit Farbmessungen in Berührung kommen, als nützlicher und leicht lesbarer Überblick zu empfehlen.

Fritz Heinrich [NB 335]

Fine Particles. Aerosol Generation, Measurement, Sampling and Analysis. Herausgegeben von B. Y. H. Liu. Academic Press, London–New York–San Francisco 1976. 1. Aufl., XII, 837 S., zahlr. Abb., geb. \$ 34.50.

Das vorliegende Buch ist eine Zusammenstellung von 34 Vorträgen, die auf dem „Symposium on Fine Particles“ in Minneapolis 1975 gehalten wurden. Das Buch beginnt mit Übersichtsartikeln über die Forschungsaktivitäten in mehreren geographischen Gebieten. Im folgenden sind Methoden zur Aerosolerzeugung beschrieben. Es werden Düsenvernebler, Ultraschallvernebler, Verfahren mit Verdampfungsvorgängen, Pulverzerstäuber, periodische Zerteilung eines Flüssigkeitsstrahles und andere Möglichkeiten diskutiert. Das Kapitel über Aerosol-Probenahme enthält Beiträge über Vorabscheider sowie über Impaktoren und Zentrifugen, die nicht nur als Probenahmegeräte, sondern auch als hochauflösende Größenanalysengeräte angesehen werden können. Im 4. Kapitel über Aerosolmeßgeräte und -analysen werden u. a. beschrieben: Optische Partikelgrößenanalysatoren mit und ohne Verwendung von Lasern, Flammenionisationsdetektoren, elektrische Meßmethoden, Kondensationskernzähler, piezoelektrische Massendetektoren und Massendetektoren, die die Dämpfung von β -Strahlen verwenden.

Einzelne Beiträge sind sehr umfangreich; beispielsweise umfaßt der Artikel von O. G. Raabe über Aerosolerzeugung 54 Seiten und 212 Literaturzitate. Durch diese Ausführlichkeit werden die Lücken zwischen den einzelnen Beiträgen, die sich bei einer Sammlung von Vorträgen naturgemäß einstellen, fast völlig geschlossen. Dieser Band kann somit als eines der vollständigsten Bücher über die moderne Experimentiertechnik auf dem Aerosolgebiet gelten, und es darf vermutet werden, daß er bald auf keinem Schreibtisch von mit Aerosolfragen befaßten Wissenschaftlern fehlen wird.

Dieter Hochrainer [NB 345]