

Die Abspaltung von HCl aus (2) läßt sich auch unter den Bedingungen der Massenspektrometrie verifizieren: Aus dem Molekülion ($m/e = 276$, $I = 20\%$) entsteht in einer einstufigen Fragmentierung das stabile Ion (1)⁺ ($m/e = 240$, $I = 80\%$; zugehöriges metastabiles Ion bei $m/e = 210$). Charakteristisch für die Aromatizität ist das Auftreten des doppelt positiv geladenen 9-Arsaanthracen-Ions ($m/2e = 120$).

Eingegangen am 20. Oktober,
ergänzt am 3. November 1969 [Z 114a]

[*] Dr. P. Jutzi und cand. chem. K. Deuchert
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. — Vgl. auch H. Vermeer u. F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* 81, 1052 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, Nr. 12 (1969).

[1] G. Märkl u. F. Lieb, *Tetrahedron Letters* 1967, 3489.

[2] L. Kalb, *Liebigs Ann. Chem.* 423, 39 (1921).

[3] H. Wleland u. W. Reinheimer, *Liebigs Ann. Chem.* 423, 1 (1921).

[4] P. Jutzi, *J. organometallic Chem.* 19, P1 (1969).

[5] P. Jutzi, noch unveröffentlicht.

[6] H. Oediger u. Fr. Möller, *Angew. Chem.* 79, 53 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 76 (1967).

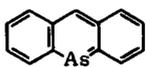
[7] P. de Koe u. F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* 79, 533 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 567 (1967).

[8] R. F. Hudson: *Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry*. Academic Press, London 1965, S. 12.

Dibenz[b,e]arsenin (9-Arsaanthracen) (***)

Von H. Vermeer und F. Bickelhaupt (*)

Tricyclische aromatische Verbindungen mit Arsen als Heteroatom wurden mehrfach beschrieben^[1,2]. Unzureichende Strukturbeweise^[1] und die im Vergleich mit den gesicherten Phosphoranaloge^[3] nicht zu erwartenden Eigenschaften der erwähnten Beispiele lassen die vorgeschlagenen Strukturen dieser Moleküle allerdings als sehr zweifelhaft erscheinen. Wir versuchten deshalb, Dibenz[b,e]arsenin (9-Arsaanthracen) (1) als authentischen Vertreter dieses Verbindungstyps durch HCl-Abspaltung aus 5-Chlor-5,10-dihydrodibenz[b,e]arsenin (9-Chlor-9,10-dihydro-9-arsaanthracen) (2)^[4,5] darzustellen. Das UV-Spektrum von (2) zeigt zwischen 290 und



(1)

700 nm kein Absorptionsmaximum, wodurch die von Gump und Stoltzenberg^[4] diskutierte Struktur eines Arsoniumchlorids ausgeschlossen werden kann.

Im Massenspektrum^[6] von (2) treten die Ionen (2)⁺ ($m/e = 278$, 1.9% ; $m/e = 276$, 5.6%), (1)⁺ ($m/e = 240$, 92.9%),

Fluoren⁺ ($m/e = 166$, 100%), Fluorenyl⁺ ($m/e = 165$, 92.9%) und (1)²⁺ ($m/2e = 120$, 15.7%) hervor. Die Übergänge (2)⁺ → (1)⁺ (Methode von Jennings^[7]) und (1)⁺ → Fluorenyl⁺ (metastabiles Ion bei $m/e = 113.5$, ber. 113.54) erfolgen in einem Schritt. Im Gegensatz zum analogen Ion des Dibenz[b,e]phosphorins [(3)]^[3] ergibt das Aromation (1)⁺ nicht die intensivste Massenlinie.

Lösungen von (2) (ca. 100 mg) in Toluol, Äther oder Dimethylformamid (ca. 10 ml) werden bei Zugabe einer geeigneten Base (Triäthylamin oder 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en (DBU); 5–15% Überschuß) sofort gelb, und es entsteht (außer in Dimethylformamid) ein Niederschlag (im wesentlichen das Hydrochlorid der Base; Ausbeute 85–95%).

Die Bildung von (1) wurde aus dem charakteristischen UV-Spektrum^[**] abgeleitet, das den Spektren von Anthracen und (3) entspricht; das langwellige Absorptionsmaximum von (1) ist gegenüber dem von (3) erwartungsgemäß bathochrom verschoben.

Es überraschte auch nicht, daß (1) weniger stabil ist als (3): die UV-Absorption der gelösten Verbindung verschwand bei Isolierungsversuchen, z. B. beim Eindampfen der Lösung bei Raumtemperatur. Im System Dimethylformamid/DBU ist die Ausbeute am höchsten (ca. 8%^[8]), aber auch die Stabilität am geringsten (Extinktionsabnahme bei 451 nm in 20 min auf ca. 30%). Die Instabilität von (1) verstärkt die Zweifel an der Richtigkeit der Strukturvorschläge für die eingangs genannten Arsenverbindungen.

Eingegangen am 7. November 1969 [Z 114b]

[*] Drs. H. Vermeer und Prof. Dr. F. Bickelhaupt
Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit
de Lairesestraat 174, Amsterdam-Z (Niederlande)

[**] Vgl. auch P. Jutzi u. K. Deuchert, *Angew. Chem.* 81, 1051 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, Nr. 12 (1969).

[1] Kritische Übersicht: F. G. Mann: *The Heterocyclic Derivatives of Phosphorus, Arsenic, Antimony, Bismuth, and Silicon*. Interscience, New York 1950; *Progr. org. Chem.* 4, 217 (1958).

[2] E. R. H. Jones u. F. G. Mann, *J. chem. Soc. (London)* 1958, 294.

[3] P. de Koe u. F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* 79, 533 (1967); 80, 912 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 567 (1967); 7, 889 (1968).

[4] W. Gump u. H. Stoltzenberg, *J. Amer. chem. Soc.* 53, 1428 (1931).

[5] C. L. Hewett, L. J. Lermitt, H. T. Openshaw, A. R. Todd, A. H. Williams u. F. N. Woodward, *J. chem. Soc. (London)* 1948, 292.

[6] Wir danken der Massenspektroskopischen Abteilung der Universität Amsterdam für die Aufnahme und die Hilfe bei der Interpretation des Massenspektrums.

[7] K. R. Jennings in R. Bonnett u. J. G. Davies: *Some Newer Physical Methods in Structural Chemistry*. United Trade Press Ltd., London 1967.

[8] Mit den bekannten Extinktionskoeffizienten von Anthracen, der meso-Phenyl-derivate von Anthracen und (3) sowie der Arsamethincyanine [9] wurden die folgenden Werte extrapoliert: (1): $\epsilon_{451} = 4000$; (3): $\epsilon_{429} = 5500$.

[9] G. Märkl u. F. Lieb, *Tetrahedron Letters* 1967, 3489.

LITERATUR

Die Nomenklatur in der organischen Chemie. Von W. Holland. Verlag Harri Deutsch, Zürich-Frankfurt/M. 1969. 1. Aufl., 190 S., geh. DM 34.80.

Wie aus den Vorbemerkungen hervorgeht, setzt sich der Autor das Ziel, nicht nur die heute gültigen Nomenklaturregeln zu bringen, sondern auch ältere Gebräuche zu beschreiben. In der Tat finden sich in dem Buch zahlreiche Hinweise auf frühere Nomenklaturvorschläge und -gebräuche, so daß es für Benutzer älterer Originalliteratur von Wert sein kann. Als Leitfaden und Helfer bei der Bildung von Namen für organische Verbindungen aber — und das soll es

ja auch sein — ist es wegen seiner Inkonsequenz weniger zu empfehlen. So wird auf S. 46 richtig Methoxycarbonyl — an Stelle der älteren Bezeichnung Carbomethoxy — empfohlen, aber auf S. 36 nur Carbobenzoxy — mit der Abkürzung Cbo (und nicht Benzylloxycarbonyl mit der Abkürzung Z) für die Aminosäureschutzgruppe angegeben. Bei der Erläuterung der Anellierungsregeln ist auf S. 87–88 die Vorschrift erwähnt, daß der Stammkörper möglichst groß, die Anellanden möglichst klein zu wählen seien — gegen eben diese Vorschrift wird auf S. 89 bei der Erläuterung der Außenringzählung verstoßen, denn das Beispiel Naphth[2.1-a]anthracen

heißt korrekt Benzo[*b*]chrysen (RRI 6379). Die Liste solcher Inkonsistenzen ließe sich noch eine Weile fortsetzen. Nach welchem Prinzip die Aromaten in den Tabellen manchmal mit, manchmal ohne Doppelbindungen gezeichnet sind, ist nicht ersichtlich.

Ilse Spaeth [NB 837]

Kunststoff-Handbuch, Band IV: Polyolefine. Herausgeg. von *R. Vieweg, A. Schley* und *A. Schwarz*. Carl Hanser Verlag, München 1969. 1. Aufl., XXI, 976 S., 795 Abb., 106 Tab., Ln DM 270.—; bei Subskr. auf das Gesamtwerk (12 Bde.) DM 216.—.

Unter den thermoplastischen Kunststoffen haben die Polyolefine den stärksten Produktionszuwachs zu verzeichnen. Deshalb dürfte das Erscheinen des nun vorliegenden Bandes [1] allgemein sehr begrüßt werden, zumal die ständig sich erweiternden Anwendungsgebiete der Polyolefine geradezu nach einem Übersichtswerk wie dem vorliegenden verlangen. Das Buch ist in die Hauptabschnitte Herstellung, Eigenschaften, Verarbeitungsverfahren und Anwendung der Polyolefine unterteilt. In der Hauptsache werden die Polymeren des Äthylens, Propylens und Isobutylens behandelt. Diolefine und Mischpolymerisate von Äthylen und Propylen sowie Äthylen und Vinylacetat, die zu Elastomeren führen, werden nur am Rande erwähnt. Vielleicht sollten sie in einer Neuauflage doch etwas ausführlicher besprochen werden, da ihre Bedeutung zunimmt.

Während den Niederdruckpolymerisations-Verfahren nach *Ziegler* sowie den danach erhaltenen Polymerisaten und abgewandelten Polyolefinen reichlich Raum gewidmet wird, sind demgegenüber das Niederdruckpolymerisations-Verfahren der Firma *Phillips* sowie die Hochdruckpolymerisation des Äthylens, nach der das meiste Polyäthylen erzeugt wird, vielleicht etwas zu kurz gekommen. Die Herstellung der Olefine wird man nicht unbedingt in einem Kunststoff-Handbuch suchen.

Die Polymerisation des Äthylens und Propylens mit *Ziegler*-Katalysatoren ist sehr ausführlich, aber übersichtlich und klar dargestellt und gestattet eine schnelle und gute Unterweisung, wenn auch die Literatur nach 1960 leider fehlt. Auch der Abschnitt über Polyisobutylen ist etwas knapp, aber klar und gut verständlich dargestellt. Der Teil, der die Eigenschaften des Polyäthylens behandelt, enthält eine Fülle von Material über die Struktur und über die thermischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften sowie über das Verhalten gegen Chemikalien. Umfassende Tabellen erleichtern die Übersicht. Sehr gut gelungen ist das Kapitel Verarbeitungsverfahren, in dem alle wichtigen Methoden der Polyolefinverarbeitungen wie Extrudieren, Spritzgießen, Kalandrieren, Pulversintern und Flammgespritzen ebenso wie die Verarbeitung von Halbzeug eingehend dargestellt sind, unterstützt von guten Abbildungen.

Der größte Teil des Bandes ist mit Recht der Anwendung der Polyolefine gewidmet. Es ist hier gut zu erkennen, welche Wandlung die Polyolefine auf den verschiedensten Gebieten, z. B. im Verpackungs- und Bauwesen, in der Landwirtschaft, im Fahrzeug- und Apparatebau sowie im Haushalt hervorgerufen haben.

Man muß es den Herausgebern hoch anrechnen, daß sie für die einzelnen Abschnitte ausgezeichnete Fachleute gewonnen haben, denen es gelungen ist, durch eine vorzügliche Darstellung in Wort und Bild den Leser bestens zu informieren. Bei einem noch in solch dynamischer Entwicklung befindlichen Gebiet muß man sich damit abfinden, daß hier und da kleine Lücken vorhanden sind. So würde man gern etwas über Methylpenten-Polymerisate (TPX) sowie über die Verschäumung von Polyolefinen erfahren. Insgesamt kann der Band jedoch als sehr gut gelungen bezeichnet werden. Mit seinen reichlichen Literaturangaben, guten Tabellen und Registern kann er allen Interessentenkreisen für Polyolefine sowohl zum Studium als auch zur raschen Information bestens empfohlen werden.

O. Horn [NB 839]

[1] Vgl. *Angew. Chem.* 81, 542 (1969).

Principles of Organometallic Chemistry. Von *G. E. Coates*.

M. L. H. Green, P. Powell und *K. Wade*. Methuen Co. Ltd.,

London 1968. 1. Aufl., X, 259 S., zahlr. Abb., geb. 38 s,

Das vorliegende Buch ist eine geraffte Zusammenstellung der Prinzipien der Organometall-Chemie der Haupt- und Nebengruppenmetalle und basiert auf einer zweibändigen Ausgabe der dritten Auflage der „Organometallic Compounds“ der gleichen Autoren.

Nach dem Wunsch der Autoren soll diese gestraffte Darstellung der Organometall-Chemie vor allen Dingen dem Studenten einen leichten Zugang zu diesem sich rasch entwickelnden Zweig der Chemie verschaffen. Dabei haben die Autoren es in hervorragender Weise verstanden, sich auf die wesentlichsten Gesichtspunkte zu beschränken. So ersetzen oft geschickt gewählte Abbildungen viel Text. Andererseits wird bei der Darstellung einiger Schlüsselverbindungen durchaus auch einmal die Kostenfrage des Verfahrens diskutiert. Die Zusammenschau von Theorie und physikalischen Untersuchungen (insbesondere Röntgenstrukturuntersuchungen) ist gut gelungen. Das Buch ist sehr sorgfältig und übersichtlich abgefaßt. Der geringe Preis macht es für jeden Studenten der Chemie erschwinglich.

P. Heimbach [NB 840]

Lehrbuch der Physikalischen Chemie — in elementarer Darstellung. Von *J. Eggert, L. Hock* und *G.-M. Schwab*. S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1968. 9. neubearb. Aufl., 935 S., 248 Abb., 125 Tab., geb. DM 72.—.

Die jetzt vorliegende 9. Auflage des Lehrbuches der Physikalischen Chemie von *J. Eggert* unterscheidet sich im Umfang nur wenig von der 1960 erschienenen 8. Auflage. Auch die Einteilung in die neun Kapitel „Die Grundlagen der atomistischen und energetischen Betrachtungsweise“, „Die Atome“, „Die Molekeln“, „Die Aggregationen“, „Die Chemische Thermodynamik“, „Die Elektrochemie“, „Die Kolloidchemie“, „Die chemische Kinetik“ und „Die Photochemie“ ist beibehalten worden. Dennoch sind wesentliche Teile des Buches völlig neu überarbeitet und ergänzt worden. So sind im Kapitel „Die Molekeln“ der Abschnitt über die wellenmechanische Theorie der unpolaren Bindung erweitert und ein Abschnitt über die Elektronenspinresonanz, die magnetische Kernresonanz und den Mößbauer-Effekt angefügt worden. Die Überarbeitung und Ergänzung des Kapitels „Die Aggregationen“, hauptsächlich des Abschnitts über den festen Körper, sollte ebenfalls hervorgehoben werden. Hier handelt es sich im wesentlichen um die Strukturbestimmungsmethoden, die Ligandenfeldtheorie und die Struktur organischer Stoffe. Die teilweise neue Gliederung des Kapitels „Die chemische Thermodynamik“ erhöht die Übersichtlichkeit und führt zu einer logischeren Darstellung. Ein — durchaus interessantes und wichtiges — Zugeständnis an die Aktualität ist die Ergänzung bzw. Neuaufnahme der Abschnitte „Herstellung extremer Temperaturen“ und „Die Thermodynamik in der Raumfahrt“. Außer den hier aufgeführten, meist umfangreicheren Änderungen gegenüber der 8. Auflage ist noch eine Vielzahl von Verbesserungen vorgenommen worden, durch die die Darstellung entweder gestrafft oder dem neuesten Stand der Erkenntnisse angepaßt wurde.

Im Vorwort werfen die Autoren die Frage auf, ob die Physikalische Chemie noch ein einheitlich übersehbares Wissensgebiet bildet oder ob sie bereits in selbständige Teile zerfallen ist, die etwa den einzelnen Kapiteln des Buches entsprechen. Der Rezensent stimmt völlig mit den Autoren überein, daß die Lehre einer solchen Aufspaltung nicht folgen, sondern — solange wie möglich — die Physikalische Chemie als Ganzes darstellen sollte, denn die Erkenntnisse in einem Teilgebiet erleichtern sehr oft das Verstehen von Gesetzmäßigkeiten in den anderen Gebieten der Physikalischen Chemie.

Bei einer umfassenden Darstellung der Physikalischen Chemie sollten aber alle Zweige entsprechend ihrer Bedeutung behandelt werden. Und in diesem Punkte dürfte ein Wort der Kritik angebracht sein. Mehrere Kapitel sind zum Teil sehr detailliert dargestellt. Der Leser wird hier mit vielen Einzel-