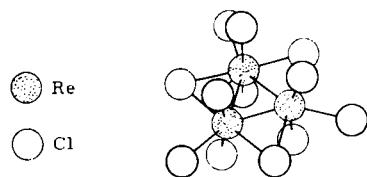


Eine Kristallstrukturuntersuchung des Cäsium-tetrachloro-rhenats(III), CsReCl_4 , ergab völlig unerwartete Resultate. Während nach der Ligandenfeld-Theorie eine tetraedrische Struktur vorausgesagt wurde, zeigte die Röntgenstrukturanalyse von *W. T. Robinson, J. E. Fergusson und B. R. Penglaff*, daß das ReCl_4^- -Ion trimer ist. Die drei Re-Atome bilden ein Dreieck. Jedes Re-Atom ist mit zwei Brücken-Cl-Atomen und drei endständigen Cl-Atomen (einem in der Ebene der Re-Atome und zwei außerhalb dieser Ebene) verbunden. Die Koordinationszahl des Rheniums ist somit 7, die Re-Atome sitzen jeweils im Zentrum einer verzerrten pentagonalen Bi-pyramide. Die Bindungslängen betragen: $\text{Re}-\text{Re} = 2,50 \text{ \AA}$,



$\text{Re}-\text{Cl}$ (Brücke) = 2,43 Å, $\text{Re}-\text{Cl}$ (endständig, außerhalb der Ebene der Re-Atome) = 2,35 Å und $\text{Re}-\text{Cl}$ (endständig, in der Ebene der Re-Atome) = 2,60 Å. / Proc. chem. Soc. (London) 1963, 116 / -Ko. [Rd 661]

Technetiumtrioxidoxyfluorid, TcO_3F , (1), wurde von *H. Selig und J. G. Malm* erstmals in Gramm-Mengen dargestellt. Es bildet sich bei 150 °C aus TcO_2 und Fluor. (1) wurde in einer mit Trockeneis gekühlten Vorlage aufgefangen; die gelben Kristalle schmelzen bei 18,3 °C zu einer gelben Flüssigkeit. Der extrapolierte K_p liegt etwa bei 100 °C. Als Nebenprodukt entsteht eine farblose Substanz, die ohne Rückstand hydrolysiert, vermutlich ein anderes Oxyfluorid des siebenwertigen Tc. (1) läßt sich bei Zimmertemperatur unzersetzt in Nickel- oder Monelgefäßen aufbewahren, greift aber sogar trockenes Pyrex- oder Quarzglas an. Mit überschüssigem Wasser hydrolysiert (1) zu HTcO_4 und HF, mit überschüssigem Fluor bildet sich bei 4 atm nur TcF_6^- . / J. inorg. nuclear Chem. 25, 349 (1963) / -Kr. [Rd 657]

Den Schmelzpunkt und den Zersetzungspunkt von Urannitrid maßen *W. M. Olson und R. N. R. Mulford*. Sie erzeugten UN bei 900 °C aus U-Folie und N_2 und zerstörten durch Erhitzen auf 1600 °C etwa entstandene höhere Nitride. Unterhalb 2500 °C zersetzt sich UN nach

UN (fest) → U (flüss., gesätt. mit N_2) + $\frac{1}{2} \text{N}_2$ (gasf.)
Bei mehr als 2,5 atm N_2 -Druck schmilzt das UN kongruent bei 2850 ± 30 °C. Aus thermodynamischen Daten ließ sich die Abhängigkeit des scheinbaren F_p vom Zersetzungspunkt unter der Annahme berechnen, daß das flüssige U keinen N_2 aufnimmt. Bei tieferen Temperaturen nähern sich die berechnete und die gemessene Kurve einander. / J. physic. Chem. 67, 952 (1963) / -Kr. [Rd 656]

Die Schwingungsspektren von Xenontetra- und -hexafluorid maßen *H. H. Claassen, J. G. Malm und C. L. Chernick*. Das IR-Spektrum von gasförmigem XeF_4 zeigt intensive Banden bei 123, 291 und 586 cm^{-1} , schwache bei 1105 und 1136 cm^{-1} . Im Raman-Spektrum von festem XeF_4 findet man starke Linien bei 502 und 543 cm^{-1} und schwache bei 235 und 442 cm^{-1} . Diese Ergebnisse schließen ein tetraedrisches Molekül aus und sprechen für die Symmetrie D_{4h} mit Fluoratomen an den Ecken eines Quadrats. XeF_6 zeigt eine sehr starke Bande bei 610 cm^{-1} und schwache bei 1230 und etwa 1100 cm^{-1} . Der Vergleich mit anderen Hexafluoriden macht oktaedrische Symmetrie wahrscheinlich. Die niedrigste Eigenfrequenz wurde bis jetzt nicht gefunden, da XeF_6 mit den Fenstermaterialien reagiert. / 144. Meeting Amer. chem. Soc. 1963, 62P / -Hz. [Rd 649]

Konzentrationsunterschiede zwischen Oberfläche und Kristallinnerem fanden *J. T. Kummer und J. D. Youngs* bei verdünnten festen Lösungen von CaCl_2 in NaCl . Zur Analyse der Oberflächenkonzentration wurde die bessere Löslichkeit von CaCl_2 in Aceton ausgenutzt. Die feste Lösung zeigt bei der HCl-Abspaltung aus Äthylchlorid eine höhere katalytische Aktivität als reines NaCl . Diese Tatsache kann durch die hohe Oberflächenkonzentration an Ca^{2+} erklärt werden. / J. physic. Chem. 67, 107 (1963) / -Hz. [Rd 655]

Flammenspektrophotometrische Messungen an ausgeblendeten Teilen der Flamme zur Untersuchung der Anregung führte *B. E. Buell* durch. In der Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme wurde für zahlreiche Elemente (Verbindungen in organischen Lösungsmitteln gelöst) die Abhängigkeit von Anregungspotential und Dissoziationsenergie von der Höhe der maximalen Emission über der Brennerspitze und vom Lösungsmittelverstärkungsfaktor bestimmt. Mit steigendem Anregungspotential nimmt der Lösungsmittelverstärkungsfaktor zu (bis über 4000fach), und die Höhe der maximalen Emission in der Flamme nimmt ab. Als mögliche Erklärung dafür werden Chemilumineszenz und chemische Reduktion in der Flamme angegeben. / Analytic Chem. 35, 372 (1963). / -Me. [Rd 592]

Die Bestimmung von Elektronen-Energiezuständen durch Elektronenstoß beschreiben *A. Kuppermann und L. M. Raff*. Durch ein Gas unter einem Druck von etwa 10^{-4} Torr wird ein Strahl monoenergetischer Elektronen zwischen 25 und 75 eV geschickt. Die Energie der gestreuten Elektronen wird durch geeignete Bremsfelder analysiert; der Energieverlust der Elektronen liefert die Anregungsenergie der Moleküle. Es werden auch optisch verbotene Übergänge hervorgerufen, daher ist die Methode besonders zur Auffindung niedriger Triplettzustände geeignet. Die Zuverlässigkeit der Methode wurde an He und H_2 getestet und dann auf Äthylen und andere Moleküle angewendet. Bei Äthylen wurden zwei optisch verbotene Übergänge bei 4,6 und 6,5 eV gefunden. Der erste gehört zu einem Triplettzustand, der zweite entspricht wahrscheinlich einem symmetrieverbotenen Übergang. / 144. Meeting Amer. chem. Soc. 1963, 6P / -Hz. [Rd 648]

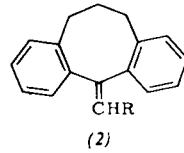
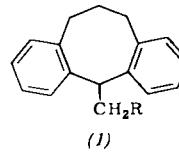
Eine einfache Siliciumtetraacetat-Synthese besteht in der Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit tert. Butyl-acetat, berichten *R. C. Mehrotra und B. C. Pant*. Man arbeitet bei Zimmertemperatur in überschüssigem tert. Butylacetat als Lösungsmittel und erhält $\text{Si}(\text{OOC}-\text{CH}_3)_4$ in praktisch quantitativer Ausbeute. Dimethyldichlorsilan reagiert langsamer und liefert erst beim Kochen mit tert. Butylacetat nahezu quantitative Ausbeuten von Dimethyl-diacetoxysilan. Noch langsamer reagiert Trimethylchlorsilan. / Tetrahedron Letters 1963, 321 / -Ko. [Rd 662]

Umsetzungen mit Na-Hydrazid/Hydrazin, einem starken Reduktionsmittel, untersuchten *Th. Kauffmann, Ch. Kosei und W. Schoeneck*. Es reduziert im Unterschied zu Hydrazin bei O_2 -Ausschluß zahlreiche ungesättigte mehrkernige Kohlenwasserstoffe, wobei isolierte $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen erhalten bleiben. Die Reduktion wird bei 0–55 °C in Benzol oder Äther vorgenommen (Vorsicht! gelegentlich Zers.): trans-Stilben → Dibenzyl, 92 % Ausbeute; 1,4-Distyrylbenzol → 4-(β -Phenäthyl)-1-styrylbenzol (bei 0 °C), 95,5 %; bei 50–55 °C → 1,4-Di-(β -phenäthyl)-benzol, 93 %; 1,4-Diphenylbutadien-(1,3) → 1,4-Diphenylbutan, 43 %; Cyclooctatetraen → Cyclooctatrien-(1,3,5), 85 %; Phenanthren → 9,10-Dihydrophenanthren, 92 %; Tetracen → 9,10-Dihydrotetracen, 84 %. / Chem. Ber. 96, 999 (1963) / -Ma. [Rd 583a]

Coleon A und B, zwei neue Blattfarbstoffe, haben *C. H. Eugster, H.-P. Küng, H. Kühnis und P. Karrer* aus dem afrikanischen Strauch *Coleus igniarius* (Schweinf.) durch Benzol-Extraktion der Trockenblätter, Verteilung zwischen Petroläther/Benzol/Methanol/Wasser und Chromatographie an Polyamid (Grilonpulver) isoliert und charakterisiert. Coleon A, (1), $C_{20}H_{22}O_6$, leuchtend rote Prismen, $F_p = 136-136,5^\circ C$, $[\alpha]_D^3 = +100^\circ$ (A.), $+80^\circ$ (Chlf.); durch Dithionit, Zn, Sulfit zur Leukoverbindung reduzierbar, mit Luft reoxydierbar, bildet Schwermetallkomplexe, einen violetten Borsäurekomplex, ist NaOH- und sodalöslich und bildet eine Monomethoxy-Verbindung (CH_2N_2). Coleon B, (2), $C_{19}H_{20}O_6$, ockergelbe-hellorange Prismen, $F_p = 258-259^\circ C$, $[\alpha]_D \sim +130^\circ$ (A.), -16° (Chlf.), ist nicht wie (1) reduzierbar, bildet ein gelbes Triacetat, $F_p = 174-176^\circ C$, einen Trimethyläther, gelbe Nadeln, $F_p = 107-108^\circ C$, einen Tetramethyläther, $F_p = 120-121^\circ C$ und unterscheidet sich stark von (1). (1) ist ein dem Droseron verwandtes Chinon, (2) scheint kein Chinon zu sein. / *Helv. chim. Acta* 46, 530 (1963) / -De. [Rd 582]

[Rd 582]

Dibenzo[a,d][1,4]cyclooctadien-Derivate, neue psychotrope Wirkstoffe, wurden von *S. O. Winthrop, M. A. Davis, F. Herr, J. Stewart und R. Gaudry* durch Behandeln von Dibenzo[a,d][1,4]cyclooctadien-5-on mit basisch substituierten Grignard-Reagenzien erhalten. Aus den zunächst entstehenden 5-Dialkylaminoalkyl-5-hydroxy-Verbindungen wurden die entspr. Dialkylaminoalkyl- und -alkyliden-Verbindungen (1) und (2) synthetisiert, welche analog den in der Therapie



eingeführten Dibenzo[a,d][1,4]cycloheptadien-Verbindungen eine zentrale und periphere pharmakologische Wirkung entfalten, aber weniger zentral wirksam sind als Amitriptylin. / *J. med. pharmac. Chem.* 6, 130 (1963) / -De. [Rd 601]

LITERATUR

Chemie der Heterocyclen – eine Einführung, von *A. Albert*, übers. von *F. Arndt*. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. 1962. 1. Aufl., VI, 399 S., 27 Abb., geb. DM 46.-.

Obwohl mehr als ein Drittel aller bekannten organischen Verbindungen zu den Heterocyclen zählt und die große Bedeutung dieses Gebietes zu keiner Zeit in Frage stand, muß es als erstaunlich angesehen werden, daß es bis vor kurzem nicht möglich war, sich an Hand eines kurzen Lehrbuches in die heterocyclische Chemie einzuarbeiten. Die kurzgefaßten Abhandlungen der Heterocyclen im Rahmen allgemeiner Lehrbücher der organischen Chemie ließen stets die tieferen Zusammenhänge der Ringsysteme vermissen, und auch die Monographien über einzelne heterocyclische Verbindungsklassen und die umfangreichen, mehrbändigen Standardwerke trugen nicht wesentlich zum Verstehen dieses Gebietes bei.

In der Reihe verschiedener Neuerscheinungen muß daher besonders auf die bedeutungsvolle Sonderstellung des Buches „Chemie der Heterocyclen“ von *A. Albert*, das durch seine nunmehr vorliegende Übersetzung auch dem deutschsprechenden Leser leichter zugänglich geworden ist, hingewiesen werden [1].

Der Autor hat erstmalig das große Gebiet der heterocyclischen Chemie in seinem logischen und rationellen Aufbau erkannt und durch die geglückte Unterteilung in Heteroparaffine, Heteroäthylene und Heteroaromatene den wesentlichsten Merkmalen der einzelnen Ringsysteme Rechnung getragen. Das neuartige Einteilungsprinzip vermittelt einen tiefen Einblick in die strukturellen Zusammenhänge und läßt die bislang vorherrschende verwirrende Mannigfaltigkeit der Heterocyclen vergessen. Die Heteroparaffine (S. 5) stellen die vollkommen gesättigten Heterocyclen dar, während unter dem Begriff Heteroäthylene (S. 242) die partiell ungesättigten, nicht-aromatischen Vertreter zusammengefaßt sind. Die große Gruppe der Heteroaromatene (S. 32) erfordert eine weitere naturbedingte Aufgliederung in die unter einem π -Elektronenmangel stehenden stickstoffhaltigen Sechsringe (S. 42) und die zu den π -Elektronenüberschüß-Verbindungen zählenden Fünfring-Heteroaromatene (S. 134 bzw. 201). Die sehr zahlreichen grundlegenden chemischen Reaktionen werden in einer klaren, ausführlichen Beschreibung abgehandelt. Auf ihre mechanistische Darstellung wird ebenso wie auf die Wiedergabe der sonst üblichen Reaktionsgleichungen verzichtet. Der Leser wird dadurch zur Mitarbeit gezwungen, die seine ganze Konzentration und Vertiefung in die Materie erfordert.

Neben Synthesen werden vor allem physikalische Daten genannt und auf das Vorkommen und die Bedeutung der jewei-

[1] Vgl. *Angew. Chem.* 72, 874 (1960).

ligen Verbindungen hingewiesen. Viel Platz wird den strukturellen Beziehungen der Stoffe eingeräumt. Strukturen und chemische Eigenschaften stehen dabei im Vordergrund und werden sehr eingehend behandelt. Bei den Strukturformeln wurde erfreulicherweise auf eine konsequent richtige Wiedergabe der vorherrschenden tautomeren Formen besonderer Wert gelegt. Die große Bedeutung der physikalischen Eigenschaften kommt in den Kapiteln Spektren (S. 293), Ionisationskonstanten (S. 325), Reduktions-Oxidations-Potentiale (S. 336) und Dipolmomente (S. 341) zum Ausdruck. Die Abbildungen und tabellierten Werte bewähren sich besonders gut und lassen das Erarbeitete leichter verstehen. In einem weiteren Abschnitt (S. 348) werden die Strukturen von 12 gut ausgewählten Beispielen der Naturstoffreihe an Hand ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften besprochen und mit dieser Anwendung der Gültigkeitsbereich der dargelegten Prinzipien umrissen. Bemerkungen zur Planung neuer Synthesen beschließen dieses interessante Buch.

Die mehr als 1000 Literaturzitate, die in der Übersetzung erfreulicherweise auf jeder Seite eingefügt sind, umfassen die wichtigsten Arbeiten auf dem heterocyclischen Gebiet und erlauben, da sie bis 1962 herauf reichen, eine schnelle und nahezu vollständige Orientierung über das Wesentliche. Durch die Aufnahme jüngster Forschungsergebnisse, wie etwa der Diazirine, dem unsubstituierten Pyran und einer Zusammenstellung der Elektronendichte-Diagramme der häufigeren heteroaromatischen Ringsysteme (S. 40), haben sich Autor und Übersetzer bemüht, das Buch auf den neuesten Stand der Wissenschaft zu bringen. (Vergessen wurden u. a. die sehr glatt verlaufenden, eleganten Synthesen des Pyrimidins und Purins).

Druck und Ausstattung des Buches sind vorzüglich, und die übersichtlichere und klarere Anordnung von Text und Formelbildern macht es leichter lesbar als das englische Original. Besonders wertvoll erscheinen die bezifferten Formeln der wichtigsten Ringsysteme auf den Vorsatzblättern zu Beginn und am Ende des Buches. Die ausgezeichnete Übersetzung verdient besondere Erwähnung.

Natürlich ist auch diese Neuerscheinung nicht frei von kleinen Fehlern und Irrtümern. So wird z. B. auf Seite 6 die Existenz von γ -Pyran verneint, während seine gelungene Synthese auf S. 266 beschrieben ist, und auf S. 32 müßte es dem englischen Text zufolge nicht „in der zweiten Hälfte...“, sondern vielmehr „im zweiten Quartal...“ heißen.

Entscheidend ist jedoch die Gesamtkonzeption dieses Buches, die es ohne Frage zum wichtigsten und aufschlußreichsten deutschen Spezialwerk auf dem heterocyclischen Gebiet macht.