

werden. Die N-geschützte Aminosäure wird mit dem Ketenimin (Diphenylketen-p-tolylimin) im inerten Lösungsmittel umgesetzt, das Zwischenprodukt (Ausbeute 60–90%) wird mit Aminosäureester 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 $25 \mu\text{g}/\text{cm}^3$), besitzt erhebliche cytotoxische Wirkung auf leukämische und Ascites-Zellen, Fibroblasten, „HeLa“- und Crocker-Zellen (1 bis $10 \mu\text{g}/\text{cm}^3$), erwies sich aber auch als recht toxisch für die Maus (LD_{50} intravenös $1,35 \text{ mg/kg}$). (Nature [London] 182, 401 [1958]). – MÖ. (Rd 389)

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

Literatur

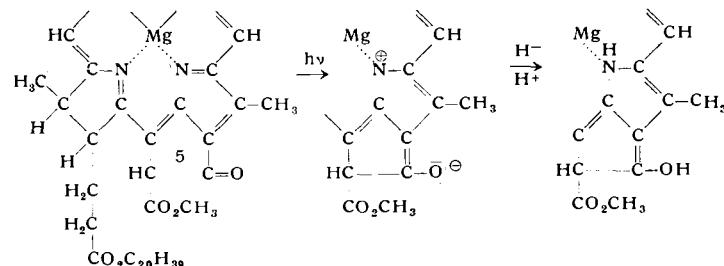
Steric Effects in Organic Chemistry, herausgeg. von M. S. Newman. John Wiley & Sons, Inc., New York und Chapman & Hall, Ltd., London 1956. 1. Aufl., VII, 710 S., geb. \$ 12.50.

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 Hämin 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 *Lüthinghaussen* „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]