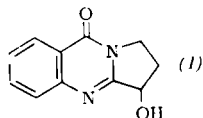


**Vasicinin**, ein bronchodilatatorischer Wirkstoff aus *Adhatoda Vasica* Nees, einem immergrünen Busch, dessen Blätter in der Eingeborenen-Medizin Indiens als Heilmittel bei Erkältungen, Husten, Bronchitis und Asthma verwendet werden, wurde von D. R. Mehta, J. S. Naravane und R. M. Desai isoliert, die seine Struktur aufklärten. Vasicinin (1),  $C_{11}H_{10}N_2O_2$ , Fp = 200–201 °C,  $[\alpha]_D^{25} = -100^\circ$  (0,5 % in Chloroform), (Hydrochlorid Fp = 232–234 °C), ist 2.3( $\alpha$ -Hydroxytrimethylen)-4-chinazolon, was aus der Identität des Naturstoffes mit der



durch Oxydation von Vasicin,  $C_{11}H_{12}N_2O$ , mit 30-proz.  $H_2O_2$  erhaltenen Substanz folgt. Bei der Oxydation tritt leicht Racemisierung ein. Sowohl (–)- wie (+)-Vasicinin sind aktive Bronchodilatoren, Vasicin dagegen ein Bronchoconstrictor. / J. org. Chemistry 28, 445 (1963) / –De. [Rd 643]

**Chronisch-schleichende Quecksilber-Vergiftungen** in der zahnärztlichen Praxis wurden bisher nur selten in der Literatur aufgeführt. Zwei Vergiftungsfälle, die in der gleichen Praxis auftraten, wurden neuerdings von S. Preussner, H.-P. Klöcking und G. Bast beschrieben. Die Erkrankungen waren auf unvorsichtiges Hantieren mit Quecksilber bei der Herstellung von Amalgamplomben zurückzuführen; Reste des Quecksilbers gelangten z.T. auf den Fußboden und sammelten sich dort in den Fugen an, so daß sich ein Gehalt von 0,175 mg Hg/m<sup>3</sup> in der Raumluft ergab. Als wesentlichste Symptome der Vergiftungen traten psychische Veränderungen wie erhöhte Reizbarkeit, Unruhe und Schlaflosigkeit, daneben auch heftige Kopfschmerzen auf; in beiden Fällen fehlten die für chronische Quecksilbervergiftungen typischen Mundschleimhautveränderungen. Die Hg-Ausscheidung im Urin war stark erhöht; sie konnte unter Schwefelbadbehandlung sowie im einen Fall auch durch Injektion von Dithioglycerin gesteigert werden. Nach 1½ Jahren lagen die Urin-Hg-Werte im Normalbereich, doch blieben als Restsymptome der Vergiftung innere Unrast und Schlaflosigkeit, z.T. auch heftige Kopfschmerzen zurück. / Arch. Toxikol. 20, 12 (1963) / –R. [Rd 586]

## LITERATUR

**Lehrbuch der organischen Chemie**, von F. Klages. Bd. II: Theoretische und allgemeine organische Chemie. Walter De Gruyter & Co., Berlin 1962. 3. Aufl., XIX, 639 S., 145 Abb., geb. DM 56.–.

Mit diesem dreibändigen, 1954 erstmals erschienenen Lehrbuch [1] möchte der Verfasser dem Studenten „in einem einzigen Werk ein neuzeitliches Gesamtbild seiner Wissenschaft geben“. Diese große Aufgabe wurde mit bemerkenswerter Sorgfalt und einem deutlich spürbaren Bestreben nach Klarheit und Systematik durchgeführt. Nun liegt die dritte Auflage des zweiten Bandes vor, die sich im Charakter und im Inhalt gegenüber den älteren nicht wesentlich geändert hat. Die Chemie der letzten 10 Jahre weist aber markante neue Züge auf.

Die Besprechung der physikalischen Methoden beginnt jeweils mit Definitionen und der Ableitung von Gleichungen, wie man sie in Lehrbüchern der Physikalischen Chemie finden kann. Der Bestimmung von Verbrennungswärmen wird der gleiche Platz eingeräumt wie den Schwingungsspektren. Fehlermöglichkeiten und Einzelheiten wie die Anharmonizitätskorrektur findet man, die Anwendung der IR-Spektren dagegen nicht. Der Cotton-Effekt wird erklärt, die Arbeiten von Djerassi und Mislow und die Oktantenregel sucht man vergeblich, den Kerr-Effekt, Mikrowellen und Massenspektren ebenfalls. Die Darstellung hört an vielen Stellen gerade dort auf, wo es heute für die Organische Chemie interessant wird, und wo sie eigentlich beginnen sollte. Bei der Besprechung von Mesomerie und Lichtabsorption wird immer noch nicht zwischen der Stabilisierung des Grund- und angeregten Zustandes unterschieden (171–184)!

Bei der Mesomerie und ihrer Anwendung auf Reaktionsmechanismen findet man eine Vielzahl abgestufter Ausdrücke, die zu Mißverständnissen Anlaß geben können: Grundstruktur, Grenzstruktur, aktive Grenzstruktur, Biradikalstruktur, Zwischenzustand, Formalbindung und  $\pi$ -Elektronenbrücke (z. B. 300, 303, 305, 307). Auch Worte wie Übermolekül und Wasserstoffeffekt gehören zur eigenen Nomenklatur dieses Buches. Man vermißt aber die Entropie, die kinetische, thermodynamische oder stereoelektronische Kontrolle und den Spannungsabbau im Übergangszustand.

Oft wird auf unmeßbar schnelle Reaktionen hingewiesen (241, 270, 277, 339, 374, 376, 384) und festgestellt, daß nur

Bindungselektronen durch Licht angeregt werden können (57, 170); daß die Synthese von Naturstoffen mit mehreren Asymmetriezentren häufig auf unüberwindliche Schwierigkeiten stößt (459), oder daß man keine Angaben über die Molekülgestalt bei mittleren Ringen machen kann (523). Diese Behauptungen fallen in eine Zeit, in der das Gegenteil erwiesen ist, und die Lösung gerade dieser Probleme charakterisiert die moderne Entwicklung.

Das Buch schließt mit einem Kapitel über Stereochemie, in dem vorwiegend elementare Dinge, zuletzt die wahre Molekülgestalt erläutert werden. Sollte man nicht damit den Unterricht in Organischer Chemie beginnen?

Die Ausstattung ist sehr gut, Druckfehler sind recht selten (35, 65, 152, 209, 241, 247, 327, 347, 365, 368, 369, 452).

Obwohl einige moderne Probleme und Methoden angeschnitten und 24 Literaturstellen ab 1960 zitiert werden, hinterläßt das Buch einen traditionsbedingten und zurückschauenden Eindruck. Ist es notwendig, daß sich ein Student an Hand der Überwindung falscher Erkenntnisse im Laufe der Zeit mühevoll bis zur heutigen Erkenntnis durchringen muß? Klare und einfache Dinge können so immer noch als schwieriges Problem erscheinen. Dieses Buch trägt vieles zum Gesamtbild unserer Wissenschaft bei, es ist aber nicht neuzeitlich genug, um den heutigen Studenten auf die Chemie von morgen vorzubereiten, und zeigt, daß es einem einzelnen wohl nicht mehr möglich ist, dem Vorhaben des Autors gerecht zu werden.

H. Musso [NB 43]

**The Enzymes**, Bd. 6: Group Transfer, Syntheses coupled to ATP-Cleavage, herausgeg. von P. D. Boyer, H. Lardy und K. Myrbäck. Academic Press, Inc., New York–London 1962. 2. Aufl., 684 S., geb. \$ 20.–.

Beim heutigen extensiven Stand der Enzymologie erfüllen die „Enzymes“ einen segensreichen Zweck, und man erwartet die neuen Bände mit Interesse. Es wird nicht enttäuscht, denn auch der vorliegende Band ist ebenso hervorragend wie seine Vorgänger [1]. Der sechste Band dieser großangelegten Zusammenfassung der Chemie und der Wirkungsmechanismen der Enzyme enthält die Gruppenübertragungs-Reaktionen und die durch ATP-Energie gespeisten Synthesen des Stoffwechsels. Zunächst werden die allgemeinen Prinzipien der

[1] Vgl. Angew. Chem. 65, 44 (1953); 66, 91 (1954); 67, 167 (1955); 71, 50 (1959); 72, 1005 (1960).

[1] Vgl. Angew. Chem. 73, 251/2 (1961); 74, 300 (1962); 74 188 (1962).

Phosphatübertragung umrissen, dann einzelne Reaktionsklassen eingehend dargestellt. Es folgen in ähnlicher Anordnung die Amino- und Amid-Gruppen-Übertragungen, sodann die Transglykosylierungen mit Zuckerphosphaten und mit Nucleotiden, schließlich die Aktivierungen von Acyl- und Aminoacyl-Gruppen, die Luciferase und die ATP-Kreatinin-Transphosphorylase, die überdies einen Einblick in die Anwendung moderner Methoden auf die Enzymkinetik gibt.

Wie auch in den vorhergehenden Bänden ist die Darstellung modern und von höchstem Stand, dabei ohne die kokettierenden Spekulationen, die neuerschiedene Bücher über enzymatische Reaktionsmechanismen oft so enttäuschend machen. Das Niveau der Kapitel ist durchwegs hoch und die Diskussion kritisch und die neueste Literatur – in manchen Fällen bis 1962 – umfassend. Besonderes Interesse werden die glänzende Diskussion *A. Meisters* über die „enigmatische“ Glutamin-Synthetase, sowie die sauberen und eleganten Abschnitte von *W. P. Jencks* über die Übertragung und Aktivierung von Acylgruppen finden, um nur einige die Absichten der Herausgeber hervorragend erfüllende Beiträge herauszugreifen. Auch sonst ist überall an die Darstellung der enzymatischen Reaktion eine Betrachtung des möglichen Mechanismus, häufig auf dem Konzept der „concerted reaction“ fußend, angeschlossen, die unzweifelhaft in manchen Fällen bald bestätigt – oder widerlegt sein wird. Aber dies wird den Wert eines solchen Meisterwerks nie mindern können.

Das Buch ist, wie üblich, mit guten Registern ausgestattet. Leider steht dem hohen Ziel der Herausgeber und der blendenden Leistung der Autoren eine zuweilen etwas lässigere Redaktion gegenüber, die sich besonders in Schreibfehlern von Eigen- und Speziesnamen zeigt – wenigstens eine menschliche Schwäche in dem sonst überragenden Werk.

L. Jaenicke [NB 54]

**Mechanisms of Sulfur Reactions**, von *W. A. Pryor*. McGraw-Hill Series Advances in Chemistry. McGraw-Hill Book Co., Inc., New York-San Francisco-Toronto-London 1962. 1. Aufl., XIV, 241 S., zahlr. Tab., geb. £ 3.16.0.

Der Autor, der Professor an der Purdue University ist, versucht, eine große Auswahl von Reaktionen des Schwefels zu ordnen und Mechanismen für diese Reaktionen vorzuschlagen.

Das Buch enthält Kapitel über den elementaren Schwefel, über Thiole, Disulfide und Polysulfide, in denen ausführlich Bindungsenergien, Bindungslängen und -winkel – auch in Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen – diskutiert werden. Die heterolytische und homolytische Spaltung der S-S-Bindung wird besprochen. Es folgen Kapitel über die Reaktionen des Schwefels mit Alkanen, mit Olefinen, Dehydrierungsreaktionen mit Hilfe von Schwefel, Oxydationsreaktionen mit Hilfe von Polysulfiden, Reaktionen, die zu Thiazolinen und  $\alpha$ -Mercapto-ketonen führen. Nach einem Kapitel über die Oxydation von anderen Atomen als Kohlenstoff folgt eine Beschreibung von 28 charakteristischen Experimenten. Den Schluß bildet eine Übersicht über Verbindungen, die durch Schwefel oder Polysulfid in den Jahren 1947 bis 1957 oxydiert worden sind. 1174 Literaturzitate sind aufgeführt.

Es ist hier versucht worden, einen großen Stoff nach modernen Gesichtspunkten zu ordnen. Dieser Versuch ist allerdings nicht überall voll gelungen. In einzelnen Kapiteln wird zu sehr spekuliert. So ist es z. B. doch recht gewagt, die sehr komplexen Erscheinungen der blauen Lösungen von Schwefel und Schwefel-Verbindungen in Analogie zu setzen zu den blauen Lösungen der Alkalimetalle in Ammoniak. Die Hydrolyse von Dithioniten, die Solvolyse von Schwefeldioxyd, die Austauschreaktionen der Polythionate sind stark schematisiert. Auch die Literaturzitate sind nicht immer vollständig und gut ausgewählt. So sind zwar bei den Umsetzungen der Polythionate die ausgezeichneten Arbeiten von *Foss* und von *Fava* zitiert, aber man vermißt einen Hinweis z. B. auf die Arbeiten von *Kurtenacker*. Manche Beispiele aus der anorganischen Chemie, die zur Deutung von Mechanismen herangezogen werden, sind wenig glücklich. Das gilt z. B. für

die Umsetzung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{HS}^-$  zu Thioschwefelsäure. Falsch erscheint es der Referentin, die Umsetzungen des Ammoniaks mit Schwefel als eine Oxydation des Ammoniaks zu bezeichnen, ganz abgesehen davon, daß es die Verbindung  $\text{NS}_2$ , die als Oxydationsprodukt genannt wird, nicht gibt. Die Reaktion des Schwefels mit Aminen ist nicht richtig wiedergegeben.

Andere Kapitel, in denen Oxydationsreaktionen mit Schwefel beschrieben sind, sind sorgfältiger bearbeitet und man liest sie mit Gewinn.

Das Buch wird von jedem, der über Schwefel und Schwefel-Verbindungen arbeitet, mit Interesse zur Hand genommen werden. Die Gedankengänge des Verfassers zu kennen und die zahlreichen Referenzen zu benutzen, ist jedenfalls vorteilhaft, wenn auch ein kritisches Lesen notwendig sein wird.

M. Becke [NB 55]

**Handbuch der mikrochemischen Methoden**, herausgeg. von *F. Hecht* und *M. K. Zacherl*. Bd. III: Anorganische Chromatographische Methoden, „Anorganische Chromatographie und Elektrophorese“, von *M. Lederer*, *H. Michl*, *K. Schlögl* und *A. Siegel* und „Gaschromatographische Methoden in der anorganischen Analyse“, von *G. Kainz*. Springer-Verlag, Wien 1961. 1. Aufl., IV, 225 S., 106 Abb., geb. DM 67.– [1].

Sicherlich ist die zusammenfassende Bearbeitung der „chromatographischen“ Arbeitsverfahren in der anorganischen Chemie ein verdienstvolles, aber auch, wie das vorliegende Werk recht deutlich zeigt, ein schwieriges Unterfangen. Die Schwierigkeiten liegen einmal in der rasch vorwärtsschreitenden Entwicklung des Gebietes, die es fast unmöglich macht, mit Sicherheit festzulegen, was „wichtig“ ist, und was nicht. Zum anderen faßt man unter dem Begriff „Chromatographie“ doch sehr heterogene Gebiete zusammen, deren übersichtliche Einordnung in ein Buch nicht leicht ist. Die Lösung der vier Autoren erscheint nicht sehr glücklich: nach einem einleitenden allgemeinen Teil werden die Elemente etwa nach der Reihenfolge ihrer Stellung im Periodensystem besprochen. Dabei kehren die vier Unterabteilungen Adsorption, Ionenaustausch, Verteilung (= Papierchromatographie) und Papierelektrophorese ständig wieder. Es liegt auf der Hand, daß diese vier Gebiete manchmal so stark unterschieden sind, daß man fragt, ob ihre gemeinsame Besprechung noch gerechtfertigt erscheint. Und schließlich, soll z. B. die Abtrennung von Lithium an basischem Aluminiumoxyd (S. 89) wirklich eine Adsorption sein? Auch 8-Hydroxychinolin und Dimethylglyoxim können in den beschriebenen Fällen kaum „organische Adsorbentien“ genannt werden (S. 24, S. 61).

Die Auswahl der Apparaturen bringt manches, was man vielleicht doch nicht mehr als ganz modern bezeichnen kann. Von den wichtigen Fraktionssammlern wird nur ein Modell näher beschrieben, von dem dann allerdings im Text ausdrücklich festgestellt wird, daß es nach den Erfahrungen eines Co-Autors (*Lederer*) überhaupt nicht richtig funktioniert. Unklar bleibt auch, wie der auf Seite 41 abgebildete Sprüher arbeiten soll. Die wenigen (z. B. Seite 13 und 131) reproduzierten Originalchromatogramme sind schlecht und kaum eine Ermunterung zu papierchromatographischen Arbeiten. Ohne Zweifel sind die Papiere von Whatman bzw. Schleicher & Schüll ausgezeichnet. Ob aber eine derartig ausschließliche Beschränkung auf diese beiden Fabrikate (S. 29) wirklich notwendig ist, muß aus Gründen der Gerechtigkeit bezweifelt werden.

Eine Beurteilung des Speziellen Teiles ist wegen der Fülle des Materials sehr viel schwieriger. Insgesamt werden im gesamten Buch über 1200 Literaturstellen angeführt und teilweise besprochen. Die Fülle des Materials darf aber nicht darüber hinwegtäuschen, daß auch diese Zusammenstellung noch nicht vollständig ist. (So bringen zusammenfassende Werke bis 1956 schon über 800 Literaturzitate allein zum Fachgebiet Papierchromatographie!) Stichproben zeigten, daß z. B. zu: Dünnschichtchromatographie, der Name *E. Stahl* über-

[1] Vgl. *Angew. Chem.* 68, 471 (1956); 73, 448 (1961).