

während eine der beiden Singuletspezies keine Stereospezifität bei der Anlagerung an Olefine zeigt und mit Kohlenwasserstoffen sowohl Allen als auch Propin liefert. Die andere Singuletspezies, die durch einen heißen Kohlefaden erzeugt wurde, setzt sich mit Kohlenwasserstoffen nur zu Allen um.

Auf eine Reihe von Kurzvorträgen soll ebenfalls eingegangen werden. D. H. Johnson (Blackley, England) berichtete, daß sich *n*-Butene bei 350 °C mit einem γ -Al₂O₃/CuO/KCl-Katalysator zu 1,4-Dichlorbutadienen umsetzen lassen. A. J. Shuttleworth beschrieb die Pyrolyse von *trans*-1,2-Dichloräthylen zu den Trichlorbenzolen, wenig Dichlorbenzolen und vier isomeren Trichlorbutadienen.

Die Isomerisierung von *cis*-2-Buten in *trans*-2-Buten gelang R. W. Hummel (Wantage, England) durch γ -Bestrahlung in Gegenwart von 1% SF₆ bei 30 °C in einer Argon-Atmosphäre. O. Onsager (Oslo, Norwegen) konnte Propen zu *cis*-2-Hexen, 2,3-Dimethyl-1-butene, 2-Methyl-1-penten und 4-Methyl-1-penten dimerisieren. Als Katalysatoren dienten Tetramethylcyclobutadiennickeldichlorid, Äthylaluminiumdichlorid und Tri-*n*-butylphosphin. C. F. Kohll (Amsterdam, Niederlande) beschrieb die Synthese von Vinylestern durch PdCl₂-katalysierte Reaktion von Äthylen und Natriumacetat in Eisessig.

Über die Hydrierung ungesättigter Polymere sowie von *n*-Dodecen, Styrol und Diphenylacetylen berichtete J. M. Locke (Southampton, England). Der Katalysator wurde durch Mischen von Bis(isopropylsalicylato)nickel und *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran oder Diglyme gewonnen. Wie J. D. Littlehailes (Runcorn, England) feststellte, liefert die Hydridomerisierung von Arylnitril fast quantitative Ausbeuten an Adiponitrit, wenn sie mit Natriumamalgam in Wasser in Gegenwart quartärer Ammoniumsalze durchgeführt wird. D. R. Taylor (Manchester, England) beschrieb die thermische Cycloaddition von Allen an Fluorolefine, die bei 130–160 °C in hohen Ausbeuten zu Cyclobutanderivaten führt. Bei ähnlichen Bedingungen gibt auch Tetramethylallen (2,4-Dimethyl-2,3-pentadien) 1:1-Addukte, aber unter vorheriger Isomerisierung zu 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien.

[VB 177]

Thermisch instabile Allene und verwandte Verbindungen

Von A. Roedig^[*]

Die Geschwindigkeit der thermischen Dimerisation von Allenen zu 1,2-Dimethylen-cyclobutanderivaten hängt stark von Substituenteneinflüssen ab. Durch Häufung von Elektronenacceptorgruppen wird das Allensystem ungemein destabilisiert. Thermisch instabile, d.h. nur unterhalb –60 °C haltbare und in unverdünntem Zustand zuweilen explosionsartig verpuffende Allene treten bei mehreren Dehydrohalogenierungen und Fragmentierungen als Zwischenstufen auf. Ihre Isolierung gelingt durch Behandlung HX-reicherer Vorstufen (X = Cl oder Br) mit NaNH₂ in flüssigem NH₃/Propan, K- oder Li-tert.-Butanolat in flüssigem Propan bzw. Petroläther bei –75 °C.

[*] Prof. Dr. A. Roedig

Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgengrинг 11

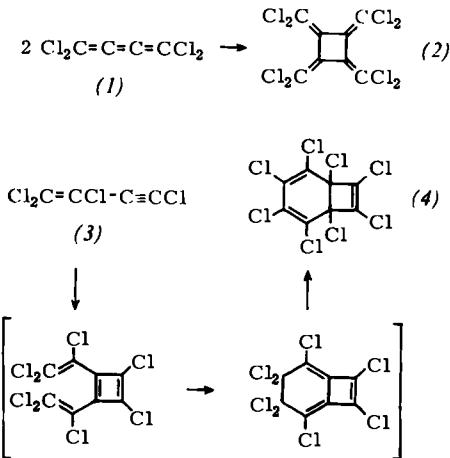
RUNDSCHEA

Die Oberflächenspezies bei der Adsorption von Methanol- und Äthanoldampf an Magnesiumoxyd wurden von R. O. Kigel und R. G. Greenler IR-spektroskopisch charakterisiert. Bei Zimmertemperatur liegt eine physisorbierte Schicht mit der Struktur der flüssigen Alkohole vor. Desorbiert man diese Schicht durch Abpumpen unter Erhitzen (bis etwa 160 °C), so findet man adsorbiertes Alkoholat: Es ist anzunehmen, daß der Alkohol an einem Mg-Ion der Oberfläche dissoziiert, wobei ein Sauerstoffion der Oberfläche das Proton über-

nimmt. Wird MgO in Gegenwart von Methanol- oder Äthanoldampf bis 160 °C erhitzt, bildet sich an der Oberfläche Formiat bzw. Acetat. Bei weiterem Erhitzen bis 430 °C entstehen Alkylcarbonate an der Oberfläche, die sich vermutlich aus CO₂ (aus Formiat bzw. Acetat durch Decarboxylierung) und Alkoholat bilden; befindet sich kein Alkoholat an der Oberfläche, so findet man statt des Alkylcarbonats eine Oberflächenschicht von Magnesiumcarbonat. / J. chem. Physics 49, 1638 (1968) / –Hz. [Rd 955]

Bei der Dimerisation der Trichlorallene Cl₂C=C=CCl₂ (R = CN, COOC₂H₅, C₆H₅) treten die elektronisch wirksamsten und sterisch anspruchsvollsten Substituenten in den exocyclischen Methylengruppen der Dimeren auf. Kinetische Messungen ergaben eine Abnahme der Dimerisationsgeschwindigkeit in der Folge R = CN > COOC₂H₅ > Cl > C₆H₅ = Br > H. Die Aktivierungsentropie der Allendimerisation ist stark negativ, die Aktivierungsenthalpie aber relativ klein (für R = Cl: $\Delta S = -45 \text{ cal/mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$, $\Delta H = 11 \text{ kcal/mol}$). Ein Synchronprozeß wird für wahrscheinlicher als ein radikalischer Zweistufenmechanismus gehalten.

Im Vergleich zum Perchlorallen ist Perchlorbutatrien (1) thermisch überraschend stabil. Es dimerisiert erst bei 100 °C zum Perchlor-[4]radialen (2). Perchlorbutenin (3) hingegen dimerisiert langsam schon bei 0 °C. Die früher für das Dimere in Betracht gezogene Konstitution^[1] ist unhaltbar, da sie (1)



und (2) als instabile Vorstufen voraussetzt. Die Struktur (4) des Dimeren wurde inzwischen durch Ozonisation geklärt. Der im Formelschema gezeigte Reaktionsablauf ist der wahrscheinlichste.

Für (4) sprechen auch die UV-, IR- und NQR-Spektren sowie das chemische Verhalten. Mit nucleophilen Agentien geht (4) bei Raumtemperatur entweder in Derivate des Perchlorbenzocyclobutens oder in andere aromatische Verbindungen über, z. B. mit Ammoniak in Tetrachlorbenzonitril. Die Dechlorierung ergibt Dimere des Perchlorbenzocyclobutens. Die Valenzisomerisierung von (4) zum Perchlorcyclooctatetraen, dessen Strukturzuordnung auf UV-, IR-, NQR- und Ramanspektren fußt, gelingt unter Säurekatalyse. Thermisch ist der Übergang in das Benzocyclobutensystem stärker begünstigt. AlCl₃ lagert (4) und Perchlorcyclooctatetraen in Perchlorbenzocyclobutum um. Die Konstitution von zwei weiteren C₈Cl₈-Isomeren, die durch thermische Umlagerung von Perchlorcyclooctatetraen entstehen, ist noch nicht völlig gesichert.

[GDCh-Ortsverband Unterfranken, am 6. Dezember 1968 in Würzburg; erstmals vorgetragen auf der Dow Chlorocarbon Conference in Wayland, Mass. (USA) am 6. Mai 1968]

[VB 182]

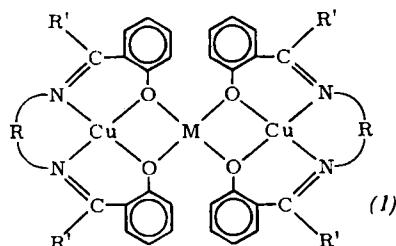
[1] A. Roedig u. R. Kohlhaupt, Tetrahedron Letters 1964, 1107.

1-(1-Adamantyl)-3-tert.-butylaziridinon (1), ein beständiges α -Lactam, synthetisierten *I. Lengyel* und *D. B. Uliss* aufgrund der Erkenntnis, daß tert. Substituenten die Stabilität von α -Lactamen erheblich erhöhen. Aus 2-Brom-3,3-dimethylbutyrylchlorid und 1-Adamantylamin in Gegenwart von Triäthylamin in Dichlormethan bei 0°C hergestelltes 2-Brom-3,3-dimethyl-N-adamantylbutyramid (Fp = 173 bis



174°C, 82 % Ausbeute) ließ sich in eiskalter ätherischer Suspension mit K-tert.-Butanolat zu (1), Fp = 70°C, cyclisieren ($\lambda_{\text{max}} = 254$ nm (Hexan), Ausbeute 65%). Die Verbindung ist in Wasser stabil (Raumtemperatur); vollständige Solvolysen tritt erst nach 48 Std. Kochen in Methanol ein. / Chem. Commun. 1968, 1621 / -Ma. [Rd 962]

Die magnetischen Eigenschaften dreikerniger Komplexe von vierzähnigen Schiffsschen Basen untersuchten *S. J. Gruber*, *C. M. Harris* und *E. Sinn*. Die Komplexe (1) enthalten alle die Gruppierung CuMCu; die Metallionen sind durch Sauerstoffbrücken miteinander verknüpft.

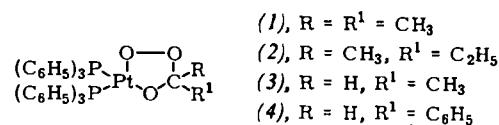


M = Cu^{II}, Ni^{II}, Co^{II}, Fe^{II}, Mn^{II}

Die beobachteten magnetischen Momente sind stets geringer als erwartet und nehmen zwischen 400 und 80 K mit fallender Temperatur stark ab. Diese Erscheinung wird als anti-ferromagnetische Wechselwirkung zwischen M und Cu gedeutet; die aufgrund dieser Wechselwirkung berechneten magnetischen Momente stimmen gut mit den gemessenen überein. Wechselwirkung zwischen den endständigen Kupferionen ist nicht nachzuweisen. / J. chem. Physics 49, 2183 (1968) / -Hz. [Rd 953]

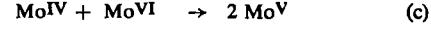
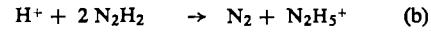
Neue Katalysatoren für die Niederdruck-Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure entwickelten *F. E. Paulik* und *J. F. Roth*. Eine Lösung einer Rh-Verbindung wie RhCl₃ · 3 H₂O, Rh₂O₃ · 5 H₂O, RhCl(CO)[P(C₆H₅)₃]₂, [Rh(CO)₂Cl]₂ (5 · 10⁻³ M) und eines Halogenpromotors wie Jodwasserstoffsaure, CH₃J, CaJ₂ · 3 H₂O, J₂(0,05 M) in Lösungsmitteln wie Benzol, Wasser, Essigsäure, Methanol und Nitrobenzol katalysiert die Carbonylierung bei 175°C und 25 atm Gesamtdruck (p_{CO} < 13 atm). Erhebliche Carbonylierungsgeschwindigkeiten werden bereits bei CO-Drücken von 1 atm beobachtet. Es entsteht selektiv Essigsäure (> 99%). Der aktive Katalysator ist ein d⁸-Rh^I-Komplex. Ähnlich hohe Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich bei niedrigem Druck mit ebenfalls homogenen Katalysatorsystemen aus Ir-Verbindungen in Gegenwart von Halogenpromotoren, besonders Jodid, erzielen. / Chem. Commun. 1968, 1578 / -Ma. [Rd 967]

Die Reaktion des Bis(triphenylphosphin)sauerstoffplatin(0)-Komplexes mit Carbonylgruppen untersuchten *R. Ugo*, *F. Conti*, *S. Cenini*, *R. Mason* und *G. B. Robertson*. Die Umkristallisation von [(C₆H₅)₃P]₂PtO₂ aus Aceton bzw. seine Reaktion mit Methyläthylketon, Acetaldehyd oder Benzaldehyd liefert die neuartigen Ketoperoxychelate (1) bis (4).



Es wird angenommen, daß die Bindungsverhältnisse des O₂-Moleküls im [(C₆H₅)₃P]₂PtO₂ denen des angeregten $^3\Sigma_u^-$ -Zustands des freien O₂-Moleküls, also einer vorwiegend ionischen Struktur O⁺-O⁻, ähneln. Die Bildung von (1) bis (4) hat demnach den Charakter einer konventionellen nucleophilen Anlagerung an die Carbonylgruppe. Die Reaktionsfähigkeit nimmt mit steigender Polarität der Carbonylgruppe zu. (1) wird in Form blaßgelber, monokliner Kristalle mit den Gitterkonstanten a = 9,83, b = 9,06, c = 37,90 Å, $\beta = 95,6^\circ$, Z = 4 und der Raumgruppe P2₁/c erhalten. Das Platinatom ist nahezu planar koordiniert. Die Bindungsängen zeigen normale Werte; insbesondere ist der O-O-Abstand mit 1,46 Å charakteristisch für eine Peroxidgruppe. / Chem. Commun. 1968, 1498 / -Bl. [Rd 961]

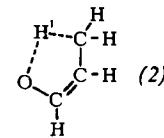
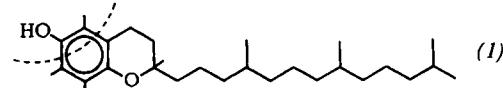
Die Oxidation von Hydrazin durch Molybdän(VI) verfolgten *T. Huang* und *J. T. Spence* im pH-Bereich 1,2–3,2 mit spektrophotometrischen Analysenmethoden. Bei der Reaktion entsteht N₂ in stöchiometrischer Menge, NH₃ läßt sich nicht nachweisen. Die Reaktion ist erster Ordnung bezogen auf beide Reaktionsteilnehmer, die pH-Abhängigkeit ist kompliziert. Massenspektrometrisch und durch Absangen mit ungesättigten organischen Säuren wurde Diimid als Zwischenprodukt nachgewiesen. Die Reaktion soll wie folgt verlaufen:



Die Reaktion (a) ist geschwindigkeitsbestimmend, (b)–(d) verlaufen schnell. Das untersuchte Reaktionssystem hat einige Bedeutung als Modell für die biologische Stickstoff-Fixierung durch molybdähnliche Enzyme. / J. physic. Chem. 72, 4198 (1968) / -Hz. [Rd 957]

Die Dimerisierungsprodukte von α -Methylstyrol in H₂SO₄ klärten *A. J. Švob* und *B. K. Černicki* durch NMR-Spektrometrie weitgehend auf. Bei der gaschromatographischen Trennung (flüssige Phase SE 30) wurden sechs Komponenten erhalten: cis-2,4-Diphenyl-4-methyl-2-penten, 1,1,3-Trimethyl-3-phenylindan, 2,4-Diphenyl-4-methyl-1-penten, trans-2,4-Diphenyl-4-methyl-2-penten, 1,3-Diphenyl-3-methyl-2-butanon sowie ein Oxidationsprodukt mit C₆H₅-C(CH₃)₂- und -CH=CH-CH₂-Gruppen. / Chimia 22, 434 (1968) / -Ma. | [Rd 966]

Den Energiegehalt der primären Oxidationsprodukte von α -Tocopherol (Vitamin E) (1) ermittelte *R. Janoschek* durch eine wellenmechanische Berechnung. Die Oxidation von (1)



greift primär in dem angedeuteten Bereich an, wobei ein 2-Methylphenyl- und ein 2-Hydroxybenzylradikal als tautomere Formen des Primärprodukts zu diskutieren sind. Als Modell

dafür wurde die Energie von (2) in Abhängigkeit von der Lage von H' berechnet. H' bewegt sich demnach auf einer Potentialfläche mit zwei Minima, die dem Phenoxyl- und dem Benzylradikal entsprechen. Nach der Rechnung liegt die Energie des Phenoxylradikals um 49,6 kcal/mol höher als die des Benzylradikals; die Höhe des Potentialberges zwischen den beiden Radikalformen (von der Phenoxylform aus gemessen) beträgt 54,6 kcal/mol. Unter der Annahme, daß zur Umwandlung der Radikalformen ineinander H' durch den Potentialberg tunneln muß, wurde eine mittlere Lebensdauer des Phenoxylradikals von 5,3 sec berechnet. / Internat. J. Quantum Chem. 2, 707 (1968) / -Hz. [Rd 954]

Die Existenz der Moleküle RuC, IrC und PtB wiesen N. S. McIntyre, A. van der Auwera-Mahieu und J. Drowart durch massenspektrometrische Untersuchungen nach. Die Metalle wurden in Knudsenzellen aus Graphit verdampft; dem Platin war Borcarbid zugesetzt. Durch Auswertung der Intensitätsverhältnisse von Molekül- und Fragmentationen, deren Zusammengehörigkeit durch gleiche Auftretspotentiale erwiesen war, wurden unter Verwendung bekannter thermomechanischer Daten die Dissoziationsenergien $151,0 \pm 3,0$ kcal/mol für RuC, $148,4 \pm 3,0$ kcal/mol für IrC und $113,3 \pm 4,0$ kcal/mol für PtB ermittelt. / Trans. Faraday Soc. 64, 3006 (1968) / -Hz. [Rd 960]

LITERATUR

Dictionary of Science and Technology, English-German. Von A. F. Dorian. Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York 1967. 1. Aufl., 1238 S., geb. Hfl. 80.00.

Gute Fachwörterbücher, selbst in so „gängigen“ Sprachen wie Englisch und Deutsch, sind so selten, daß man ohne die Gefahr einer größeren Übertreibung behaupten darf, daß es sie nicht gibt. Kein Wunder also, daß immer wieder der Versuch unternommen wird, diesem Mangel abzuhelpfen. Der neueste Versuch stammt aus dem Verlag Elsevier und bringt auf über 1200 Seiten schätzungsweise 50000 Fachausdrücke aus ungefähr 130 Gebieten vorwiegend der Naturwissenschaften und Technik. Für diese riesenhafte Aufgabe zeichnen nicht mehr als zwei Autoren, A. F. Dorian und Liane Herzbruch, verantwortlich. Der Rezensent gesteht, daß ihn das zusammen mit dem etwas kuriosen englischen und schlecht ins Deutsche übertragenen Vorwort überrascht hat.

Natürlich ist es unfair, ein solches Werk, dessen Umfang von der Bäckerei bis zur Kirchengeschichte, von der Biochemie bis zur Volkswirtschaft reicht, anhand des kleinen Teilgebietes Chemie zu beurteilen. Dennoch wird man mit der Annahme nicht fehlgehen, daß die Autoren auf alle Disziplinen die gleiche Sorgfalt gewandt haben.

Die Wortauswahl ist vernünftig und modern, wenngleich gelegentlich nicht ohne Willkür. Häufig wird zu einem Stichwort nicht nur eine Übersetzung, sondern auch eine Kurzdefinition in englischer Sprache gegeben, was bei der Vielzahl der behandelten Gebiete sehr von Nutzen ist. Weniger erfreulich ist die (nach Meinung des Rezensenten zu große) Zahl der Fälle, in denen ungenaue oder gar falsche Übersetzungen genannt werden. Die Skala reicht hier von ungebräuchlichen Schreibweisen (Karbonat, Oxyd) über veraltete Begriffe (Oxynaphthalin, Äthylmerkuriacetat), offensichtliche Druckfehler (Magnesiumarsenat, Lutecium (!), arsine = Arsen) bis zu ausgesprochenem Unsinn (radius = Umkreis, ethylene = schweres Kohlenwasserstoffgas, shift = Austausch, chemical intermediate = Zwischenmittel, ethylbenzyl chloride = Benzolchlorsäureäthylester !! usw.)

In einer eingehefte Karte teilt der Verlag mit, daß er beabsichtigt, nach Erscheinen des deutsch-englischen Bandes (Ende 1968) in Abständen von vier bis fünf Jahren Ergänzungsbände herauszugeben und nach jeweils acht Jahren erweiterte und verbesserte Neuauflagen des Hauptteils zu veranstalten. Offenbar ist hier also an ein Wörterbuch großen Stils gedacht. Man möchte dem Verlag aber auf das Dringendste empfehlen, dieses Unternehmen nicht länger auf den Schultern von nur zwei Autoren ruhen zu lassen, sondern sich alsbald der Mitarbeit sprach- und fachkundiger Kollegen zu versichern.

H. Grünwald [NB 769]

Nobel Lectures. Physiology or Medicine 1901–1921. Herausgeg. von der Nobel Foundation. Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York 1967. 1. Aufl., XII, 562 S., geb. Dfl. 80.00.

In seiner Reihe „Nobel Lectures“ hat der Verlag Elsevier jetzt die Vorträge herausgebracht, die von Medizinpreisträgern der Jahre 1901 bis 1921 gehalten wurden. Wie üblich

steht jedem Vortrag die Laudatio anlässlich der Preisübergabe voran, und biographische Angaben runden das Bild ab.

Man liest diesen Band mit Faszination, auch wenn man nicht Mediziner ist. Über grundlegende Untersuchungen wird hier berichtet, die so sehr zum fraglosen, gesicherten Wissensbestand unserer Zeit gehören, daß man sich nicht ohne innere Anteilnahme in die Jahre zurückversetzen kann, in denen all das unter zum Teil unendlichen Mühen erst gefunden und formuliert werden mußte. Der Band beginnt mit dem Vortrag Emil von Behrings über die Serum-Therapie der Diphtherie, mit der es erstmals gelang, dieser Krankheit Herr zu werden; Sir Ronald Ross erhielt den Preis, weil er die Ätiologie der Malaria entdeckte; dann folgt der äußerst lesenswerte Bericht des Russen Pawlow über seine berühmten Versuche zur Physiologie der Verdauung; Robert Kochs Nobelpreisvortrag hatte das Thema „Über den gegenwärtigen Stand der Tuberkulose-Bekämpfung“, und diese Aufzählung bedeutender Namen und Taten ließe sich fortsetzen. Besonders erwähnt sei indessen der Aktualität halber der Vortrag des Franzosen Alexis Carrel, dem 1912 (!) der Nobelpreis verliehen wurde für seine Versuche zur Organverpflanzung. Er unterscheidet zwischen autoplastischen Transplantationen (innerhalb des selben Organismus), die bei chirurgisch einwandfreier Ausführung stets gelingen, und homoplastischen Verpflanzungen (zwischen verschiedenen Lebewesen), die (damals) stets mißlangen, weil das (chirurgisch korrekt) überpflanzte Organ nach einiger Zeit wieder abgestoßen wurde. Das war vor nunmehr 60 Jahren! Übrigens entwickelte der gleiche Alexis Carrel 1935 gemeinsam mit dem berühmten Flieger Charles Lindbergh, der für die mechanischen Probleme zuständig war, eine Maschine zur sterilen Durchströmung isolierter Organe.

Die 16 Vorträge dieses Bandes bilden eine fesselnde Lektüre, die sich niemand, der Interesse an der Historie der modernen Naturwissenschaften hat, entgehen lassen sollte.

H. Grünwald [NB 770]

The Chemistry of Boron and its Compounds. Herausgeg. von E. L. Muetterties. John Wiley & Sons, London-New York 1967. 1. Aufl., XIV, 700 S., 200 Abb., geb. 220s.

In den letzten Jahren sind zahlreiche Monographien über Teilgebiete der Borchemie erschienen. Hier wird nun ein Buch vorgelegt, das die gesamte Borchemie in einem Band umfaßt. Der Herausgeber hat bekannte Forscher für die Behandlung der einzelnen Untergruppen gewonnen, so daß ein kompetenter, bis an die Grenzen der Forschung gehender Überblick vorliegt.

Nach einer Einführung in die durch den Atombau des Boratoms bedingten Eigenheiten des Elements (strukturelle Eigenheiten, Mehrzentrenbindungen, Polyederstrukturen, Aczeptoreigenschaften, Mehrfachbindungsprobleme) besprechen J. C. Hoard und R. E. Hughes das Element und die Verbindungen mit hohem Borgehalt (130 S.). Sie geben einen sehr instruktiven Bericht über die Modifikationen des Bors sowie über die Metallboride und eine Deutung der Strukturen im Lichte der Mehrzentrenbindungstheorie. J. O. Edwards und