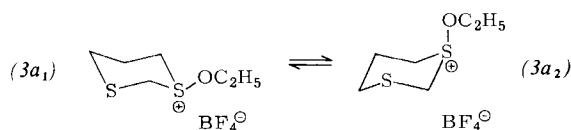


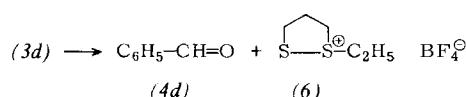
Ein Tieftemperatur-<sup>1</sup>H-NMR-Experiment [in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO; T bis -106°C] deutete nicht auf einen konformativen Prozeß im Sinne der Äquilibrierung (3a<sub>1</sub>) $\rightleftharpoons$ (3a<sub>2</sub>). Die durch W-



Kopplung hervorgerufene Aufspaltung der A-Resonanz des AB-Dubletts der C-2-Protonen ( $J_{2e,6e} = 2.5$  Hz) bei *tieferem* Feld, die Größe der geminalen Kopplungskonstante ( $^2J_{AB} = 12$  Hz)<sup>[8]</sup> sowie die Separierung von H<sub>6e</sub> und H<sub>6a</sub> um ca. 0.4 ppm im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (100 MHz) deuten auf die nahezu ausschließliche Beteiligung des Konformers (3a<sub>1</sub>).

Konformativ fixierte Formen liegen auch bei den Salzen (3b)-(3g) vor; (3b) und (3c) enthalten geringe Anteile an *cis*-Isomeren.

Einen neuen intramolekularen Zerfall beobachteten wir bei (3d), das in wasserfreiem Dichlormethan bei Raumtemperatur in etwa 1 h quantitativ Benzaldehyd (4d) und 1-Ethyl-1,2-dithiolium-tetrafluoroborat (6) ergibt.



Das Salz (6) wurde als 2,4,6-Trinitrobenzolsulfonat (6') (Zersp. 153–154°C) isoliert [<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN) von (6'): 1.41 (t, 3H), 2.74 (t von t, 2H), 3.32 (q, 2H), 3.75 (t, 2H), 3.99 (t, 2H), Zuordnung durch Protonen-Entkopplung]. Der

Spektrenhabitus entspricht dem des 1,2-Dithiolan-1,1-di-oxids<sup>[9]</sup>.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

Synthese von (3): 6 bis 8 mmol (1) werden unter Feuchtigkeitsausschluß in 15 ml wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit 2 g Molekularsieb (4 Å, Fa. MERCK) versetzt. Bei 0°C fügt man die äquimolare Menge (2) in 10 ml wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu und röhrt bis zu 3 h unter Argon. Man fällt das Salz (3) mit wasserfreiem Ether, dekantiert ab und trocknet das Rohprodukt bei 0.1 Torr/25°C über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>. Die Salze (3') werden durch Zugabe einer konzentrierten ethanolischen Lösung von Pikrylsulfonsäure zum rohen (3) erhalten und lassen sich aus Acetonitril/Ether oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether umfällen.

Regenerierung von (4): Das getrocknete rohe Tetrafluoroborat (3) wird mit Wasser (5°C) versetzt. Nach wenigen Minuten wird von (5) abfiltriert und der Aldehyd (4) unmittelbar aufgearbeitet oder als 2,4-Dinitrophenylhydrazone gefällt.

Eingegangen am 13. November 1978 [Z 148]

- [1] Übersicht der Hydrolysemethoden: B.-T. Gröbel, D. Seebach, Synthesis 1977, 357.
- [2] R. Kuhn, F. A. Neugebauer, Chem. Ber. 94, 2629 (1961).
- [3] Übersicht: D. Seebach, Synthesis 1969, 17.
- [4] Übersicht der Oxidationen mit NaIO<sub>4</sub>: A. J. Fatiadi, Synthesis 1974, 229.
- [5] F. A. Carey, O. D. Dailey, Jr., W. C. Hutton, J. Org. Chem. 43, 96 (1978).
- [6] I. Stahl, Dissertation, Universität Gießen 1973.
- [7] Übersicht: J. P. Marino in: Topics in Sulfur Chemistry. Vol. 1. Thieme, Stuttgart 1976, S. 68.
- [8] J. B. Lambert, S. J. Featherman, Chem. Rev. 75, 611 (1975).
- [9] L. Field, R. B. Barbee, J. Org. Chem. 34, 316 (1969).

## NEUE BÜCHER

**Fundamentals of Chemical Relaxation (Monographs in Modern Chemistry 10).** Von H. Strehlow und W. Knoche. Verlag Chemie, Weinheim 1977. 1. Aufl., X, 133 S., 41 Abb., 12 Tab., geb. DM 68.00.

Die Relaxationsmethoden für die Messungen schneller Reaktionen, die im wesentlichen auf *Eigen* zurückgehen, haben unsere Kenntnisse über Kinetik und Mechanismen chemischer Reaktionen außerordentlich erweitert. In die Lehrbücher der physikalischen Chemie, selbst in die der chemischen Kinetik, haben diese Untersuchungsmethoden aber nur streifend Eingang gefunden. Deshalb ist die Mühe der Autoren, einen zusammenfassenden Überblick über die Relaxationsmethoden zu geben, sehr zu begrüßen.

Die Autoren steigen dabei in die Theorie nur so weit ein wie für das Verständnis nötig, ohne jedoch die erforderliche Genauigkeit zu vernachlässigen. Deshalb ist die Monographie auch von weniger fortgeschrittenen Studenten leicht zu lesen.

Behandelt werden die Temperatur-, Druck- und Feldsprungmethode sowie die auf Ultraschallabsorption und dielektrischen Verlusten beruhenden „stationären“ Meßmethoden, wobei jeweils neben der Theorie auch experimentelle Anordnungen beschrieben und Rechenbeispiele gegeben werden. Vergleiche der Relaxationsmethoden untereinander sowie mit anderen auf schnelle Reaktionen ansprechenden Methoden zeigen dem Leser, wann er mit Vorteil welche Methode anwenden kann. In den Folgekapiteln wird anhand der Theorie und einiger ausgewählter praktischer Beispiele dargelegt, welche Informationsgrößen aus den Relaxationsmessungen bei optimaler Versuchsdurchführung gewonnen werden können.

Ein vorzügliches Buch, das sich trotz gestraffter Darstellung durch Klarheit und Präzision auszeichnet, dessen Preis jedoch keinesfalls angemessen erscheint.

Ulrich Schindewolf [NB 450]

**Koordinationschemische Katalyse organischer Reaktionen.** Von H. Pracejus. Technische Fortschrittsberichte, Band 64. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden 1977. 287 S., 174 Abb., 12 Tab., geb. ca. DM 50.00.

Auf weniger als 300 DIN-A-5-Seiten hat Pracejus erfolgreich versucht, eine deutschsprachige Zusammenfassung des Gesamtgebietes der koordinationschemischen Katalyse aus der Sicht des Organikers vorzulegen, in die mechanistische Vorstellungen lediglich als die Ordnung förderndes Prinzip Eingang fanden, in der jedoch kinetische (die mechanistischen Vorstellungen begründende) Untersuchungen bewußt nur am Rande erwähnt werden.

Das nach Einführung (21 Seiten) in die Kapitel Hydrierung und Dehydrierung (18), Isomerisierung und Disproportionierung (12), Oxidation (21), nichtoxidative Knüpfung von C-Heteroatom-Bindungen (14), Dimerisation und Oligomerisation (44), Polymerisation (42), Synthesen mit C<sub>1</sub>-Verbindungen (60) gegliederte Büchlein behandelt im letzten Kapitel Beziehungen zwischen homogener und heterogener Katalyse bei Koordinationskatalysatoren (trägerfixierte Komplexverbindungen als Katalysatoren (1), Methoden zur Trägerfixierung (8), Besonderheiten von trägerfixierten Komplekskatalysatoren (3)) und schließlich auf 6 Seiten koordinationschemische Phänomene bei der Katalyse an Metallen und Metalloxiden.

Fakten sind klar geschildert, noch Unverstandenes wird häufig deutlich so bezeichnet. Das Hauptanliegen des Büchleins, fortgeschrittene Studenten, Doktoranden und interessierte Fachkollegen an die noch junge Arbeitsrichtung heranzuführen, wird erfüllt, Tabellen und klare Skizzen erleichtern die Orientierung.

Wer freilich wissen möchte, wie Polyethylen nun tatsächlich gemacht wird, wird über die relativ vollständig zitierten Übersichtsartikel den Weg zur Original- und Patentliteratur suchen müssen und dann freilich bestätigt finden, „daß in der Patentliteratur Tausende von Kombinationen von Übergangsmetallverbindungen mit Hauptgruppenmetallalkylen beschrieben wurden, wobei nahezu alle Übergangsmetalle erwähnt sind“.

Vermißt habe ich einen Hinweis auf die Bedeutung der Mg-Alkyle bei Ziegler-Katalysatoren, auf das System  $TiCl_3 \cdot \frac{1}{3} AlCl_3$  oder auf die zu den eigentlichen Hochleistungskatalysatoren führende Arbeit von *B. Diedrich*, Appl. Polym. Symp. 26, 1 (1975), die Verfahrensübersicht von *Weissermel et al.*, J. Polym. Sci. C 51, 187 (1975) oder das von *J. C. W. Chien* herausgegebene Buch „Coordination Polymerisation“, Academic Press, New York 1975.

Der Satz ist sauber, Strukturformeln sind gedrängt, aber klar, die Papierqualität garantiert noch gute Lesequalität (leichtes Durchscheinen), der Einband erlaubt, das Büchlein häufiger zur Hand zu nehmen – was ihm auch sicher ist. Man kann die Anschaffung jedem Interessierten empfehlen; in jede Institutsbibliothek sollte es mehrfach hinein.

*Hansjörg Sinn* [NB 437]

**Atlas of Metal-Liquid Equilibria in Aqueous Solutions.** Von *J. Krägen*. Ellis Horwood Ltd. und John Wiley & Sons, New York–London–Sydney–Toronto 1978. 1. Aufl., 781 S., zahlr. Abb., geb. £ 35.00.

Dieses Buch befaßt sich nicht mit Komplexbildungsgleichgewichten im allgemeinen, sondern speziell mit den heterogenen Gleichgewichten, die sich einstellen, wenn luft-, d. h. sauerstoff- und kohlendioxid-gesättigte Suspensionen schwerlöslicher Metallhydroxide, -oxide und -carbonate mit Komplexbildnern in verschiedener Konzentration versetzt werden. Insgesamt werden 600 Kombinationen von 45 Metallionen mit 29 anorganisch- und organisch-chemischen Liganden behandelt.

Das Buch besteht fast nur aus graphischen Darstellungen, aus welchen man anschaulich die Löslichkeit der Niederschläge in den Lösungen der Komplexbildner im pH-Bereich von 1 bis 14 und den (reziproken) Anteil der in den Lösungen vorhandenen, nicht koordinativ gebundenen Metallionen ersehen kann. Nur 25 Seiten sind den notwendigen theoretischen Erläuterungen gewidmet. Alle Kurven sind unter Zugrundelegung von aus anderen Untersuchungen ermittelten Komplexbildungskonstanten und Löslichkeitsprodukten mit geeigneten Rechenprogrammen computergezeichnet. Im Hinblick darauf, daß Gleichgewichtskonstanten im allgemeinen von den Lösungspartnern und Löslichkeitsprodukte in hohem Maße von den Fällungsbedingungen abhängen, sind die Angaben sicher nur als orientierend zu betrachten.

Das sehr gut ausgestattete Buch dürfte in erster Linie für Leser interessant sein, die sich mit theoretischer analytischer Chemie beschäftigen. Der Techniker könnte es zu Rate ziehen, wenn es gilt, die Fällung von Metallen aus Salzlösungen zu verhindern.

*Fritz Seel* [NB 441]

**Gas Chromatography with Glass Capillary Columns.** Von *W. Jennings*. Academic Press, New York 1978. 1. Aufl., VII, 184 S., geb. \$ 16.50.

Das Buch will eine Einführung in die Glaskapillar-Gaschromatographie geben. Dieses Vorhaben ist gelungen; man spürt beim Lesen, daß hier ein Praktiker seine Erfahrungen mitteilt.

Beginnend von der Herstellung der Säulen, dem Ziehen und Belegen, dem Einbau der Säule in das Gerät über eine Diskussion der Einführsysteme und der Retentionszeitmessung bis zur Probenvorbereitung enthält das Buch alles, was der Anfänger und auch Fortgeschrittene über Glaskapillar-Gaschromatographie wissen sollte. *Jennings* hat es sehr gut verstanden, die Kernpunkte der Problematik der Glaskapillar-Gaschromatographie herauszuarbeiten, er zeigt Fehlermöglichkeiten und Gefahren auf und wie man sie überwindet.

Im letzten Teil sind einige Beispiele für Problemlösungen enthalten. Dieser Teil ist etwas kurz und in der Stoffauswahl willkürlich geraten. Nichtsdestoweniger kann die Anschaffung dieses verständlich geschriebenen Buches uneingeschränkt empfohlen werden.

*Gerhard Spiteller* [NB 443]

**Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology.** Vol. 1.

A to Alkanolamines. Herausgegeben von *H. F. Mark, D. F. Othmer, C. G. Overberger* und *G. T. Seaborg*. John Wiley & Sons, London 1978. 3. Aufl., XXIX, 967 S., geb. £ 50.00.

Der Kirk-Othmer erscheint nunmehr in der dritten, völlig neubearbeiteten Auflage.

Der Eindruck, den der erste Band dieser Neuauflage vermittelt, ist in mehrerer Hinsicht bestechend. Die Herausgeber sind dem Grundsatz treu geblieben, ein straff gefaßtes und gut geordnetes Nachschlagewerk zu erstellen, das eine hervorragende Informationsquelle für alle Hersteller und Verbraucher chemischer Produkte ist. Dabei wurden in die einzelnen Kapitel der Neuauflage viele Aspekte eingearbeitet, die in den vergangenen zehn Jahren an Bedeutung gewonnenen, z. B. energetische Betrachtungen sowie sicherheitstechnische und toxikologische Daten. Ferner werden jetzt neben den britischen Maßeinheiten die internationalen SI-Einheiten verwendet, was die Benutzung des Werkes in vielen Ländern erleichtern dürfte.

Sowohl die verfahrenstechnisch orientierten Kapitel des ersten Bandes (z. B. über Absorption, Adsorption, Luftreinhaltung) als auch die stofflich orientierten Abschnitte (wie Acetaldehyd, Essigsäure, Aceton, Acetylen, Acrylamid, Acrylsäure, Acrylester, Acrylfasern, Acetonitril, Alkohole) geben den neuesten technologischen Stand wieder und sind in ihrer Klarheit und Prägnanz kaum zu überbieten.

So wird der Kirk-Othmer mit seiner dritten Auflage sicher dem Anspruch gerecht, das führende englischsprachige Nachschlagewerk der technischen Chemie zu sein. Es bleibt nur zu hoffen, daß die folgenden 24 Bände in möglichst rascher Folge erscheinen.

*R. Steiner* [NB 444]

**Collision Spectroscopy.** Herausgegeben von *R. G. Cooks*. Plenum Press, New York–London 1978. 1. Aufl., XIV, 458 S., geb. \$ 54.60.

Die den Physikern schon lange bekannten Molekülstrahl-Experimente haben sich in den letzten Jahren in der Variante der Ionenstrahl-Prozesse einen festen Platz innerhalb des methodischen Repertoires von Chemikern und Physikochemikern erobert. Die Informationen aus solchen Experimenten betreffen scheinbar verschiedenartige Aspekte, z. B. die Strukturbestimmung gasförmiger Ionen, die Analyse von Reaktionsmechanismen und die Beschreibung der dynamischen Verhältnisse von Ion/Molekülreaktionen in der Gasphase. Eine Zusammenfassung des Standes der theoretischen Erkenntnis und eine subtile Diskussion der heute verfügbaren experimentellen Sonden war dringend geboten – und der Herausgeber hat diese Lücke in Zusammenarbeit mit kompetenten Kollegen im vorliegenden Buch souverän geschlossen. In den sieben Kapiteln spiegeln sich nicht nur die wichtigsten bis 1974 publizierten Arbeiten wider (insgesamt 650 Referenzen, die teilweise