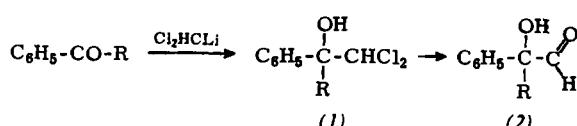


Die Synthese von α -Hydroxyaldehyden (2) aus Ketonen und Dichlormethyl-Li beschreiben P. Blumbergs und M. P. LaMontagne. Alkyl-dichlormethyl-phenylmethanole (1) werden aus Alkylphenylketonen durch Addition von Dichlormethyl-Li in THF bei -100°C hergestellt (Ausbeute 75–80%). Hydrolyse von (1) mit K_2CO_3 in wäßrigem Isopropanol führt in Ausbeuten von 33–44% zu den α -Hydroxyaldehyden

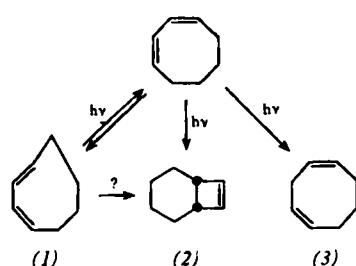


R = Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Isopropyl

(2). Alkyl-phenyl-trichlormethyl-methanole ließen sich analog aus Keton und Trichlormethyl-Li gewinnen, zeigten aber in sauren oder schwach alkalischen Lösungen keine Hydrolyse, während starke alkalische Hydrolyse das Ausgangsketon zurücklieferte. / 157. Meeting Amer. chem. Soc. 1969, ORG N 40 / -Ma. [Rd 15]

IRd 151

Die Photolyse von *cis,cis*-1,3-Cyclooctadien (25°C , $\lambda = 248 \pm 4 \text{ nm}$, in Hexan) führt nach einer Neuuntersuchung von W. J. Nebe und G. J. Fonken zu drei Produkten, deren Mengenverhältnis je nach Reaktionszeit schwankt. Neben der geometrischen Isomerisierung zu *cis,trans*-1,3-Cyclooctadien (1) wird das schon beschriebene Bicyclo[4.2.0]oct-7-en-

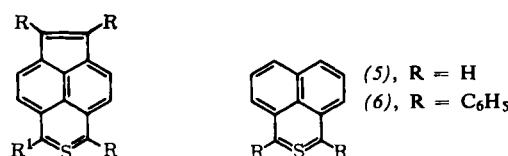


(2) gebildet. Daneben entstehen kleine Mengen von *cis,cis*-1,4-Cyclooctadien (3). / J. Amer. chem. Soc. 91, 1249 (1969) / -Ma. [Rd 17]

9 (1969)

Die ersten kristallinen Verbindungen des Einsteiniums (Element 99) wurden von D. K. Fujita, B. B. Cunningham und T. C. Parsons dargestellt und untersucht. Die extrem hohe Radioaktivität des verwendeten α -Strahlers ^{253}Es ($T_{1/2} = 20.47$ Tage) erfordert dabei eine spezielle Experimentiertechnik. Da die sonst üblichen Ionenaustauschharze durch höhere Es-Konzentrationen rasch zerstört werden, wurde das in hoher Verdünnung auf Dowex 50 vorgereinigte Es aus 6 M HCl an Aktivkohle absorbiert. Beim anschließenden Verglühen der Kohle im O_2 -Strom hinterbleibt weißes Einsteiniumoxid, das mit HCl-Gas bei 500°C zum Trichlorid EsCl_3 reagiert. Mit einem Gemisch aus 500 Torr HCl-Gas und 10 Torr Wasserdampf entsteht das Oxichlorid EsOCl . Da die Kristallgitter dieser Verbindungen unter dem Einfluß der α -Strahlung rasch zusammenbrechen, gelingt die Aufnahme auswertbarer Röntgendiagramme nur unter Bedingungen, unter denen die Zerstörung des Gitters durch eine entsprechend schnelle Ausheilung der Defekte kompensiert wird, d.h. bei höherer Temperatur, hier $400-430^\circ\text{C}$. EsOCl hat bei 430°C das tetragonale PbFCl -Gitter mit $a = 3.97 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $c = 6.75 \pm 0.02 \text{ \AA}$. EsCl_3 besitzt bei 425°C die hexagonale UCl_3 -Struktur mit $a = 7.47 \pm 0.01 \text{ \AA}$ und $c = 4.10 \pm 0.01 \text{ \AA}$; auf Zimmertemperatur extrapoliert ergaben sich die Gitterkonstanten zu $7.40 \pm 0.01 \text{ \AA}$ und $c = 4.07 \pm 0.02 \text{ \AA}$. Der Ionenradius von Es^{3+} wurde zu 0.97 \AA gefunden. / Inorg. nuclear Chem. Letters 5, 307 (1969) / -FW. [Rd 21]

Neue aromatische Heterocyclen mit vierwertigem Schwefel beschreiben R. H. Schlesinger, J. M. Hoffman jr. und I. S. Ponticello. Die Verbindungen werden durch Dehydratisierung cyclischer Sulfoxide oder durch Reaktion von 1,5-Diketonen mit Phosphorsulfiden erhalten. Die Verbindungen (1)–(4), die $14 (4n + 2, n = 3)$ periphere π -Elektronen enthalten, sind stabil. Die Verbindungen (5) und (6) mit 12 peripheren π -Elektronen treten nur als Zwischenstufen auf.



(I), R = Br, R¹ = C₆H₅

(2), $\mathbf{R} = \mathbf{R}^1 = \mathbf{H}$

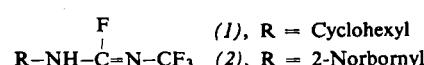
(3), R = H, R¹ = C₆H₅

(4), R = R¹ = C₆H₅

157. Meeting Amer. chem. Soc. 1969, ORG N 21 / -Ma.
[Rd 14]

[Rd 14]

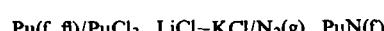
Derivate des *N*²-Trifluormethyl-fluorformamidins erhielten K. O. Alt und C. D. Weis durch Reaktion von Chlorcyan in flüssigem HF bei -60 °C mit Fluoralkanen. Beispielsweise reagiert Fluorocyclohexan mit 2 mol ClCN in Gegenwart katalytischer Mengen KF zu *N*¹-Cyclohexyl-*N*²-trifluormethyl-fluorformamidin (1); Fp = 68–70 °C, Ausbeute 84%. 2-Fluor-norbornan gibt entsprechend die Verbindung (2). (1) und (2) bilden sich vermutlich über ein fluoriertes lineares



Dimerisierungsprodukt von ClCN. In der beschriebenen Weise reagieren nur sek. Fluorverbindungen. / Helv. chim. Acta 52, 812 (1969) / -Ma. [Rd 16]

[Rd 16]

Zur Bestimmung der Gleichgewichts-EMK in Salzschmelzen entwickelte *G. M. Campbell* ein galvanostatisches Verfahren. Das Metall wird aus einer Verbindung durch einen konstanten Strom an der Arbeitselektrode abgeschieden und durch Umkehrung der Stromrichtung wieder gelöst, wobei die EMK zwischen Arbeits- und Vergleichselektrode als Funktion der Zeit registriert wird. Die Anwesenheit des reinen Metalls ist dabei immer nur für kurze Zeit notwendig. Das Verfahren wurde zu EMK-Messungen an der Kette.



zwischen 714 und 1032 °K verwendet. Die Reaktion von Pu mit N₂ verhindert hier die Bestimmung der EMK mit anderen Methoden. Oberhalb des Schmelzpunktes von Pu ist die Bildungsarbeit von PuN

$$-\Delta G^{\circ}T = 73.8 - 0.0225 T \text{ (kcal/mol)}$$

Unter Zuhilfenahme anderer Daten wurden $S^0_{298}(\text{PuN}) = 16.17 \text{ cal grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $-\Delta H^0_{298} = 72.5 \text{ kcal/mol}$ ermittelt. Das Verfahren dürfte bei hoher Temperatur ziemlich allgemein anwendbar sein; bei tiefer Temperatur wird es problematisch, da die Überspannungen für Oxidation bzw. Reduktion der elektroaktiven Spezies an der Arbeitselektrode vernachlässigt werden. / J. physic. Chem. 73, 350 (1969) / -H₂ [Rd 227]

[Rd 22]

Die „Entkopplung“ der oxidativen Phosphorylierung (Atmungskettenphosphorylierung) untersuchten *E. C. Weinbach* und *J. Garbus*. Aufgrund zahlreicher Befunde schlagen sie für die Entkopplung folgenden Mechanismus vor: Der Ent-

koppler (am bekanntesten ist 2,4-Dinitrophenol) passiert im nicht-ionisierten Zustand die Mitochondrien-Membran. In den Mitochondrien ionisiert er und tritt mit den geladenen Gruppen mitochondrialer Proteine, vermutlich ϵ -Aminogruppen, in Wechselwirkung. Die Wechselwirkung führt zu Änderungen der Konformation der Proteine. Die unterschiedliche Reaktion oxidiert und reduziert Cytochrome auf Trypsin und die Unterdrückung des Elektronentransports durch Antimycin A sprechen dafür, daß konformative Änderungen von Proteinen beim Elektronentransport eine Rolle spielen; es wäre daher verständlich, daß durch Entkoppler induzierte Konformationsänderungen die Funktion der Proteine bei der Kopplung von Phosphorylierung und Elektronentransport aufheben können. / Nature (London) 221, 1016 (1969) / -He.

[Rd 20]

Ein ungewöhnlich reaktionsfähiges Kieselgel erhält man nach C. Morterra und M. J. D. Low, wenn man Aerosil bei 350 °C mit Methanol dampf verestert und das Produkt bei 600–830 °C entgasst. Dabei bilden sich an der Oberfläche SiOH- und SiH₂-Gruppen, die bei längerem Erhitzen und Abpumpen Wasserstoff abgeben: es entstehen Si-Radikale an der Oberfläche, die sich durch ein ESR-Signal bei g = 2.002 zu erkennen geben. Diese Oberflächenradikale sind in der Lage, molekularen Wasserstoff bereits bei Zimmertemperatur langsam unter Dissoziation zu chemisorbieren. Dabei erhält man über SiH-Oberflächenzentren wieder SiOH- und SiH₂-Gruppen zurück. Adsorbiertes Wasser reagiert nicht in größerem Umfang mit den Oberflächensilanen; gegen Sauerstoff sind sie bis 350 °C stabil. / J. physic. Chem. 73, 321, 327 (1969) / -Hz. [Rd 23]

LITERATUR

Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie. Von Chr. Reichardt. Band 4 der „Chemischen Taschenbücher“, herausgeg. von W. Foerst und H. Grünwald. Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. 1969. 1. Aufl., 180 S., 23 Abb., 22 Tab., geh. DM 16,-.

Der Einsatz von Lösungsmitteln bei chemischen Reaktionen und zur spektralen Untersuchung von Stoffen ist so selbstverständlich geworden, daß die Rolle des Lösungsmittels oft übersehen wird: Die aus den Experimenten abgeleiteten Reaktionsgleichungen werden meist ohne Erwähnung des Solvens formuliert, so daß sich der heranwachsende Chemiker zumeist rein empirisch einen Erfahrungsschatz über Lösungsmittel-Effekte aneignen muß. Dabei liegen aus den letzten Jahrzehnten zahlreiche Versuchsreihen und theoretische Ansätze über – oft dramatische – Wirkungen des Lösungsmittels vor, die aber selten unter einem einheitlichen Gesichtspunkt behandelt wurden. Chr. Reichardt füllt mit seiner Einführung in das fragliche Gebiet diese Lücke in vordiblicher Weise aus.

Das Buch behandelt zunächst die Arten der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem, wobei z. B. der Unterschied zwischen Ionisation und Dissoziation deutlich herausgearbeitet wird und auch die Aspekte der hydrophoben Wechselwirkung oder der selektiven Solvatation nicht fehlen (18 S.). Nach einer Diskussion verschiedener Einteilungsprinzipien der Solventien (11 S.) wird ihr Einfluß auf chemische Gleichgewichte (Säure-Basen; Keto-Enol) erläutert (11 S.). Ausführlich (49 S.) werden die besonders wichtigen und vielfältigen Solvenseffekte auf chemische Reaktionen besprochen, die jedem Chemiker für seine Versuchsplanung gebräufig sein sollten. Hier, wie auch sonst, wird an instruktiven, oft von Tabellen unterstützten Beispielen gezeigt, wie der Einfluß des Lösungsmittels auf Reaktionsweg und -geschwindigkeit sowie auf den sterischen Verlauf von Polarität und Ladung der Partner und vom Reaktionstyp abhängen. Auf 23 Seiten findet sich der Solvenseffekt auf Elektronen- (Solvatochromie) sowie IR-, NMR- und EPR-Spektren besprochen. Das Schlußkapitel (27 S.) beschreibt die praktisch wichtigen empirischen Parameter der Lösungsmittelpolarität, die sich besonders zur gezielten Auswahl von Lösungsmitteln eignen. In einem Anhang finden sich Hinweise über die Verwendung organischer Lösungsmittel für spektroskopische und präparative Zwecke. Jedem Kapitel ist eine Auswahl charakteristischer Literatur zum tieferen Eindringen in die Materie beigelegt.

Der Text ist informativ und kritisch geschrieben. Der Autor vermeidet Simplifizierungen, gibt aber Regeln an, die sich auf Teilen dieses enorm komplexen Gebietes bewährt haben. Es bleiben nur wenige Wünsche offen, und zwar nach einer Unterscheidung solvensgetrennter und Kontakt-Ionenpaare sowie nach einer schärferen Diskussion des Problems Mes-

merie-Solvatochromie. Druck und Formelbilder sind gut zu lesen. Ein stabilerer Umschlag dürfte dem sicherlich häufig benutzten Taschenbuch zugute kommen.

S. Hünig [NB 820]

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 2/2: Betriebsüberwachung mit Dokumentation und Patentrecht. Herausgeg. von W. Foerst. Redaktion: Hertha Buchholz-Meisenheimer. Urban und Schwarzenberg, München-Berlin-Wien 1968. 1. Aufl., VIII, 677 S., 549 Abb., DM 160,-.

Der neue Ullmannband ist ein selbständiges Werk, das aus der alphabetischen Anordnung der Encyklopädie^[1] herausgenommen ist und auch unabhängig davon bezogen werden kann. Es behandelt einen in sich geschlossenen, wichtigen Themenkomplex und enthält folgende Kapitel: Regeltechnik (132 S.), Meßverfahren im Betrieb (121 S.), Luftreinhaltung (91 S.), Rechnen mit Rechenautomaten, eine Einführung in das Programmieren (60 S.), Abwasser (57 S.), Dokumentation (39 S.), Gewerbetoxikologie (34 S.), Patent-, Gebrauchsmuster- und Warenzeichenrecht (31 S.), Arbeitsschutz (26 S.), Statistische Methoden bei der Planung und Auswertung von Versuchen (25 S.), Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung (20 S.), Staubexplosionen und ihre Verhütung (9 S.), Müllbeseitung (9 S.).

Das Kapitel „Meßverfahren“ berücksichtigt neben den Methoden zur Temperatur-, Druck- und Mengenmessung auch moderne analytische Verfahren. Bemerkenswert sind die Abschnitte über Meßumformer und Analog-Digitalumsetzer. Das Kapitel „Regeltechnik“ gibt auf 49 Seiten eine elementare und instruktive Einführung mit für den Praktiker verständlichen und zumeist ausreichenden Informationen. Ein zweiter Abschnitt dazu „Mathematische Methoden“ (49 S.) bringt weitere Vertiefung. Auch das Kapitel „Rechnen mit Rechenautomaten“ ist so elementar geschrieben, daß sich aus ihm der Nichtfachmann im Selbststudium die erforderlichen Details für die Anwendung dieser neuen Denkwege erwerben kann. Das Kapitel „Statistische Methoden bei der Planung und Auswertung von Versuchen“ bringt eine Weiterführung dessen, was man früher Fehlerrechnung nannte. In gedrängter Form werden die Methoden der Varianz- und Regressionsanalyse entwickelt, die insbesondere für die Steuerung und Optimierung komplizierter Prozesse wichtig sind. Man ist in diesen Fällen häufig darauf angewiesen, den Zusammenhang zwischen Zielgrößen (Ausbeute, Wirtschaftlichkeit, Qualität eines Produktes) und Einflußfaktoren (Druck, Temperatur, Durchsatz, Konzentrationen von Reaktionsteilnehmern etc.) rein empirisch zu ermitteln, sodaß es darauf ankommt, die Beziehungen mit einem Minimum von Einzelmessungen zu

[1] Vgl. Angew. Chem. 80, 855 (1968).