

J. J. O'DONNELL und E. PERCIVAL, Edinburgh (Schottland): *The Polysaccharides of acrosiphonia centrais (spongornorpha arcta)*.

Ein komplexes, sulfat-haltiges Polyuronid (SO_4^{2-} ca. 7 %, Uronsäure-anhydrid ca. 20 %) wurde im Heißwasserextrakt gefunden. Bei der Partialhydrolyse lieferte es 45 % Oligouronsäuren, aufgebaut aus Rhamnose und Glucuronsäure. Ferner wurden gefunden: Glucose, Xylose und Rhamnose im Molverhältnis 10:17:13 sowie Spuren von Galactose und Mannose. Durch Methylierung und Perjodat-Abbau wurde eine überwiegende 1,4-Verknüpfung der Grundbausteine festgestellt.

P. S. O'COLLA, D. MacCRAITH und R. N. NIOLAIN, Galway (Irland): *The Mucilage of laurentia pinnatifida*.

Das wasserlösliche Polysaccharid der Alge wurde zu einem weißen Pulver getrocknet, $[\alpha]_D = -42^\circ$. Bei der Hydrolyse wurden neben 3,6-Anhydro-galactose und Spuren von Fucose gefunden: Galactose, Xylose, Galacturonsäure und Sulfat im Molverhältnis 6:2:1:2. Durch partielle Methylierung und anschließende Hydrolyse wurde wahrscheinlich gemacht, daß das Polysaccharid eine verzweigte Struktur besitzt mit Hauptketten aus 1,3'-Galactan.

M. J. CLANCY, K. WALSH, P. S. O'COLLA und T. DILLON, Galway (Irland): *The Gelatinous Polysaccharide of furcellaria fastigiata*.

Es wurde gefunden, daß dieses Polysaccharid schwefel-haltig ist und Galactose, Xylose, 3,6-Anhydro-galactose sowie eine Uronsäure enthält. Auf drei Monose-Einheiten entfällt eine Sulfat-Gruppe. Durch acetylierende Entschwefelung, Methylierung des schwefel-freien Produktes und anschließende Hydrolyse wurde gefunden, daß die Makromolekel hauptsächlich aus an C 6 teilweise verzweigten 1,3'-Galactan-Ketten besteht.

E. G. YOUNG und D. A. I. GORING, Halifax (Canada): *The Stability of Carrageenin in Dried Irish Moss (chondrus crispus)*.

Beim Lagern von getrocknetem Irish Moss war nach einjähriger Lagerung bei 4°C eine Festigkeitsverminderung des daraus erhaltenen Carraghengels bemerkbar. Bei 20°C Lagertemperatur war nach dieser Zeit ein deutlicher Abfall der „intrinsic“-Viskosität zu beobachten. Eine geringfügige Verminderung des Sulfat-Gehaltes trat erst nach zweijähriger Lagerzeit bei 10°C und 20°C ein.

R. H. McDOWELL, London: *Some Factors in the Precipitation of Alginates by Divalent Metals*.

Flockungsgrenzen und Flockungskonzentrationen bei verschiedenen (in Provenienz und/oder im D. P.) Na-Alginaten und Blei-, Calcium-, Nickel- und Mangan-Salzen wurden untersucht. Die zur Flockung eines Äquivalents Na-Alginat erforderliche Menge Schwermetallionen war stark abhängig von der Alginatkonzentration. Erklärt wurden diese Beobachtungen teilweise durch unterschiedlichen Basenaustausch, wie durch Versuche mit hinzugefügten Na-Salzen gezeigt werden konnte. Weitere für die Flockung maßgebende Faktoren sind die Ionenkonzentration und wahrscheinlich das Verhältnis von inter- und intra-molekularer Salzbildung.

L. LANGMACK und H. THIELE, Kiel: *Special Forms of Reactions of Polyelectrolytes of Seaweed-origin with other Polyelectrolytes*.

Eine neue Art der Bildung anisotroper Gele wurde beschrieben und die maßgebenden Faktoren an Beispielen erklärt. Zwei Polyelektrolyte enthaltende Sole können schon durch geringe pH -Änderung in doppelbrechende Gele übergeführt werden, wenn einer der beiden Polyelektrolyte dadurch eine entgegengesetzte Ladung erhält (auf- oder umgeladen wird) und nun unter Symplexbildung mit dem in seinem Ladungszustand verbliebenen Partner reagiert. Diese neue Form der Bildung anisotroper Gele wurde „Symplex-ionotropic“ genannt.

Weitere Vorträge befassten sich u. a. mit Laminarinulfat als Blutantikoagulans (C. C. Burt, Edinburgh/Schottland) sowie mit den Aufgaben des Algen-Forschungs-Institutes bei Edinburgh (E. Booth, Inveresk/Schottland).

Es wurde beschlossen, das „Fourth International Seaweed Symposium“ 1961 in Cherbourg abzuhalten. [VB 104]

Rundschau

Durch Atomexplosionen erzeugter Radiokohlenstoff. Die Atom-bombenversuchsexplosionen der letzten Jahre haben den ^{14}C -Gehalt der Atmosphäre beträchtlich erhöht, wie K. O. Münnich und J. C. Vogel berichten. Der ^{14}C -Gehalt war zunächst infolge der Industrialisierung um einige Prozent erniedrigt worden, in Mitteleuropa etwa um 4 %. Durch die Zufuhr von künstlichem ^{14}C ist er nun aber wieder um 8 % über den natürlichen Wert hinaus angestiegen. Erfreulicherweise bleibt die künstliche Erhöhung des ^{14}C -Gehalts in der Atmosphäre nicht für Jahrtausende bestehen (mittlere Lebensdauer des ^{14}C ca. 8000 Jahre), sondern die Erhöhung ist eigentlich nur durch eine Stauung des in der Atmosphäre künstlich erzeugten ^{14}C an der Grenzfläche Atmosphäre-Weltmeer verursacht. Das größte Kohlenstoffreservoir auf der Erde ist bekanntlich der Ozean; ihm gegenüber sind sowohl Atmosphäre als auch Biosphäre in ihrer Größe vernachlässigbar. Gemessen am gesamten auf der Erde vorhandenen natürlichen Radiokohlenstoff beträgt der Atombombenanstieg nur etwa 2 %. Hören die Versuchsexplosionen in absehbarer Zeit auf, so wird die Erhöhung des ^{14}C -Gehalts also mit einer Halbwertszeit von wenigen Jahren (im wesentlichen Mischzeit Atmosphäre-Meer) wieder fast auf Null abklingen. (Naturwissenschaften 45, 327 [1958]). — MÜ. (Rd 392)

Die Alkali-Indate LiInO_2 und NaInO_2 synthetisierten R. Hoppe und B. Schepers. Die Herstellung wird durch Erhitzen äquimolaler Gemische von Li_2CO_3 bzw. Na_2CO_3 und In_2O_3 auf $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$ im Pt-Tiegel (10–60 min) vorgenommen. Es sind farblose Pulver, die mit Wasser hydrolysieren. LiInO_2 kristallisiert wie $\alpha\text{-LiFeO}_2$ tetragonal. NaInO_2 ist mit $\alpha\text{-NaFeO}_2$ isotyp. (Z. anorg. allg. Chem. 295, 233 [1958]). — MA. (Rd 347)

Eine einfache Mikromethode zur Fluor-Bestimmung beschreiben L. Erdéy, L. Mázor und M. Pápay. Der bei pH 4,5 bis 4,6 gewonne-ne Bleichloridfluorid-Niederschlag wird in Komplexon III (Äthyldiamintetraacetat)-Lösung gelöst und der Chlorid-Gehalt in Gegenwart von Variaminblauacetat (4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin) als Redoxindikator argentometrisch titriert. Das Verfahren eignet sich auch zur F-Bestimmung in organischen Verbindungen. Bei einem F-Gehalt von 0,2 bis 2 mg beträgt der Fehler 1,5 bis 2 %. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 1958, 482). — MA. (Rd 349)

Eine hydrothermale Synthese des Saphirs gelang R. A. Laudise und A. A. Ballmann. Korundkristalle bildeten sich im Autoklaven in einem Silbergefäß, das feinteiliges $\text{Al}(\text{OH})_3$ (schwach kristallisierte Gibbsit) oder Al_2O_3 (schwach kristallisierte Korund), als Lösungsmittel 1 bis 2 m NaOH oder NaCO_3 und Impfkristalle enthielt. Unterhalb 395°C war Diaspor, oberhalb dieser Temperatur Korund die stabile Modifikation. Für Korundkristalle war in Natronlauge die Wachstumsgeschwindigkeit anfangs größer als in Na_2CO_3 -Lösung, wenn $\text{Al}(\text{OH})_3$ als Ausgangsmaterial diente, sank aber nach einigen Tagen rasch ab. Dies ist auf eine anfängliche Übersättigung bezüglich der Korundmodifikation zurückzuführen. In Na_2CO_3 -Lösung war stetiges Wachstum der Kristalle zu beobachten. Unter höheren Drücken wurde ausreichend schnelles Wachstum erzielt. Die 0001-Flächen bilden sich bevorzugt aus. Durch Zugabe von Bichromat zur Lösung konnten künstliche Rubine erhalten werden. (J. Amer. chem. Soc. 80, 2655 [1958]). — EB. (Rd 364)

Kimzeyit, ein neuer Zr-Granat, wurde in Arkansas aufgefunden und von C. Milton und L. V. Blade untersucht. Das Mineral kommt in Form dunkelbrauner Kristalle vergesellschaftet mit Monticellit, Magnetit, Perovskit und Apatit vor. Die Zusammensetzung ist: Si 10 %, Al 6 %, Ca 12 %, Fe 11,0 %, Ti 3,5 %, Zr 15 %, Nb, Mg, Mn, Sn, Sc, 0,5 bis 0,06 %; a_0 12,46 Å; n 1,95. (Science [Washington] 127, 1342 [1958]). — MA. (Rd 346)

Zirkon-Christobalit als sauren Ofenbaustoff in der Stahlindustrie untersuchten E. Steinhoff und speziell in seiner Anwendung als Deckelmaterial für Lichtbogenöfen A. Theis. Erprobt wurden zunächst Steine aus Quarzgut, das oberhalb 1300°C unter geringem Volumenschwund zu Christobalit entglast. Von Vorteil ist die hohe Viskosität der Schmelze, die bis 1850°C nicht-tropfend bleibt; die Druckfeuerbeständigkeit beträgt jedoch nur $t_a = 1700^\circ\text{C}$, $t_e = 1710^\circ\text{C}$. Steine aus reinem Zirkonsilikat zeichnen sich durch hohe Kaltdruckfestigkeit (1050 kg/cm²) und Druckfeuerbeständigkeit ($t_a = 1730^\circ\text{C}$, $t_e = 1800^\circ\text{C}$), geringen Flüssigkeitsgehalt und niedrige thermische Ausdehnung aus; Nachteile sind das hohe Raumgewicht von 3,61 und schlechte Temperaturwechselbeständigkeit. In den neuen Zirkon-Christobalit-Steinen werden diese Nachteile vermieden (Raumgewicht 2,5–2,8, sehr

gute Temperaturwechselbeständigkeit); die guten Eigenschaften bleiben erhalten (Erweichungsbereich bei $2 \text{ kg/cm}^2 = 1730$ bis 1780°C). In Lichtbogenfendeckeln bewährten sie sich ausgezeichnet, die Lebensdauer ist gegenüber den gebräuchlichen Silicasteinen vier- bis fünfmal verlängert; man muß allerdings der Tatsache Rechnung tragen, daß die Steine im Gebrauch etwas schrumpfen und keinerlei Verbund miteinander eingehen. In der Korrosionshaut reichert sich Zirkonoxyd an, wodurch die Viscosität erhöht und ein Abtropfen der Schmelze vermieden wird. (Stahl u. Eisen 78, 891, 893 [1958]). — Eb. (Rd 363)

Eine Tropylium-Verbindung des Platins erhielten E. O. Fischer und H. P. Fritz durch Umsetzung von 3 Mol C_7H_8 mit 1 Mol PtBr_4 in Eisessig. Es ist eine orangefarbene, diamagnetische Substanz vom Fp 154,5 bis 155°C , die in Form von Nadeln kristallisiert. Die Verbindung verhält sich teilweise anders als die Pt(II)-Olefin-Komplexe von Kharasch; sie reagiert z. B. nicht mit Brom. Aus den Banden der IR-Spektren ergab sich in guter Übereinstimmung mit der Analyse die dimer anzunehmende Struktur $(\text{C}_7\text{H}_8\text{PtBr}_2)_2$, bei der d^2sp^3 -Konfiguration des Metalls vorliegen könnte, womit hier echte Aromaten-Komplexe des C_7H_8 -Ringes gegeben wären. (Z. physik. Chem., N. F. 17, 132 [1958]). — Au. (Rd 393)

Organische Peroxy-Verbindungen des Cadmiums wurden von A. G. Davies und J. E. Packer dargestellt. Dimethylcadmium reagiert mit einem Mol Decahydro-9-naphthyl-hydroperoxyd in Pentan unter Bildung von $\text{CH}_3\text{-Cd-OOC}_{10}\text{H}_{17}$, das in weißen Kristallen ausfällt, die sich oberhalb 80°C zersetzen. Die entsprechende Verbindung des 2-Phenyl-2-propyl-hydroperoxyds wurde ähnlich in Cyclohexen dargestellt. Beide Verbindungen sind in Lösung bei Raumtemperatur stabil. Dimethyl-, Diäthyl- und Dipropylecadmium bilden durch Autoxidation Peroxy-Verbindungen; so entsteht aus Diäthylcadmium in Äther bei Raumtemperatur $\text{Cd}(\text{OOC}_2\text{H}_5)_2$, das mit Terephthalsäurechlorid Diäthyl-diperoxyterephthalat vom Fp 31,5 bis $32,5^\circ\text{C}$ bildet. (Chem. and Ind. 1958, 1177). — Ost. (Rd 370)

Harnstoff-Einschlußverbindungen von Organosilanen stellen J. Radell und P. D. Hunt her durch Vermischen einer methanolischen Harnstoff-Lösung mit dem Silan und Schütteln bis zur Kristallbildung (2–3 min, evtl. Kühlung). Folgende Alkylsilane wurden eingeschlossen: Dodecyl-, Tetradecyl-, Dibutyl-, Diamyl-, Di-octyl-, Didecylsilan. Diese Alkyl- und Dialkylsilane haben dieselbe Zickzack-Kettenform wie die n-Kohlenwasserstoffe mit ähnlichem Durchmesser. Wie diese bilden sie daher Harnstoff-Addukte und lassen sich auf diese Weise von Tri- und Tetraalkylsilanen sowie hochverzweigten Mono- und Dialkylsilanen trennen. Ebenso wird hierdurch eine Zersetzung der Silane durch das Alkali des Gefäß-Glases vermieden. (J. Amer. chem. Soc. 80, 2683 [1958]). — Di. (Rd 391)

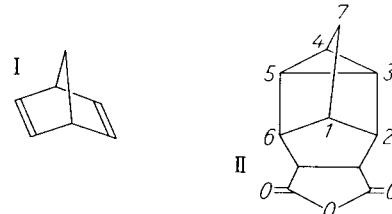
Hexamethyl-Verbindungen von Silicium, Germanium und Zinn (R_3Me_2) wurden von M. P. Brown und G. W. A. Fowles hergestellt. Hexamethyl-disilan wurde gewonnen, indem 0,78 Mol Trimethylchlorosilan mit 0,86 g Atom Kalium in Portionen von 0,2 Mol in 200 ml Äther eingebracht wurden und die Mischung sodann unter Stickstoff am Rückflußkühler gekocht wurde, bzw. durch Einwirken von Natrium auf Trimethyl-chlorsilan (Verhältnis 1:1) im Bombenrohr bei 120°C (24 h). Kp₅₀ 113,1 $^\circ\text{C}$. Bei Anwendung von Äthylenglycol-dimethyläther und einem Kalium-Natrium-Gemisch wurden 43 % Ausbeute erhalten. Hexamethyl-digerman wurde aus Trimethyl-bromgerman gewonnen, indem dieses mit Kalium unter Stickstoff und Rückfluß gekocht wurde; Kp₇₇ 137 $^\circ\text{C}$. Hexamethyl-distanan wurde aus Trimethylbromstanan und Natrium in flüssigem Ammoniak gewonnen; Fp 23 $^\circ\text{C}$. (J. chem. Soc. [London] 1958, 2811). — Ost. (Rd 372)

Eine neue Synthese cyclischer Sulfide kleiner Ringgröße (Thiiran, Thietane) beschreiben S. Searles jr. und E. F. Lutz. Beim Erhitzen der geschmolzenen cyclischen Carbonate von 1,2- oder 1,3-Diolen mit einer äquimolaren Menge KSCN auf 95 – 195°C entstehen in den meisten Fällen die cyclischen Sulfide. Die Pyrolyse verläuft vermutlich nach einem ähnlichen Mechanismus, wie für die Bildung von Episulfiden aus Epoxiden und SCN^- -Ion vorgeschlagen worden ist. Beispiele: Äthylensulfid, Kp 54–54,5 $^\circ\text{C}$, Ausbeute 64,5 %; Trimethylensulfid, Kp 70–93 $^\circ\text{C}$, 3,4 %; 2-Methyl-thietan, Kp 101–102 $^\circ\text{C}$, 15,8 %; 3,3-Dimethyl-thietan, Kp 115–116 $^\circ\text{C}$, 58,6 %; 3,3-Diäthyl-thietan, Kp 170,5–173 $^\circ\text{C}$, 43,8 %. (J. Amer. chem. Soc. 80, 3168 [1958]). — Ma. (Rd 350)

Neue polymere Hydrazin-Derivate synthetisierten R. F. Evans und J. I. Jones. Bei Behandlung chlormethylierter, vernetzter Polystyrol-Harze mit Hydrazin und dessen Derivaten entstehen polymere Systeme mit Hydrazin- und Hydrazinium-Gruppen. Als

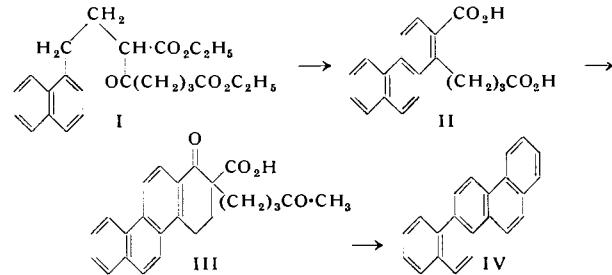
Hydrazin-Derivate wurden das Hydrat, asym. Dimethyl-, 2-Hydroxyäthyl-, Phenyl-, Acetyl-, sym. Diethyl- und Diacetylhydrazin sowie Äthyl-hydrazin-carboxylat verwendet. Hydrazin selbst bewirkt weitgehende Vernetzung. Mit asym. Dimethylhydrazin ist die Hydrazinium-Gruppe einführbar, wobei ein stark basisches Harz mit einer Ionenaustauschkapazität von 4 Milliäquivalent/g resultiert. Polyvinylechlorid reagiert ebenfalls mit Hydrazin und seinen Derivaten. Nitrosierung von Polyäthylenimin und Reduktion gibt Polyäthylen-hydrazin. Bei Reaktion von Äthylchlorid mit Hydrazin wird neben verschiedenen kristallisierten Zwischenstufen ein polymeres Hydrazin-Derivat, als Pikrat faßbar, gebildet. Es ist wahrscheinlich Polyäthylen-hydrazin, $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}-\text{NH}_2]_n$. Letzteres erhält man auf einfacher Wege aus 3-Amino-oxazolidon-(2) durch Erhitzen (175°C). Es ist wasser- und alkoholöslich und zeigt in Lösung reduzierende Eigenschaften. (Chem. and Ind. 1958, 915). — Ma. (Rd 348)

Über eine Diels-Alder-Reaktion eines nichtkonjuguierten Diens berichtet E. F. Ullman. Bicyclo-(2.2.1)-heptadien (I) liefert beim Behandeln mit Maleinsäureanhydrid bei 205°C neben Polymeren und nichtumgesetzten Reaktionspartnern eine geringe Menge eines Additionsproduktes vom Fp 120 $^\circ\text{C}$, das keinen Wasserstoff bzw. Brom addiert und gegenüber KMnO_4 resistent ist. Aus den



UV-, IR- und Kernresonanzspektren wird auf die Struktur II geschlossen. (Chem. and Ind. 1958, 1173). — Ost. (Rd 371)

Eine neue Synthese des Kohlenwasserstoffs Picen, $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$, beschreibt D. Nasipuri. 4,6-Dioxoheptan-1,5-dicarbonsäure-diäthylester wird mit 2-(1'-Naphthyl)-äthylbromid kondensiert zu I; Ringschluß mit konz. H_2SO_4 , Verseifung der Ester-Gruppen sowie



Dehydrierung (mit S) liefert II, γ -(2-Carboxy-1-phenanthryl)-buttersäure. Deren Dimethylester geht durch Dieckmann-Cyclisierung und anschließende Reaktion mit 4-Piperidino-butanol-2-methiodid in ein Tetrahydro-chrysene-Derivat III über. Cyclisierung mit HCl , Reduktion der Keto-Gruppe (LiAlH_4) und Dehydrierung (Pd/Kohle) führt schließlich zum Picen IV, Fp 365 $^\circ\text{C}$. (J. chem. Soc. [London] 1958, 2618). — Ga. (Rd 374)

Die Pyrolyse von Styrol untersuchten G. M. Badger und R. G. Buttery. Leitet man Styrol-Dämpfe und N_2 durch ein mit Porzellanstückchen gefülltes, auf 710°C geheiztes Quarzrohr, so entsteht ein Gemisch von Produkten, die durch Destillation, Spektroskopie und Gaschromatographie teilweise identifiziert wurden: Benzol 6,4 %; Toluol 3,3; Äthylbenzol 1,6; Inden 0,4; Naphthalin 6,1; Diphenyl 1,6; Dibenzyl 0,9; Fluoren 1,3; Stilben 1,3; Phenanthren 11,1; Anthracen 0,3; 2-Phenylnaphthalin 2,5; Pyren-haltige Fraktion Kp₂₁ 220–250 $^\circ\text{C}$, 1,9; Chrysene-haltige Fraktion, Kp₂₁ 250–265 $^\circ\text{C}$, 3,3; C_{20} -Fraktion Kp₂₁ 265–315 $^\circ\text{C}$, 4,6; die 3,4-Benzpyren (0,02) enthält. Acetylen ist nicht nachweisbar. Die Bildung der Produkte findet wahrscheinlich nach einem Radikalmechanismus statt. (J. chem. Soc. [London] 1958, 2458). — Ma. (Rd 351)

Peptidbindungen lassen sich nach Arbeiten von C. L. Stevens und M. E. Munk auch mit Keten-iminen als Kondensationsmittel knüpfen. Ketenimine erfüllen dabei die gleiche Funktion wie Carbodiimid bzw. die gemischten Anhydride. Von Vorteil ist bei dieser Methode, daß die acylierenden Zwischenverbindungen sehr stabil sind; sie können isoliert und unbegrenzt aufbewahrt

werden. Die N-geschützte Aminosäure wird mit dem Ketenimin (Diphenylketen-p-tolylimin) im inerten Lösungsmittel umgesetzt, das Zwischenprodukt (Ausbeute 60–90%) wird mit Aminosäure-ester zur Peptidbildung versetzt. Das Verfahren läßt sich auch als „Eintopfverfahren“ ausgestalten. Die phenolische Hydroxyl-Gruppe (des Tyrosins) braucht bei dieser Methode nicht geschützt zu werden. (J. Amer. chem. Soc. 80, 4069 [1958]). – Gä. (Rd 373)

Duramycin, ein neues Polypeptid-antibiotikum isolierten O. L. Shotwell, F. H. Stodola, W. R. Michael, L. A. Lindenleser, R. G. Dworschack und T. G. Pridham aus dem Kulturfiltrat von *Streptomyces cinnamomeus f. azacolata* durch Extraktion mit Butanol und Chromatographie über Al_2O_3 -Säulen. Duramycin ist aktiv gegen grampositive Bakterien sowie gegen einige Hefen und Pilze. Duramycin enthält mindestens 9 Aminosäuren, darunter Lanthionin, Asparaginsäure, Glycin, Glutaminsäure, Prolin, Valin, Phenylalanin und evtl. Ornithin sowie Hydroxyprolin (papierchromatographisch). Potentiometrische Titration zeigte Anwesenheit einer freien NH_2 -Gruppe und mehrerer freien Carboxyl-Gruppen. Duramycin, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 6,4^\circ$ (c 3,9, H_2O), konnte noch nicht kristallin gefaßt werden; es bildet jedoch ein kristallines Pikrat und ein kristallines Alkoholat (mit Methanol). (J. Amer. chem. Soc. 80, 3912 [1958]). – Gä. (Rd 375)

Desertomycin, ein Neben-Antibioticum des kürzlich isolierten *Flavofungins*¹⁾, konnte von J. Uri, R. Bognár, I. Békési und B. Varga aus einer Variante von *Streptomyces flavofungi* (die das neue Antibioticum besonders reichlich produziert) leicht durch Extraktion des Mycels oder der Kulturlüssigkeit mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln oder Lösungsmittel-Systemen in schneeweißen, glitzernden hexagonalen Kristallen von $\text{Fp} 189$ bis 190°C gewonnen werden. Vorläufige Summenformel: $\text{C}_{33}\text{H}_{60} \dots \text{O}_{14}\text{N}$, kein S, Halogen, N-Methyl, Acetyl, aber 1 C-Methyl-Gruppe. Desertomycin hemmt das Wachstum verschiedener Gram-positiver und -negativer Bakterien (5 bis $25 \text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^3$), besitzt erhebliche cytotoxische Wirkung auf leukämische und Ascites-Zellen, Fibroblasten, „HeLa“- und Crocker-Zellen (1 bis $10 \text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^3$), erwies sich aber auch als recht toxisch für die Maus (LD_{50} intravenös $1,35 \text{ mg/kg}$). (Nature [London] 182, 401 [1958]). – Mō. (Rd 389)

¹⁾ J. Uri u. I. Békési, Nature [London] 181, 908 [1958].

Literatur

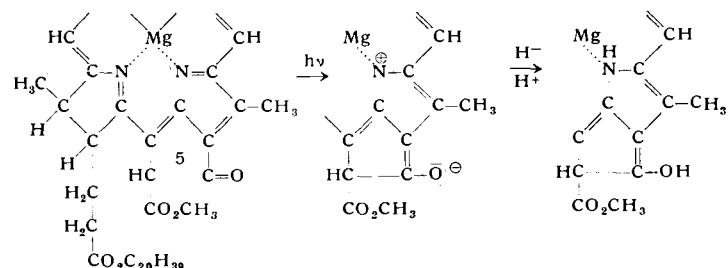
Steric Effects in Organic Chemistry, herausgeg. von M. S. Newman. John Wiley & Sons, Inc., New York und Chapman & Hall, Ltd., London 1956. 1. Aufl., VII, 710 S., geb. \$ 12.50.

Es ist symptomatisch für die Entwicklungsrichtung der organisch-chemischen Buch-Literatur, daß hier allein über ein kleines Spezialkapitel der organischen Chemie – nämlich über die „sterischen Effekte“ – ein Buch mit einem Umfang von über 700 Seiten vorgelegt wird, das von einem zwölfköpfigen Autoren-Team geschrieben wurde. Angesichts der Tatsache, daß es sich bei den Autoren um namhafte amerikanische Fachvertreter handelt, die zu unserer Kenntnis der sterischen Effekte selbst entscheidende Beiträge geliefert haben, darf man an dieses Buch mit hochgespannten Erwartungen herangehen, die im Ganzen auch nicht enttäuscht werden. Es handelt sich hier zweifellos um ein außerordentlich nützliches Werk, in dem zum ersten Male unsere Informationen über die Beeinflussung der Eigenschaften und der Reaktivität organischer Verbindungen durch sterische Einflüsse monographisch zusammengestellt sind. Dies erscheint dem Referenten besonders deshalb sehr verdienstvoll, weil in der neueren Entwicklung der theoretischen organischen Chemie bis vor wenigen Jahren die sterischen Effekte neben den „elektronischen“ Struktureinflüssen etwas vernachlässigt wurden. Wie wichtig und weitverbreitet die sterischen Effekte aber tatsächlich in der organischen Chemie sind, wird manchem Leser erst bei der Lektüre dieses Buches deutlich werden.

Zur Darstellungsweise läßt sich der prinzipielle Einwand erheben, ob es sinnvoll sein könnte, den an sich schon recht speziellen Gegenstand des Buches durch ein so vielköpfiges Autoren-Team behandeln zu lassen; denn es ist leider nur sehr unvollkommen gelungen, die einzelnen Kapitel zu koordinieren und eine einigermaßen homogene Darstellung zu erreichen. Möglicherweise hätte ein einziger Autor ein abgerundeteres Bild des Gebietes geben können, wenn dabei auch auf einige Einzelheiten hätte verzichtet werden müssen.

Verglichen mit dem sehr umfangreichen Material, das in den Kapiteln über die sterische Beeinflussung der chemischen Reaktivität organischer Verbindungen zusammengetragen ist, muß be-

Die Konstitution der reversiblen photoreduzierten Form des Chlorophylls konnten B. Rackow und H. König durch Versuche über reversible Photodehydrierungen von Ascorbinsäure und Hämochromogen durch Chlorophyll klären. Die Versuche wurden in Pyridin-Lösung hinter einem RG-2-Rotfilter ausgeführt. Bei Ersatz des Magnesiums durch andere Zentralatome ergab sich, daß eine Reaktion immer dann ausblieb, wenn das Zentralatom durch Wertigkeitswechsel Elektronen aufnehmen bzw. abgeben konnte. Daraus folgt, daß das Chlorophyll Elektronen aufnimmt; aus den Versuchen an Hämochromogen folgt, daß es mehr als ein Elektron aufnehmen muß, denn dies wird bei der Behandlung mit Chlorophyll im Licht völlig zerstört, während es bei einer Abgabe von einem Elektron leicht in Hämmin übergehen würde. Die Aufnahme von zwei Elektronen ist z. B. durch eine Übertragung von H^- und H^+ möglich. In der Chlorophyll-Moleköl gibt es eine Stelle, die einer solchen Reaktion zugänglich ist, den Ring 5 mit einer konjugierten Keto-Gruppe:



Damit steht in Übereinstimmung, daß nach Aufspaltung dieses Ringes bei Belichtung irreversibles Ausbleichen und keine reversible Reduktion eintritt. Die Ionenreaktion erklärt die große Reversibilität und ihre große Geschwindigkeit. Die reversible Reaktion tritt nur am Chlorophyll selbst auf. Im biologischen System ist während der Photosynthese im Chloroplasten eine stark reduzierende Oberfläche vorhanden, was darauf zurückgeführt werden kann, daß das an Cystin und Arginin reiche Protein die Elektronen von der reduzierten Form des Chlorophylls übernehmen kann. (Z. Elektrochem. 62, 482 [1958]). – Wo. (Rd 385)

sonders die Behandlung der grundlegenden Fragen der sterischen Wechselwirkungen etwas unbefriedigend erscheinen. So hätte sich der Referent gleich am Anfang des Buches gewünscht, daß die physikalische Natur der zwischen nicht-gebundenen Atomen wirkenden Kräfte etwas eingehender behandelt wird. Auch eine systematische Zusammenstellung der Wirkungsradien der Atome und eine ausführliche Beschreibung der Möglichkeiten ihrer Bestimmung wäre zweckmäßig gewesen. Kalottenmodelle werden verwendet, aber man vermißt jede kritische Diskussion der Vorteile und der Grenzen ihrer Anwendung. Auch über die Konstruktion dieser Molekölmodelle erfährt man nichts; so tauchen z. B. die Namen *Stuart* und *Briegleb* in diesem Zusammenhang in dem ganzen Buch nicht auf. Selbstverständlich ist es auch bei einer so verhältnismäßig umfangreichen Monographie den Autoren nicht möglich, dem Vollständigkeitsprinzip zu huldigen; aber es sollte doch die Stoffauswahl innerhalb des Buches in einem bestimmten Gleichgewicht stehen, das hier jedoch in einigen Punkten recht empfindlich gestört ist. Dem Referenten ist z. B. aufgefallen, daß die wegen ihrer sterischen Verhältnisse so besonders interessanten *Lütringhaussen* „Ansä-Verbindungen“ mit keinem Wort erwähnt werden. Auch bei der Behandlung der übrigen „atropisomeren“ Verbindungen, die ja das Vorliegen sterischer Effekte so besonders eindrucksvoll demonstrieren, hätte man sich eine größere Ausführlichkeit gewünscht. Andererseits findet man im letzten Kapitel in schon beinahe ermüdender Breite auf 120 Seiten eine sehr ausführliche Diskussion der polaren, mesomeren und sterischen Substituenteneffekte, die zwar zweifellos sehr nützlich ist, bei der aber die sterischen Effekte keineswegs im Vordergrund stehen.

Trotz dieser Einseitigkeiten, die sich ganz ja nie vermeiden lassen, vermittelt das Buch mit einer Fülle interessanter Materials ein sehr eindrucksvolles Bild der sterischen Effekte in der organischen Chemie. – Die äußere Ausstattung ist fast luxuriös; Druck und Formelsatz können höchsten Ansprüchen genügen. Eine etwas größere Sorgfalt wäre bei der Bearbeitung der Literaturzitate wünschenswert gewesen; auch im Autorenregister fällt die manchmal recht eigenwillige Schreibweise von Autorennamen auf.

H. A. Staab [NB 454]