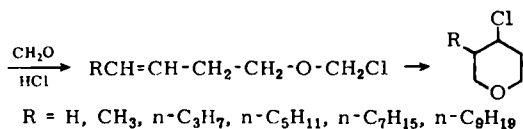
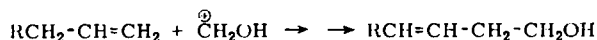
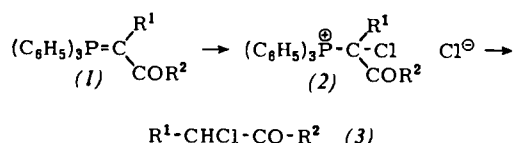


Eine neue Tetrahydropyran-Synthese beschreibt P. R. Stapp. α -Olefine kondensieren sich mit Paraformaldehyd und Halogenwasserstoff in nichtwässrigem Medium zu 3-Alkyl-4-halogen-tetrahydropyranen. Die besten Ausbeuten werden bei -60 bis -70°C und mit HCl erzielt (50–80%). Trioxan



reagiert unter gleichen Bedingungen nicht. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich unter Beteiligung von Carbonium-Ionen über Homoallylalkohole, die mit Formaldehyd und Säure cyclisieren. / J. org. Chemistry 34, 479 (1969) / -Ma. [Rd 32]

Eine neue Methode zur Synthese unsymmetrischer α -Chlorketone geben E. Zbiral und M. Rasberger an. β -Oxoalkylenphosphorane (1), die aus Alkylenphosphoranen und Säurechlorid bequem zugänglich sind, reagieren mit der äquivalenten Menge C₆H₅JCl₂ in Benzol bei Raumtemperatur unter Bildung der Phosphoniumchloride (2) (Ausb. 70–95%).



Diese zerfallen mit verdünnter Na₂CO₃-Lösung bei 0 – 25°C in (C₆H₅)₃PO und die α -Chlorketone (3) (50–90%). Bemerkenswert ist die Abspaltung des C-Gerüsts vom positiven P unter sehr milden Bedingungen. / Tetrahedron 25, 1871 (1969) / -Ma. [Rd 31]

Ungewöhnlich große Stokes-Verschiebungen und Fluoreszenzabklingzeiten fanden G. Briegleb, J. Trencsényi und W. Herre bei der Charge-transfer-Fluoreszenz der Donor-Acceptor-Ionenpaare von N-Methylpyridiniumsalzen mit den Anionen Br⁻, J⁻, N₃⁻, SCN⁻ und 1,2,3,4,5-Pentakis(methoxycarbonyl)-cyclopentadienid. Die Stokes-Verschiebungen, d.h. der Abstand der Maxima von Absorptions- und Fluoreszenzbanden, betragen 11000–20000 cm⁻¹, die Abklingdauern 10⁻⁴ bis

10⁻⁵ sec. Die Erklärung ist folgende: im Grundzustand werden Donor D und Acceptor A durch starke elektrostatische Kräfte zusammengehalten, im angeregten Zustand handelt es sich um ein relativ locker gebundenes Radikalpaar D[•]..A[•]; die Gleichgewichtsabstände D[•]..A[•] im Grundzustand und D[•]..A[•] sind stark voneinander verschieden. Da die Bindungskräfte im angeregten Zustand relativ schwach sind, können die Kernkoordinaten während der Lebensdauer des angeregten Zustandes ihre Gleichgewichtswerte annehmen. Ist die Gleichgewichtskonfiguration im angeregten Zustand hinsichtlich ihrer Symmetrieeigenschaften ungünstig für den Elektronenübergang zum Grundzustand, so resultiert eine ungewöhnlich große Fluoreszenzabklingdauer. / Chem. Physics Letters 3, 146 (1969) / -Hz. [Rd 24]

Die dielektrischen Eigenschaften schwach polarer Flüssigkeiten verfolgte F. I. Mopsik in Abhängigkeit von Temperatur und Druck. Es zeigte sich, daß die nach Clausius-Mosotti berechnete Polarisierung

$$[(\epsilon-1)/(\epsilon+2)] \cdot (M/\rho) = P$$

(ϵ Dielektrizitätskonstante, M Molgewicht, ρ Dichte) linear mit steigender Dichte fällt, wobei die Steigung von der Temperatur unabhängig ist. Aus der Temperaturabhängigkeit von P bei konstanter Dichte läßt sich das Dipolmoment der untersuchten Substanz ermitteln. Für CCl₄ und CS₂ wurde erwartungsgemäß $\mu = 0$ gefunden, für n-Hexan $\mu = 0.085$ D, für Isopentan $\mu = 0.105 \pm 0.004$ D, für Toluol $\mu = 0.332 \pm 0.006$ D; bei Dipolmomenten dieser Größe beginnen die Schwierigkeiten der Methode, da die Steigung der P- ρ -Geraden temperaturabhängig wird. / J. chem. Physics 50, 2559 (1969) / -Hz. [Rd 30]

Die Produkte des Ladungsaustausches beim Zusammenstoß von H⁺, H₂⁺ und He⁺ mit H₂, N₂, O₂, CO₂, H₂O, NH₃ und CH₄ untersuchte D. W. Koopman. Die geladenen Produkte mit nicht zu großer kinetischer Energie wurden durch elektrische Felder aus dem Stoßraum abgesaugt und in einem vereinfachten Massenspektrometer analysiert. Ungeladene und schnelle geladene Produkte wurden dabei nicht erfaßt. Bei allen Target-Gasen überwiegen nach Stößen mit He⁺ Spaltprodukte, während mit H₂⁺ und H⁺ nur Umladung stattfindet. Die Ergebnisse werden an Hand der Potentialkurven der beteiligten Moleküle und Molekülionen in Grund- und angeregten Zuständen diskutiert. Bei den mehratomigen Molekülen erhält man Informationen über die energetische Lage von Zuständen, von denen aus Dissoziation eintreten kann. / Physic. Rev. (2) 178, 161 (1969) / -Hz. [Rd 27]

LITERATUR

Anorganische Chemie. Von F. A. Cotton und G. Wilkinson. Übers. a. d. Amer. von H. P. Fritz. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. Interscience Publishers, New York-London 1968. 2., verb. Aufl., XIV, 1066 S., 292 Abb., 145 Tab., Kunststoffeinband DM 69.—.

Die begeisterte Aufnahme, welche der deutschen Übersetzung des Buches „Advanced Inorganic Chemistry“ von Cotton und Wilkinson zuteil wurde, wird nun durch die Tatsache bestätigt, daß nach knapp eineinhalb Jahren die zweite Auflage notwendig geworden ist. Da es sich um die neue Auflage einer Übersetzung handelt, sind größere Veränderungen nicht erfolgt. Das Buch hat denselben Umfang wie die erste Auflage, und die Seiten sind im allgemeinen wortgleich und typengleich gesetzt. Es wurde jedoch die Gelegenheit wahr-

genommen, einige sinnstörende Druckfehler, welche in der ersten Auflage vorhanden waren, auszumergen und darüber hinaus einige Ergänzungen der Literaturangaben vorzunehmen.

Daß dabei einiges übersehen wurde, liegt in der Natur der Sache. Ich weise auf das sogenannte γ -Zinn hin, dessen Existenz widerlegt wurde, oder auf die gelegentliche Nichtbeachtung der Richtlinien der Nomenklaturkommission. So wird im Periodensystem das Element 103 mit dem Symbol Lw wiedergegeben, während das von der IUPAC schon vor drei Jahren empfohlene Symbol Lr lautet. Auch sollte der Name „Zirkon“ dem Mineral vorbehalten bleiben und das Element „Zirkonium“ genannt werden. Im strukturchemischen Teil mag der Leser zu falschen Schlußfolgerungen ver-

leitet werden, wenn auf Seite 42 Cäsiumchlorid-, Zinksulfid- und Rutil-Strukturtypen als Repräsentanten „typischer wichtiger Ionengitter“ bezeichnet werden, treten doch in diesen Strukturtypen auch zahlreiche Verbindungen mit sowohl vorwiegend metallischem als auch vorwiegend kovalentem Bindungscharakter auf.

Da dieses Buch keinesfalls für die Studierenden der ersten Studienjahre gedacht sein kann, wäre es gut gewesen, dies im Titel zum Ausdruck zu bringen. Während nämlich im Text die Übersetzung mitunter zu wörtlich genommen wurde und dadurch gelegentlich das flüssige Deutsch leidet, ist andererseits im Titel eine wörtliche Übersetzung nicht erfolgt. „Advanced Inorganic Chemistry“ könnte man z. B. mit „Vertiefte Anorganische Chemie“ übersetzen.

Diese wenigen Bemerkungen mögen jedoch keinesfalls als Kritik der Anlage, des Inhaltes und der Darstellung aufgefaßt werden. Es ist zu erwarten, daß die Neuauflage dieses hervorragenden Werkes sich derselben Beliebtheit erfreuen wird wie die vorhergegangene. *V. Gutmann* [NB 806]

Grundbegriffe der Kybernetik. Von *H.-J. Flechtner*. Wiss. Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1969. 4. Aufl., XI, 423 S., 152 Abb., geh. DM 40.—.

Das 1966 erstmalig erschienene Buch liegt nun schon in vierter Auflage vor. Daß auch die dritte Auflage innerhalb weniger Monate vergriffen war, kennzeichnet den Anklang, den dieses Werk gefunden hat. Die Neuauflage enthält nur „geringfügige Änderungen“. Der ursprüngliche Seitenumfang (423 S.) blieb erhalten.

Das Buch soll eine Einführung sein, aber nicht im Sinn von Lehrbüchern mit Titeln wie „Einführung in ...“, sondern ist für Leser bestimmt, „die zwar großes Interesse für Kybernetik haben, denen aber die mathematischen und technischen Vorkenntnisse zu einem fachlichen Studium dieser Wissenschaft fehlen“. Die unbedingt notwendige Mathematik wird auf die Schulmathematik beschränkt.

Im einleitenden Abschnitt „Was ist Kybernetik“, in dem die geschichtlichen Wurzeln und die bisherige Entwicklung der neuen Wissenschaften behandelt werden, kommt der Verfasser zur vorläufigen Begriffsbestimmung: „Kybernetik ist die allgemeine, formale Wissenschaft von der Struktur, den Relationen und dem Verhalten dynamischer Systeme“. Diese Definition betrifft die allgemeine Kybernetik, deren Grundbegriffe in den folgenden Abschnitten entwickelt werden: Kommunikation (Verhalten der Systeme, Wirkung der Nachricht, Steuerung, etc.), Information (Zeichen, Code, Signal, Kombinationen, Redundanz, etc.), Informationsübertragung (Quelle, Kanal, Rückwandler, Empfänger, Speicher, etc.), Nachrichtenverarbeitung (Verknüpfungen, kybernetische Modelle und Maschinen, etc.), Verhalten der Systeme („Lernen“ und „Denken“ in kybernetischer Sicht, Regelung, etc.). Interessante Beispiele aus der speziellen Kybernetik (zu der u. a. Theorie und Konstruktion von Computern, „lernende“ Maschinen, biologische und soziologische Modelle gehören) sowie aus der angewandten Kybernetik (Anwendung kybernetischer Begriffe, Methoden und Erkenntnisse in Physik, Chemie, Biologie, Psychologie, Medizin, Soziologie usw.) in den Grundlagen-Abschnitten illustrieren die kybernetischen Denkformen. Sowohl die vielen Literatur-Hinweise als auch das Sachregister sind dem Leser von großem Nutzen.

Wissenschaftstheoretische Betrachtungen ergänzen das Bild der Kybernetik als einer Grundwissenschaft und „Hilfswissenschaft, die eine ähnliche Rolle spielt wie die Mathematik in den Naturwissenschaften, wie die Physik in Chemie und Biologie“. *H. Weber* [NB 800]

Extrusion Reactions. Von *B. P. Stark, A. J. Duke*. Pergamon Press, Oxford 1967, 1. Aufl., X, 190 S., zahlr. Abb. s 63.—.

Das rasch anwachsende Tatsachenmaterial in der organischen Chemie läßt jede Bemühung um eine Systematisierung organischer Reaktionen sinnvoll und wünschenswert erscheinen.

Unter diesem Aspekt sind die „Extrusion Reactions“ (vielleicht am besten mit Ausstoßungsreaktionen zu übersetzen) zu begrüßen. Man versteht darunter Reaktionen, bei denen ein Teil des Ringes einer organischen Verbindung als kleines, meist anorganisches Fragment (CO, CO₂, SO₂, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff u. a.) unter Bildung eines cyclischen Endproduktes ausgestoßen wird; das Ringsystem ist kleiner oder weniger hoch kondensiert als das der Ausgangsverbindung.

Einer Klassifizierung der Ausstoßungsreaktionen folgt die Besprechung der experimentellen Ergebnisse in Abschnitten, die soweit wie möglich nach dem ausgestoßenen Fragment gegliedert sind. Die Literaturangaben sind reichlich; allerdings hätte man sich im Kapitel 10, in dem das Problem der Bildung von 1,2,3-Oxadiazolinen (aus Diazoverbindungen und Ketonen) und der N₂-Ausstoßung aus ihnen behandelt wird, auch eine Würdigung der nachgewiesenen aldolartigen Addition von Diazocarbonyl-Verbindungen an Di- und Triketone gewünscht.

Ansonsten kann das anregende Buch dem in dieser Richtung Forschenden nur empfohlen werden.

M. Regitz [NB 798]

Problems for Introductory University Chemistry (With Complete Solutions). Von *J. N. Butler, B. A. Dunell und L. G. Harrison*. Addison-Wesley Publ. Comp., London 1967. 1. Aufl., VII, 213 S., s 22.—.

Im vorliegenden Buch sind Rechenaufgaben aus den Bereichen der Stöchiometrie, wichtigen Teilgebieten der physikalischen Chemie sowie Übungsaufgaben aus der analytischen und anorganischen Chemie zusammengestellt. Es ist vor allem für Studienanfänger gedacht und enthält unter anderem Aufgaben über grundlegende Gesetzmäßigkeiten der Thermodynamik und Elektrochemie, z. B. über die Anwendungen der Gleichungen von *Clausius-Clapeyron*, *van't Hoff* und *Nernst*. Zur Lösung der gestellten Probleme genügen die elementaren Kenntnisse der Algebra. Am Schluß des Buches sind die Lösungen für sämtliche Aufgaben angegeben, so daß es sich deshalb im besonderen Maße für das Selbststudium eignet. In 13 Kapiteln sind 241 Aufgaben zusammengefaßt. Zu jedem Abschnitt befindet sich im Anhang eine Anleitung zur Lösung der gestellten Fragen. Ohne Einschränkung kann gesagt werden, daß dieses Buch ausgezeichnet geeignet ist, Studenten an die quantitativen Zusammenhänge der Chemie heranzuführen. Darüberhinaus stellt es für den Lehrenden eine Fundgrube für Übungs- und Seminaraufgaben dar. Aus diesem Grunde ist dieses Buch sowohl Studenten wie auch Dozenten sehr zu empfehlen.

A. Haas [NB 796]

Catalysis Reviews, Volume 1. Herausgeg. von *H. Heinemann*. Marcel Dekker, Inc., New York 1968. 1. Aufl., VII, 333 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. \$ 17.50.

H. Heinemann, Forschungsdirektor bei der M. W. Kellogg Company und Experte auf dem Gebiet der technisch orientierten Katalysatorforschung, ist Herausgeber des 1. Bandes der „Catalysis Reviews“. Warum ist diese neue Serie so sehr zu begrüßen? Vor mehr als 20 Jahren verfaßte Handbücher sind veraltet; eine Fülle empirischer Daten liegt unaufbereitet vor – in Patenten vergraben, über zahllose Publikationsorgane verstreut – ein abschreckendes Beispiel eines Chaos wissenschaftlicher Fakten, die dabei von größter technischer Bedeutung sind: fast die Hälfte unserer Industrieprodukte ist das Ergebnis katalytischer Prozesse.

Die „Catalysis Reviews“ sollen das gesamte Gebiet der homogenen und heterogenen Katalyse umfassen: Physik und Chemie des festen Zustandes, Elektrochemie, Metallurgie, Korrosion, Polymerisation und biochemische Prozesse, währlich ein gewaltiges Programm! Ziel aller Bemühungen wird sein: Überwindung der Empirie durch ein umfassendes Verständnis der Elementarprozesse, das in verläß-