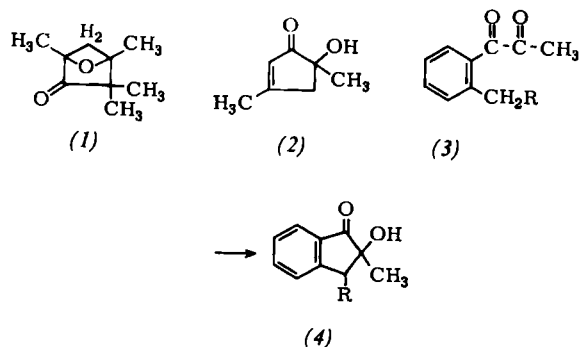


nächst die Doppelbindung über eine Cyclobutanol-Zwischenstufe wandert. Beispielsweise liefert 4,4,5-Trimethyl-5-hexen-2,3-dion quantitativ 1,3,3,4-Tetramethyl-5-oxabicyclo[2.1.1]hexan-2-on (1).  $\alpha,\beta$ -ungesättigte 1,2-Diketone gaben

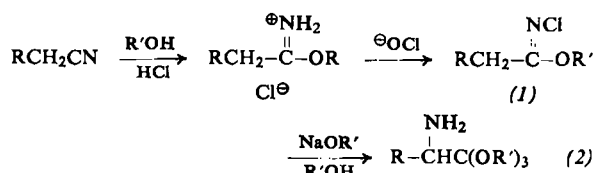


in hohen Ausbeuten Hydroxycyclopentenon-Derivate. Die Bestrahlung von 5-Methyl-4-hexen-2,3-dion in Pentan mit Sonnenlicht führte zu 3,5-Dimethyl-5-hydroxy-2-cyclopenten-1-on (2), *o*-alkylsubstituierte Aryl-1,2-diketone wie (3) lieferten analog 2-Hydroxyindanon (4). / Chem. Commun. 1969, 804 / —Ma. [Rd 75]

Die Struktur von Dimethylgerman ermittelten E. C. Thomas und V. W. Laurie aus dem Mikrowellenspektrum im Bereich 8–35 GHz. Alle Rotationsübergänge des Moleküls sind durch die innere Rotation der Methylgruppen in Quartetts aufgespalten; aus der Größe der Aufspaltungen wurde die Höhe der Potentialschwelle der inneren Rotation zu  $1182 \pm 40$  cal/mol ermittelt. Die Bindungslänge C—Ge beträgt  $1.950 \pm 0.003$  Å, der Winkel C—Ge—C  $110.0 \pm 0.5^\circ$ . Durch den Vergleich dieses nahezu tetraedrischen Winkels mit den Winkeln in Dimethylsilan ( $111.0^\circ$ ) und Propan ( $112.4^\circ$ ) erkennt man, daß bei den schwereren Elementen der 4. Hauptgruppe die Wechselwirkung zwischen den Methylgruppen in den Dimethylverbindungen praktisch verschwindet. Das Dipolmoment von Dimethylgerman beträgt  $0.616 \pm 0.006$  D. / J. chem. Physics 50, 3512 (1969) / —Hz. [Rd 81]

Das polarographische Verhalten von Zimtaldehyd untersuchten D. Barnes und P. Zuman. Bei grober Betrachtung der Versuchsergebnisse stellt man fest, daß zuerst die Doppelbindung hydriert und dann erst die Aldehydgruppe reduziert wird, wobei für die zweite Reaktion die Wasserabspaltung vom Aldehydhydrat geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei mittleren pH-Werten läßt sich die Hydrierung der C=C-Doppelbindung in mehrere Teilschritte auflösen: in nicht stark sauren Lösungen wird protonierter Zimtaldehyd zu einem Radikal, in mäßig alkalischen Lösungen nichtprotonierter Aldehyd zu einem Radikalanion reduziert. Diese Radikale können miteinander unter Dimerisierung, mit dem Ausgangsprodukt unter Polymerisation und mit Quecksilber zu quecksilberorganischen Verbindungen reagieren. Mit einwertigen Kationen lassen sich in von Li zu Tetraalkylammonium steigendem Maße Addukte nachweisen, die sich in eigenen polarographischen Wellen zu erkennen geben. / Trans. Faraday Soc. 65, 1668, 1681 (1969) / —Hz. [Rd 83]

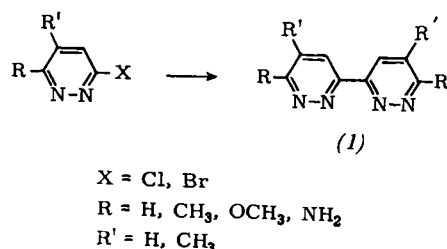
Eine allgemeine Synthese für  $\alpha$ -Aminosäureorthoester (1) gibt W. H. Graham an: Das Nitril wird über den Iminoäther in den  $\alpha$ -Chloriminoäther (1) überführt, der mit Alkoholat durch milde Hydrolyse den  $\alpha$ -Aminosäureorthoester (2) liefert:



Die Ausbeuten sind gut. Die Reaktionstemperatur hängt von der Acidität des  $\alpha$ -Methylen-Protons ab. Wenn  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ , verläuft die Reaktion bei Raumtemperatur, sonst bei 60 bis  $70^\circ\text{C}$ . Bei  $\alpha$ -disubstituierten Acetonitrilen gelingt die Synthese nicht. Die Reaktion ist wahrscheinlich eng mit der Neber-Reaktion verwandt. / Tetrahedron Letters 1969, 2223 / —Ma. [Rd 71]

Lithiumperoxid,  $\text{LiO}_2$ , stellte L. Andrews durch Reaktion von Li-Atomen mit Sauerstoff in Matrizen aus Edelgasen oder Sauerstoff bei etwa  $15^\circ\text{K}$  her. Die IR-Spektren von  $\text{LiO}_2$ -Spezies verschiedener Isotopzusammensetzungen ergeben für das Molekül die Geometrie eines gleichschenkeligen Dreiecks  $\text{O}-\text{O} = 1.33$  Å,  $\text{Li}-\text{O} = 1.77$  Å und dem Winkel  $\text{O}-\text{Li}-\text{O} = 44.1^\circ$ . Die Kraftkonstante der  $\text{O}-\text{O}$ -Bindung beträgt  $5.59 \pm 0.05$  mdyne/Å und entspricht damit der im  $\text{O}_2^-$ -Ion. Man kann daher  $\text{LiO}_2$  auch als isoliertes Molekül  $\text{Li}^+\text{O}_2^-$  — im wesentlichen ionisch gebunden — denken. Bei hohen Li-Konzentrationen bildet sich in der Matrix durch Addition von Li an  $\text{LiO}_2$  auch  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , dem eine Rautenstruktur mit je zwei gleichwertigen Li- und O-Atomen zugeschrieben wird. / J. chem. Physics 50, 4288 (1969) / —Hz. [Rd 84]

Die Synthese von 3,3'-Bipyridazin-Derivaten (1) gelingt nach H. Igeta, T. Tsuchiya, M. Nakajima und H. Yokogawa durch Reaktion von 3-Halogenpyridazin-Derivaten mit Hydrazinhydrat (5–12 Std.) bei Raumtemperatur in 5-proz. äthanolischer NaOH- oder KOH-Lösung in Gegenwart von Pd/ $\text{CaCO}_3$  unter intensivem Rühren. 3-Chlorpyridazin liefert



etwas bessere Ausbeuten als die Bromverbindung. In geringer Menge treten Nebenprodukte auf, die durch Halogen austausch gegen Alkoxygruppe oder H entstehen. Aus 3-Chlor-4-methylpyridazin ist die dimere Verbindung nicht erhältlich. (1) bilden mit  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$  und  $\text{Ni}^{\text{II}}$  Chelatverbindungen. / Tetrahedron Letters 1969, 2359 / —Ma. [Rd 74]

## LITERATUR

Statische Elektrizität als Gefahr. Von K. Haase. Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. 1967. 1. Aufl., 124 S., 21 Abb., kart. DM 14,—.

Fast jeder hat sich schon auf einem modernen Bodenbelag statisch aufgeladen und ist erschrocken über die kräftigen Funken, die als Folge auftreten können. Manch einer hat auch schon versucht, einen Gasbrenner oder etwas Äther damit zu zünden — und es geht nur zu gut.

Statische Elektrizität tritt in der Technik an Treibriemen ebenso auf wie an Spinnereimaschinen. Pneumatisch geförderte Güter können sich hoch aufladen, ebenso isolierende Stäube beim Trocknen und beim Umfüllen. Und schließlich entsteht statische Elektrizität immer dann, wenn isolierende Flüssigkeiten oder Gase geerdete Apparaturen verlassen. Deshalb ist es dankenswert, daß K. Haase ein leichtverständliches Buch über die Gefahren der statischen Aufladung

geschrieben hat, das besonders dem Betriebsmann und dem Planer neuer Produktionsanlagen willkommen sein wird.

Im ersten Abschnitt, der etwa ein Drittel des Buches einnimmt, findet man die physikalischen Grundlagen: Elektrostatik, Aufladung durch Ladungstrennung, Physik der Zündung explosibler Gemische. Der zweite Abschnitt ist der Meßtechnik gewidmet; darin sind auch einige spezifische Meßmethoden für Fußböden, Schuhsohlen und Treibriemen beschrieben. In den beiden letzten Abschnitten schließlich werden die Verfahren zur Beseitigung statischer Elektrizität als Gefahrenquelle geschildert. In diesem Teil des Buches findet man 19 Beispiele aus der Praxis. Ein kurzes Literaturverzeichnis, ein Formelregister und ein Stichwortverzeichnis runden das Buch ab.

K. J. Euler [NB 817]

**Rodd's Chemistry of Carbon Compounds.** Vol. II: Alicyclic Compounds, Part C: Polycyclic Compounds Excluding Steroids. Herausgeg. von S. Coffey. Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York 1969. 2. Aufl., XVI, 481 S., 155 Abb., 64 Tab., geb. Hfl. 90,— [1].

Die Mitarbeiter an der Neuauflage von Rodd's Chemistry of Carbon Compounds sahen sich dem Problem gegenüber, den seit der Erstauflage 1953 gewaltig angewachsenen Stoff so kurz und übersichtlich wie möglich in die Neuauflage einzubringen. Diese Aufgabe haben sie glänzend gelöst, wenn sich auch nicht vermeiden ließ, daß z.B. der ehemals zweiteilige Band II auf vier Teile angewachsen ist. Der hier zu besprechende Teil C entspricht ungefähr dem früheren Teil B, enthält jedoch nicht mehr die Steroidverbindungen und die monocyclischen sowie acyclischen Terpene. Dies ist bedauerlich, da der auf dem Gebiete der Isoprenoide tätige Chemiker nun kein das Gesamtgebiet umfassendes Nachschlagewerk in die Hand bekommt. Die Qualität dieses Buches ist dadurch jedoch in keiner Weise beeinträchtigt. Am Anfang eines jeden der sechs Kapitel wird kurz auf die Nomenklatur der zu behandelnden Verbindungsklasse eingegangen; es folgen Hinweise auf allgemeine Synthesewege und Vorkommen sowie bei Naturstoffen eventuell der Strukturbeweis. Daran schließt sich nach bewährtem Schema die Besprechung der einzelnen Substanzen in der Reihenfolge Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Säuren etc. Die Literatur ist bis Anfang 1966 berücksichtigt, in Einzelfällen sogar bis 1968! Wesentlich verbessert gegenüber der ersten Auflage wurden die Formelbilder; eine sehr erfreuliche Erweiterung des Kapitels über die bicyclischen Monoterpene ist ein Abschnitt über die absoluten Konfigurationen dieser Verbindungen.

Das Buch beginnt mit der Beschreibung polycarbocyclischer Systeme mit getrennten Ringen und Spiroverbindungen; es folgen kondensierte cyclische Systeme und überbrückte Ringverbindungen. Die bicyclischen Monoterpene der Thujan-, Caran- und Pinangruppe sowie des Norbornansystems werden ausführlich behandelt. Eine stürmische Entwicklung des Gebietes der Sesquiterpene machte die Erweiterung dieses Kapitels um fast 100% gegenüber der ersten Auflage nötig. Ähnliches ist beim abschließenden Kapitel der Di-, Sesqui- und Triterpene festzustellen. Ein vierseitiger Abschnitt

[1] Vgl. Angew. Chem. 79, 912 (1967).

über physikalische Methoden zur Bestimmung der Struktur und Konfiguration von Naturprodukten muß zwangsweise lückenhaft sein. Bei aufmerksamer Durchsicht dieses Werkes wird jeder Leser dankbar anerkennen, daß hier die bestmögliche Lösung für ein modernes Nachschlagewerk gefunden wurde.

Der Band ist ohne Vorbehalte sehr empfehlenswert und sollte in keiner Bibliothek fehlen.

E. Klein [NB 825]

**Steroid Reaction Mechanism.** Von D. N. Kirk und M. P. Hartshorn. Band 7 der Reihe „Reaction Mechanism in Organic Chemistry“. Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York 1968. 1. Aufl., XII, 476 S., 57 Abb., 31 Tab., geb. Dfl. 85,—.

Das vorliegende Buch ist eine sehr nützliche Ergänzung zu den bekannten Steroid-Monographien, z.B. zu Fieser und Fiesers „Steroide“ oder Djerass's „Steroid Reactions“.

Nach einer Einführung in die Konformationsanalyse wird hier in insgesamt 11 Kapiteln eine ausführliche Übersicht über die vielfältigen bisher bekannt gewordenen Reaktionen der Steroide unter dem Gesichtspunkt der Reaktionsmechanismen gegeben:

1. Steroide, Reaktionsmechanismen und Konformationsanalyse; 2. Reaktionen von Alkoholen und Halogeniden; 3. Steroid-Olefine; 4. Steroid-Ketone; 5. Solvolysereaktionen und Umlagerungen von Steroid-Derivaten; 6. Steroid-Amine; 7. Reaktionen von Steroid-Ketoderivaten; 8. Umlagerungen von Epoxiden; 9. Umlagerungen unter Beteiligung funktioneller Gruppen; 10. Funktionalisierung nichtaktiver Kohlenstoffatome; 11. Photochemische Reaktionen.

Neben ca. 1300 Literaturzitaten, die bis 1967 reichen, findet man in einem Anhang die ergänzende Literatur bis 1968. Eine Möglichkeit zum schnellen Auffinden eines Sachgebietes bietet ein alphabetisches Register der funktionellen Gruppen.

Der klare Text zusammen mit instruktiven Formelbildern und übersichtlichen Tabellen macht auch dem nicht auf diesem Fachgebiet bewanderten Leser das Verständnis der Materie leicht. Da große Teile der mechanistischen organischen Chemie anhand von Steroid-Beispielen didaktisch ausgezeichnet abgehandelt werden, ist das Buch auch für Studenten im höheren Semester zu empfehlen. Der Leser wird bis auf wenige Ausnahmen — es fehlt z.B. die Birch-Reduktion von Aromaten — fast lückenlos einen ausgezeichneten Überblick über den heutigen Stand der Steroidchemie erhalten. Das Buch füllt eine echte Lücke; sein Erscheinen ist begrüßenswert, und man sollte wünschen, daß es in Fachkreisen eine weite Verbreitung findet.

R. Wiechert [NB 832]

## Berichtigung

Im Aufsatz „Strukturbestimmung organischer Moleküle und quantitative Analysen mit dem Feldionisations-Massenspektrometer“ von H. D. Beckey (Angew. Chem. 81, 662 (1969)) ist in Abb. 4  $10^7$  cm durch  $10^{-7}$  cm zu ersetzen; in Abb. 9 sind die Spektren a und b zu vertauschen; die zweite Formel auf S. 676 muß heißen

$$R = \left( \frac{I_{FI}^b}{I_{FI}^a} \right) / \left( \frac{I_{EI}^b}{I_{EI}^a} \right)$$

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

Redaktion: 6900 Heidelberg 1, Ziegelhäuser Landstraße 35; Ruf: (06221) 45075; Fernschreiber 461855 kemia d.

© Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. 1969. Printed in Germany.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält sich der Verlag vor. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: Dipl.-Chem. Gerlinde Kruse, Heidelberg. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel. — Verlag Chemie, GmbH., (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 6940 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher (06201) 3635, Fernschreiber 465516 vchw d — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg.