

Die biologische Aromatisierung der Hexahydro-benzoësäure, die bisher nur am ganzen Tier oder mit Gewebschnitten beobachtet werden konnte¹⁾, vermochten jetzt Ch. Mitoma, H. S. Posner und F. Leonard erstmals auch mit Zell-Partikeln, und zwar mit Mitochondrien aus Meerschweinchen-Leber in Gegenwart von α -Ketoglutaräure, Mg^{2+} , Adenosintriphosphorsäure, Cytochrom c, Glycin und O_2 zu erzielen und in ihrem Mechanismus teilweise aufzuklären. Obwohl ein Zusatz von Coenzym A als unnötig befunden wurde, ließ sich zeigen, daß als erstes Zwischenprodukt Hexahydro-benzoyl-coenzym A entsteht, und daß erst diese „aktivierte Hexahydrobenzoësäure“ die Aromatisierung erleidet. Der Zusatz von Glycin beschleunigte die Oxydation erheblich, da das Oxydationsprodukt: Benzoyl-coenzym A, dadurch als Hippur-

¹⁾ Siehe z. B. C. T. Beer, F. Dickens u. J. Pearson, Biochemic. J. 48, 222 [1951].

säure abgefangen wird. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 27, 156 [1958]). — MÖ. (Rd 106)

Den Mechanismus eines neuen von der Muskelkontraktion verschiedenen Kontraktionseyclus untersuchte H. Hoffmann-Berling an Geißeln von *Vorticella gracilis*. Diese kontrahieren in ATP-freier Reaktion, wenn man ihnen Ca^{2+} zusetzt, und erschlaffen, wenn ihnen das Ca^{2+} wieder entzogen oder ATP zugesetzt wird. Gleichzeitige Anwesenheit von Ca^{2+} und ATP bewirkt einen rhythmischen Wechsel von Kontraktion und Erschlaffung. ATP wird dabei gespalten. Es wird angenommen, daß die Kontraktion erfolgt, weil negative Überschüßladungen des kontraktilen Proteins durch Ca^{2+} blockiert werden, und daß die thermodynamisch unfreiwillige Erschlaffung der Energielieferung durch ATP-Spaltung bedarf. (Biochim. Biophys. Acta 27, 247 [1958]). — HG. (Rd 96)

Literatur

Neuere Anschauungen der organischen Chemie. Organische Chemie für Fortgeschrittene. Von Eugen Müller. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957. 2. Aufl., XII, 550 S., 71 Abb., geb. DM 59.60.

16 Jahre nach der 1. Auflage legt der Autor jetzt eine zweite vor, die in wesentlichen Stücken ein neues Buch ist. Wie schon im Untertitel zum Ausdruck gebracht, handelt es sich nicht um eine Monographie der theoretischen organischen Chemie, sondern um eine lehrbuchartige Schau des Gesamtgebietes der organischen Chemie unter Betonung der theoretischen Aspekte. Das Werk wendet sich an einen breiten Leserkreis, nämlich die Gesamtheit der Chemiestudenten, aber es vermittelt auch dem alten Praktiker einen Begriff vom Wert theoretischer Betrachtung. Das Buch vermeidet die Überschneidung mit dem üblichen Lehrstoff nicht, wie etwa die ausführliche und elementare Behandlung der Stereochemie darstellt, aber es bietet in vorzüglicher Diktion, zuweilen gar in kurzweiliger Plauderei, das Material in einem anderen Schnitt. Daß die lobenswerte Beschränkung des Umfangs mit einer recht willkürlichen Stoffauswahl erkauft werden mußte, betont der Autor schon im Vorwort. Es sei daher ohne Protest hingenommen, daß z. B. das Isodiazomethan (S. 452/54) mehr Platz beansprucht als die nucleophilen und radikalischen aromatischen Substitutionen zusammen. Daß diese Beschränkung häufig auch den Verzicht auf den Tiefenpunkt einschließt, ist unvermeidlich.

Die einfache, doppelte und dreifache Atombindung bilden das Einteilungsprinzip, in das sich nun die CH_- , CC_- , C-Halogen-Bindung usf. einordnen. Es spricht für das Buch, daß diese Systematik nicht bis zum Extrem geführt, sondern häufig didaktischen Gründen geopfert wird. So findet man etwa die Nitrierung der Alkane (S. 313) bei der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung oder die Wagner-Meerwein-Umlagerung (S. 365/72) im Anschluß an die Friedel-Crafts-Synthese im Benzol-Kapitel abgehandelt; allerdings muß verwirren, die Arin-Chemie (S. 386/87) unter den elektrophilen statt unter den nucleophilen aromatischen Substitutionen anzutreffen.

Besonders gelungen erscheinen die großen Kapitel über CC-Doppel- und Dreifachbindung. Recht verdienstvoll sind die Ausführungen über die in den Lehrbüchern stiefmütterlich behandelten Stevens-, Sommelet- und Wittig-Umlagerungen (S. 406/10) sowie die Besprechung der Reaktionen stabiler Radikale am Beispiel der vom Autor bearbeiteten Aroxyle (S. 392/95). An einigen Stellen hätte man sich vielleicht eine noch stärkere Entschlackung der ersten Auflage gewünscht. Sollte man nicht dem alternierenden Substituenteneffekt (S. 104/05) oder der Strukturisomerie der aromatischen Diazoverbindungen (S. 462/65, 476/79) den Staub gönnen, der sie seit Jahren deckt?

In dem sonst wohlglückten Gesamtbild findet man gewissermaßen eine Farbe unterbetont, die allerdings dem Rezensenten wesentlich erscheint: Die chemische Kinetik! Von den didaktischen Vorteilen der Energieprofile und Reaktionskoordinaten wird nicht Gebrauch gemacht. Übergangszustand und Zwischenstufe werden nicht streng unterschieden, sondern mehr oder minder synonym verwendet (z. B. S. 117, 170, 360, 377). Kann man die Orientierungsregeln der aromatischen Substitution (S. 374/85) ohne partielle RG-Konstanten noch modern darstellen? Eine Scheidung kinetischer und thermodynamischer Termini würde auch ein Verständnis der sog. Doppelbindungsregel nach O. Schmidt (S. 189/90) ermöglicht haben.

Schätzenvwert ist der Mut zum „persönlichen Kolorit“, zur privaten Spekulation. So etwa, wenn der Autor die angeregten Zustände des Äthylens der Deutung des reaktiven Verhaltens zugrundelegt (S. 158), wenn er die Claisen-Kondensation „radikalisch anspringen“ läßt (S. 285) oder wenn er die Acidität des Azomethans mit der Hyperkonjugation in Zusammenhang bringt (S. 399/400). Ob man noch die Möglichkeit bejahen kann, „daß

eine Reaktion ionisch beginnt und radikalisch endet“ (S. 112), sei dahingestellt.

Ein kleines „kritisches Register“ sei auf die ionische Substitution der C-Hal-Bindung (S. 106/26) beschränkt. S. 107, 120: Die unglückliche Formulierung der solvatisierten Carbonium-ionen führt notwendig zur Verwechslung von Solvation und Solvolysen. S. 115: α -Carboxyl fördert nicht, sondern hemmt die Ionisation von R-Hal. Eine α -Laeton-Formel der Zwischenstufe würde eine gemeinsame Interpretation bei α , β - und γ -Halogen-carbonsäuren gestatten. S. 118: Das Resultat von Wallis und Adams konnte von Wittig (1950) nicht bestätigt werden; nach den negativen Versuchen von Tarbell zur Konfigurationserhaltung bei Bildung metallorganischer Verbindungen findet sich der positive von Letsinger (1950) nicht erwähnt. S. 121: Für die Äthanolyse bedarf es des RO-Anions nicht, das im sauren Medium auch kaum vorhanden ist. S. 121: Auch mit Solvation ist die Ionisation von R-Hal noch kräftig endotherm. S. 122: Der Autor spricht von Übergängen zwischen S_N1 und S_N2 , formuliert diese dann aber doch mit $S_{N1}^- + S_{N2}^-$; die moderne Auffassung des Kontinuums der Zwischenmöglichkeit (Winstein, Doering, Ingold) fehlt. S. 124: Wenn Neopentylechlorid in Wasser rasch nach S_N1 reagiert, ist nicht einzusehen, warum in starker Natronlauge langsam S_N2 stattfinden soll; letztere kommt gar nicht zum Zug (Ingold 1946).

Die zweite Auflage wird dem Müllerschen Buch viele neue Freunde hinzuerwerben. Ausstattung und Formeldruck verdienen hohes Lob und bedingen wohl auch den angesichts des breiten Leserkreises relativ hohen Preis.

R. Huisgen [NB 399]

Oxine and its Derivatives, von R. G. W. Hollingshead. Butterworths Scientific Publications, London 1954/56. In 4 Bänden. X, VI, VI, VI, 1211 S., geb. £ 2.20 pro Band.

Dieses Nachschlagewerk faßt die gesamte Literatur über 8-Oxychinolin (Oxin) und seine Derivate zusammen. Der Autor, Mitarbeiter von The British Drug Houses Ltd., hat eigene präparative und analytische Arbeiten über Derivate des 8-Oxychinolins veröffentlicht und wurde, wie Irving in einer Einführung erwähnt, im Verlaufe von Literaturstudien zur Abfassung des Werkes angeregt. Der letzte Band enthält nahezu zur Hälfte Nachträge von Veröffentlichungen, die seit der Drucklegung der ersten beiden Bände erschienen sind.

Die Wiedergabe der in der Literatur vorherrschenden Veröffentlichungen aus dem Bereich der analytischen Chemie nimmt den breitesten Raum ein. Es folgen die Behandlung präparativer Arbeiten und physikalisch-chemischer Untersuchungen (diese unter Betonung der für die analytische Chemie wichtigen Daten) und die angewandte Chemie der Oxine, ihrer Derivate usw. Letztere umfaßt neben einigen technischen Verwendungen hauptsächlich ihre Anwendung als Bakterizide, Fungizide und Amöbizide in der Medizin sowie als Fungizide und gelegentlich auch als Germizide im Pflanzen- und Materialschutz. Grundlegenden Untersuchungen und theoretischen Erörterungen über die bakteriziden und fungiziden Wirkungen des Oxins und der abgeleiteten Verbindungen einschließlich der Metalloxinate ist ein besonderes Kapitel gewidmet.

Von den 46 Kapiteln befassen sich vier mit dem Oxin (Einführung u. Herstellung, Physikal. Eigenschaften, Chemische Eigenschaften u. die analyt. Anwendung des Oxins). Es folgen 27 Kapitel über einzelne Metallverbindungen des Oxins (präparative, physikalisch-chemische, analytische Behandlung, nicht-analytische Anwendung), je ein Kapitel über Reaktionen des Oxins mit verschiedenen Metallen, über die Bestimmung von Phosphat und Kiesel säure sowie über die Abtrennung störender Verunreinigungen bei der Bestimmung von Beryllium. Den Abschluß des Teiles I (Band I und II) bildet ein Kapitel über die nichtanalytischen Anwendungen des Oxins. Als Anhang