

Bei präparativen, elektrochemischen und spektroskopischen Untersuchungen an einer Reihe von Indenderivaten zeigte sich, daß die reduktive Arylverschiebung ausschließlich über diamagnetische *Dianionen* erfolgt, deren Bildung durch vorgelagerte Ionenpaargleichgewichte thermodynamisch begünstigt wird.

Verhindert man die Erzeugung von Dianionen durch Komplexierung der Gegenionen mit einem makrocyclischen Liganden oder durch Zugabe eines geeigneten Redoxpartners (Schema 1), so erhält man bei tiefen Temperaturen relativ beständige Radikalananionen^[12], die bei Raumtemperatur unter Dimerisierung und Fragmentierung weiterreagieren (vgl. Supplement). Das unterschiedliche Verhalten der einzelnen Oxidationsstufen (und Elektronenkonfigurationen) ist in Schema 1 am Beispiel des Dihydrospirobiindens **1a** skizziert; Tabelle 1 zeigt, wie sich die Produktverteilung mit den Reaktionsbedingungen ändert.

Tabelle 1. Alkalimetall-Reduktion von **1a** in DME bei Raumtemperatur.

Reaktionsbedingungen [a]	Fragmentierung [b] 3a	Umlagerung [b] 6a
K	20	80
K/[2.2.2]Cryptand	100	0
K/Biphenyl	100	0

[a] Umsetzung in zugeschmolzener Glasapparatur; nach der Umsetzung wurde mit Sauerstoff-freiem EtOH/AcOH „gequencht“. [b] Relative Ausbeuten [%]; isolierte Ausbeuten und Nebenprodukte siehe Supplement.

Die „alternierende“ Umlagerungstendenz von Neutralmolekül^[14], Radikal anion und Dianion bestätigt die „Yamaguchi-Regeln“, nach denen lineare Übergangszustände (Fragmentierung) bei Radikalreaktionen erlaubt, cyclische Übergangszustände (Umlagerung) hingegen verboten sein sollten.

Die ET-induzierte Ringöffnung von Cyclobuta[1]phenanthren kann nach unseren jüngsten Beobachtungen sowohl über ein Radikal anion als auch über ein Dianion verlaufen. Die radikalische Ringöffnung findet jedoch nur dann statt, wenn sich Ionenpaare bilden können^[21]. Dieser Befund liefert eine weitere Bestätigung für die Wirksamkeit von Orbital- und Spinsymmetrieverboten bei pericyclischen Radikalreaktionen. Aber auch dieses Beispiel zeigt, daß die Verbote mit Hilfe der Gegenionen umgangen werden können.

Eingegangen am 28. Februar 1980,
in erweiterter Fassung am 21. Dezember 1982 [Z 417]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 210-221

- [5] L. Salem: *Electrons in Chemical Reactions: First Principles*. Wiley, New York 1982, S. 96 und 189.
 [7] L. L. Miller, R. F. Boyer, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 646.
 [12] H. Kiese, *Chem. Ber.* 111 (1978) 1908.
 [14] H. Kiese, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1097.
 [21] H. Kiese, *Euchem Conf. Pericyclic Reactions*, Ferrara 1982.

NEUE BÜCHER

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Herausgegeben von E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley †, W. M. Weigert † und E. Weise. Verlag Chemie, Weinheim 1982. 4. Aufl. Band 21: Schwefel bis Sprengstoffe. XIV, 697 S., geb. DM 525.00.

Der vorliegende Band der 4. Auflage des Ullmann^[1] enthält mit den Kapiteln über die Elemente Schwefel und Silicium und über deren Verbindungen wesentliche Bereiche der industriellen Anorganischen Chemie; die zugehörigen Stichwörter behandeln Gebiete, die teilweise auch in die Organische Chemie hineinreichen, wie z. B. die Silicone und die Schwefelfarbstoffe. Die weiteren Stichwörter aus der Anorganischen Chemie betreffen das Selen und seine Verbindungen (8 S.), die Seltenen Erden (37 S.), das Silber einschließlich seiner Verbindungen und Legierungen (54 S.) sowie Sinterreisen und Sinterstahl (29 S.). Weiterhin werden Seide (7 S.), Seifen (18 S.), Sorbinsäure (5 S.), Sera und Impfstoffe (38 S.) sowie Spasmolytika (13 S.) behandelt. Vier Stichwörter zur Anwendungstechnik vervollständigen den Band: Schneiden und Schweißen (22 S.), Solartechnik (37 S.), Spiegel (4 S.) und Sprengstoffe (61 S.). Diese Aufzählung demonstriert vor allem die Breite der technischen Anwendungen, welche die Chemie gefunden hat. Natürlich fließen in die einzelnen Anwendungsbereiche immer Grundlagen aus mehreren Bereichen der Naturwissenschaften ein; dennoch ist es interessant zu sehen, wieviel Grundlagenwissen aus der Chemie sowohl für ein so aktuelles Gebiet wie die Solartechnik als auch für ein so

klassisches wie die Herstellung von Spiegeln benötigt wird.

Eigentlich brauchte es nicht mehr gesagt zu werden: Auch dieser Band ist hinsichtlich Darstellung und Ausstattung von der bekannten Ullmann-Qualität, die inzwischen schon eine Art Markenzeichen geworden ist.

Ulfert Onken [NB 574]

Properties of Liquids and Solutions. Von J. N. Murrell und E. A. Boucher. John Wiley & Sons, Chichester 1982. X, 288 S., geb. £ 8.90.

Das vorliegende Buch bietet eine ausgezeichnete Einführung in die grundlegenden Kenntnisse über Flüssigkeiten. In 13 Kapiteln werden nahezu alle für Chemiker, Biologen, Physikochemiker und andere Naturwissenschaftler relevanten Gebiete in kurzer, aber doch gut verständlicher Form behandelt: In Kap. 1 wird eine kurze allgemeine Einführung gegeben, und in Kap. 2 werden die Grundlagen der zwischenmolekularen Kräfte diskutiert. Kap. 3 gibt Aufschluß über die derzeitigen Theorien und Modellvorstellungen von Flüssigkeiten, wobei auch modernste Entwicklungen aus der statistischen Thermodynamik und von Computersimulationen nicht fehlen. Thermodynamische Eigenschaften reiner Flüssigkeiten werden in Kap. 4 behandelt und in Kap. 5 die flüssigen Kristalle (allerdings ziemlich kurz). In Kap. 6 folgt die Diskussion von Mischungen aus Nichtelektrolyten und in Kap. 7 die des Phasenverhaltens von Mehrkomponenten-Systemen. Kap. 8 ist den polaren Flüssigkeiten gewidmet und Kap. 9 wäßrigen Elektrolytlösungen. Chemische Gleichgewichte in Lösung sind das Thema von Kap. 10. Polymerlösungen und ihre

[*] Vgl. *Angew. Chem.* 94 (1982) 563.

speziellen Eigenschaften werden in Kap. 11 behandelt, in Kap. 12 die Problematik von flüssigen Grenzschichten und Adsorptionsphänomenen und in Kap. 13 kolloidale Systeme. Dabei werden nicht nur allgemeine, grundlegende Ausführungen gegeben, sondern oft an besonders interessanten Systemen gleich direkte Anwendungsmöglichkeiten diskutiert. So wird z. B. im Kap. 8.5 das Strukturmodell von Wasser erläutert, wie es sich aus den verschiedenen Untersuchungen ergeben hat. Dort wo es möglich ist, werden auch statistische und thermodynamische Modelle so weit erläutert, wie dies zum prinzipiellen Verständnis notwendig ist.

Obwohl das Buch eine Einführung geben soll (und auch gibt), werden einige Grundkenntnisse in verschiedenen Gebieten vorausgesetzt: Grundlegende thermodynamische Beziehungen, aus der statistischen Mechanik nur die Boltzmann-Verteilung und die Zustandssumme und aus der Quantenmechanik einige wenige Grundkonzepte der Theorie der chemischen Bindung. Die Reihenfolge der behandelten Themen ist fast ausschließlich nach dem Schwierigkeitsgrad ausgewählt (z. B. Nichtelektrolyte vor den Elektrolyten und Kolloiden). Dies hat seinen Grund darin, daß das Buch im wesentlichen aus einem Vorlesungskurs der Autoren an der University of Sussex entstanden ist. Als Begleittext für eine entsprechende Vorlesung für Naturwissenschaftler ist das Buch wohl auch am geeignetsten, obwohl es interessierten Studierenden auch zur Selbstlektüre zu empfehlen ist. Der Preis ist durch die recht gute Ausstattung des Buches gerechtfertigt.

Rüdiger N. Lichtenhaller [NB 577]

Industrial Electrochemistry. Von D. Pletcher. Chapman & Hall, London 1982. XII, 325 S., geb. £ 22.50.

Die Entwicklung der industriellen Elektrochemie hat in den letzten 20 Jahren große Fortschritte gemacht. Klassische Verfahren wie die Chloralkalielektrolyse und die Wasserelektrolyse wurden durch neue Materialtechnologien revolutioniert. Organische Elektrosynthesen, die großtechnische Elektrotauchlackierung und Brennstoffzellen kamen erstmals hinzu. Andere Gebiete wie die Aluminiumelektrolyse und die Akkumulatoren waren vergleichsweise stationär. Das vorliegende Buch von Pletcher will den aktuellen Stand darstellen. Dieses Vorhaben ist gut gelungen. Alle Gebiete der angewandten Elektrochemie werden behandelt; darunter sind auch solche wie Batterien und elektrochemische Analytik, die man unter dem Titel nicht vermutet hätte. Es werden grundsätzlich nur industriell durchgeführte Verfahren diskutiert, ohne Rücksicht auf die historische Entwicklung und auf gegenwärtig sich in der Entwicklung befindende Projekte. Als Literatur werden vorzugsweise Monographien zitiert; Schlüsselpatente sind nicht explizit angegeben.

Das Buch ist in elf Kapitel eingeteilt. Die elektrochemischen und verfahrenstechnischen Grundlagen werden zu Beginn elegant und exakt abgehandelt. Die strenge Definition der Begriffe Material- und Stromausbeute ist nützlich. Die Raumzeitausbeute wird hingegen nur allgemein diskutiert, obwohl eine Beziehung leicht abzuleiten ist.

In den nächsten Abschnitten finden sich die elektrolytischen Prozesse der Anorganischen Chemie inclusive Gewinnungs- und Raffinationselektrolysen der Metalle. Beim Diaphragmaverfahren der Chloralkalielektrolyse werden die neuesten Zellen vorgestellt. Daß die Asbestsuspension durch Vakuumtechnik auf die Eisennetzkathode aufgebracht wird, hätte nicht unerwähnt bleiben sollen. Die „DSA expanded anode“ in Tabelle 3.3 bedeutet nicht nur Streckmetallstruktur, sondern auch Ausdehnung nach der

Montage, um einen engen Kontakt mit dem Diaphragma zu gewährleisten.

Bei organischen Elektrosynthesen dominiert immer noch das Monsanto-Verfahren. Seine neue Variante (ungeteilte Zellen), die erst 1981 bekannt geworden ist, wird ausführlich beschrieben. In der Tabelle, welche die kleineren Prozesse zusammenfaßt, ist bei der anodischen Methoxylierung des Furans versehentlich 2,5-Dihydrofuran als Edukt genannt.

Die Fülle der elektrochemischen Oberflächentechniken, die gegenwärtig praktiziert werden, findet auch in diesem Buch ihren Niederschlag. Stichworte sind Galvanotechnik, Anodisieren, Elektrotauchlackierung, elektrochemisches Formen und Fräsen. Die kathodische Elektrotauchlackierung hat sich jetzt nicht nur in USA, sondern auch in Europa weitgehend durchgesetzt. Gleichung 7.6 ist irreführend: Aus cyanidischen Silberbädern erfolgt die Durchtrittsreaktion nach Gerischer über Komplexe mit niedriger Koordinationszahl. Dem Korrosionsschutz und der elektrochemischen Abwasserreinigung sind weitere Kapitel gewidmet.

Das Buch ist gut ausgestattet und reichlich bebildet, vorzugsweise aus englischen Quellen. Es gibt einen prägnanten Überblick über den gegenwärtigen Stand der industriellen Elektrochemie einschließlich der Randgebiete. Insoweit repräsentiert es eine wertvolle Ergänzung zur Vielzahl der Buchveröffentlichungen, die die Elektrochemie mehr vom theoretischen und grundlagenorientierten Standpunkt darstellen. In einer zukünftigen Auflage sollten Produktionszahlen, auch die konkurrierender chemischer Verfahren, aufgenommen werden. Im übrigen wird nur das, was ist, nicht was einmal war oder einmal sein könnte, präsentiert. Aber dies war genau die Absicht des Autors.

Fritz Beck [NB 576]

Neuerscheinungen

Die im folgenden angezeigten Bücher sind der Redaktion zugesandt worden. Nur für einen Teil dieser Werke können Rezensionen erscheinen, da die Seitenzahl, die dafür zur Verfügung steht, begrenzt ist. Alle aufgeführten Werke können über W & P Buchversand für Wissenschaft und Praxis, Boschstraße 12, D-6940 Weinheim, bezogen werden. Tel. (06201) 60 26 53 (606-0), Telex 465 516 vchwh d, Telefax (06201) 602 328.

Elektrolyse der Nichteisenmetalle. Herausgegeben von der GDMB Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute. Verlag Chemie, Weinheim 1982. IX, 478 S., broschiert, DM 128.00. – ISBN 3-527-25941-4

Inorganic Geochemistry. Von P. Henderson. Pergamon Press, Oxford 1982. XV, 353 S., broschiert £ 9.25. – ISBN 0-08-020447

Techniques of Chemistry. Vol. 17: Applications of Lasers to Chemical Problems. Herausgegeben von T. R. Evans. John Wiley & Sons, Chichester 1982. XI, 291 S., geb. £ 42.50. – ISBN 0-471-04949-2

Fragrance Chemistry. The Science of the Sense of Smell. Herausgegeben von E. T. Theimer. Academic Press, New York 1982. XIII, 635 S., geb. \$ 89.50. – ISBN 0-12-695850-0