

von C. Ch. Schackert bestanden nicht aus echter Porzellan-, sondern aus Glasmasse. 1750 gründete W. C. Wegely in Berlin eine Porzellanmanufaktur; wirtschaftliche Schwierigkeiten zwangen ihn aber bereits 1757 zur Aufgabe derselben. Das gleiche traf für die Manufaktur von J. E. Gotskowsky (1761 bis 1763) zu, die am 19. September 1763 für 225000 Taler in königliche Regie übernommen wurde. Die jetzt Staatliche Porzellan-Manufaktur Berlin besteht damit heute 200 Jahre.

Erinnerungen an Fritz Hofmann

G. Schiemann, Hannover

Nach Beendigung des ersten Weltkrieges erhielt Fritz Hofmann den Auftrag, ein zweites Kohleforschungs-Institut der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft in Breslau zu errichten. In einer alten Villa wurde durch sachgemäßen Umbau eine vorbildliche Forschungsstätte geschaffen. Mit besonderem Geschick gelang es Hofmann, dort wichtige Arbeiten durchzuführen und das Institut zu einer Pflanzstätte junger Wissenschaftler zu machen, die nach ihrer Promotion an der Universität oder

TH Breslau die Besonderheiten der chemischen Forschung mit industrieller Ausrichtung kennenlernten. Er war den jungen Chemikern ein liebenswürdiger, stets humorvoller Gönner und hat manchen in seiner eigenen Arbeitsrichtung durch wohlmeinenden sachgemäßen Rat gefördert.

100 Jahre Periodensystem der Elemente

J. W. van Spronsen, Den Haag (Holland)

Die Geschichte des Periodensystems kann in drei Teile gegliedert werden. Die Vorgeschichte beginnt mit Arbeiten auf stöchiometrischem Gebiete und der Aufstellung der Triaden durch Döbereiner im Jahre 1817. Hier muß Goethe als Initiator erwähnt werden. Die Hauptgeschichte beginnt mit Bé-guyer de Chancourtois, der 1862 sein „Vis tellurique“, eigentlich eine graphische Darstellung, präsentierte. Das war erst möglich, nachdem Cannizzaro die Atomgewichte eindeutig definiert hatte. Das System, unabhängig von Newlands, Od-ling, Hinrichs, L. Meyer und Mendelejeff entdeckt, wurde erst 1913 von Bohr theoretisch begründet. [VB 750]

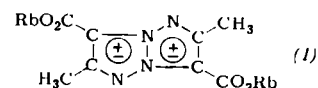
RUNDSCHAU

Mit der Elektronenkonfiguration von vier- und dreiwertigem Uran befaßte sich B. Jezowska-Trzebiatowska. Es ließ sich bisher nicht mit Sicherheit feststellen, ob die Elemente mit Ordnungszahlen über 89 die hinzukommenden Elektronen als d- oder als f-Elektronen einbauen. Die Spektren von Uran(III)- und Uran(IV)-Verbindungen lassen sich ligandenfeldtheoretisch deuten, wenn man die Elektronenkonfiguration $5f^2$ für U(IV) und $5f^2 6d^1$ für U(III) zugrundelegt. Im Falle des U(IV) wurde dieser Befund auch durch die magnetischen Eigenschaften gestützt. / J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 60, 843 (1963) / -Hz. [Rd 776]

Eine Methode zur Abtrennung und Bestimmung von Zirkonium-97 beschreiben W. J. Maeck, S. F. Marsh und J. E. Rein. Zirkonium-97 eignet sich neben einigen anderen Spaltprodukten zur Feststellung des Ausmaßes kritischer Unfälle. Zur Bestimmung der ^{97}Zr -Aktivität extrahiert man Zirkonium nach Zusatz von inaktivem Zr-Träger aus perchlorsaurer Lösung mit Thenoyltrifluoracetone/Xylol. Mitextrahiertes aktives Niob wird anschließend durch Schütteln mit einer inaktiven, perchlorsauren Niob-Lösung rückextrahiert. Man wartet das Anwachsen der Niob-Tochteraktivität in der organischen Phase ab und „melkt“ diese nach einer bestimmten Zeit ab, indem man die organische Phase erneut mit perchlorsaurer inaktiver Niob-Lösung schüttelt. Die abgetrennte ^{97}Nb -Aktivität wird gemessen und daraus der ^{97}Zr -Gehalt berechnet. / Analytic. Chem. 35, 292 (1963) / -Ko. [Rd 702]

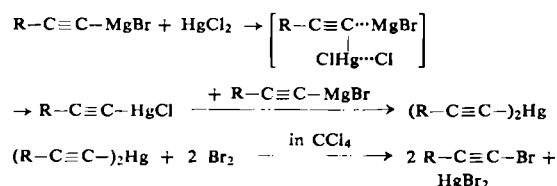
Gaschromatographische Metallanalysen mit flüchtigen, stabilen Acetylacetonat-Komplexen gelangen R. E. Sievers u.a. Während zur Säulentrennung (flüssige Phase: Silicone) von Acetylacetonat-Chelaten 150–200 °C erforderlich sind, können die tri- und hexafluorierten Acetylacetonate bei 80 bis 130 °C getrennt werden. Mit den üblichen thermischen Detektoren konnten Submikrogramm-Mengen Be ($6 \cdot 10^{-9}$ g), Cu, Al, Ga, In, Sc, Cr, Tl und Rh nachgewiesen werden. Fe, Mn, Zn, Zr und Hf lassen sich ebenso eindeutig erfassen; allerdings sind ihre Komplexe teilweise zersetzlich. Mit Ionisations- und Elektronenabsorptions-Detektoren kann man Nanogramm-Mengen der Metalle finden. Auch cis-trans isomere Trifluoracetylacetonate sowie optisch aktive Hexafluoracetylacetonate (feste Phase: Rechtsquarz) konnten getrennt werden. / Chem. Engng. News 41, No. 26, 41 (1963) / -Jg. [Rd 700]

Der röntgenstrukturanalytische Nachweis eines aromatischen, nicht-benzoiden Ringsystems gelang M. Brufani, W. Fedeli, G. Giacomello und A. Vacicgo. Die Struktur von Derivaten des 1.3a.4.6a-Tetraaza-pentalens wurde durch Patterson-Synthese mit sukzessiver Verfeinerung durch zweidimensionale Fourier- und Fourier-Differenz-Synthese ermittelt.



Derivate von (1) sind ebenfalls annähernd planar gebaut; die Stabilität dieser Verbindungen mit einem Zehn- π -Elektronensystem bestätigt die „ $(4n + 2)$ -Regel“. / Chem. Ber. 96, 1840 (1963) / -Kr. [Rd 777]

Eine neue, vereinfachte Synthese von 1-Brom-acetylenen beschreiben G. Eglinton und W. McCrae. Die in THF hergestellten Grignard-Verbindungen reagieren mit Quecksilberchlorid zu den Quecksilber-acetylidien in 80-proz. Ausb. Alkalistabile Acetylide können aus Acetylen-Verbindungen und Quecksilberacetat in n-Butylamin bequem hergestellt werden. Bei der folgenden Umsetzung mit der äquivalenten Menge Brom werden die Doppelbindungen und andere reaktive



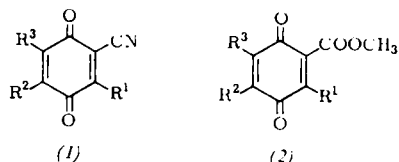
Stellen nicht angegriffen (Gesamtausb. 60–70 %). Als Zwischenprodukt wird ein π -Komplex vermutet. / J. chem. Soc. (London) 1963, 2295 / -Re. [Rd 682]

Die Photo-Cyanierung gesättigter Äther wie Diäthyl- und Glykoldimethyläther, Dioxan, Tetrahydrofuran und Tetrahydropyran ergibt nach Eugen Müller und H. Huber Ausbeuten über 90 %. Wasserfreie Äther-Chlorcyan-Lösungen (1:1) werden bei 10 bis 20 °C mit einer Hg-Hochdrucklampe UV-bestrahlt. Suspendiertes NaHCO_3 , in äquivalenten Men-

gen, bindet das entstehende HCl. Schon kleine Mengen Aceton erhöhen die Geschwindigkeit der Photo-Cyanierung erheblich, wohl durch Lieferung zusätzlicher Radikale zum Start der radikalisch zu formulierenden Reaktion. Offenkettige Äther werden ausschließlich, cyclische überwiegend in α -Stellung cyaniert (die Menge an anderen Isomeren nimmt mit dem Abstand vom Sauerstoff ab). Gesättigte Kohlenwasserstoffe lassen sich nach der gleichen Methode cyanieren. / Chem. Ber. 96, 2319 (1963) / -Jg. [Rd 782]

Die Einwirkung von flüssigem NH_3 auf Phosphorsäureester untersuchten R. Klement und A. Wild. OP(OR)_3 (R = Alkyl) liefert bei der Ammonolyse, die bei Raumtemperatur in einigen Wochen, bei 60–70 °C schneller verläuft, $\text{NH}_4\text{PO}_2(\text{OR})_2$. Es wird also die C–O–P-Bindung zwischen C und O gespalten, im Gegensatz zu Arylestern, die $\text{OP(NH}_2)_3$ ergeben und bei denen die C–O–P-Bindung zwischen P und O geöffnet wird. Die Ammonolyse scheint stufenweise zu verlaufen. Diphosphorsäure-tetraäthylester ergibt quantitativ das Ammoniumsalz und das Amid der Diäthylphosphorsäure. Der Tetraphenylester liefert Phosphoryltriimid und Ammoniumdiphenylphosphat. Die Reaktionsprodukte wurden papierchromatographisch untersucht. / Chem. Ber. 96, 1916 (1963) / -Kr. [Rd 778]

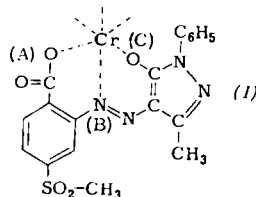
Mehrfach substituierte p-Benzochinone synthetisierten M. F. Ansell und Mitarbeiter. Die Oxydation der Hydrochinone mit Salpetersäure in Äther bei –20 bis 0 °C liefert die Chinone in Ausbeuten > 80 %. Für empfindliche Hydrochinone ist



- (1a): $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$; Fp 124–125 °C.
 (1b): $\text{R}^1 = \text{CN}$; $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$; Fp 178–180 °C.
 (1c): $\text{R}^1 = \text{CH}_3$; $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$; Fp 99–101 °C.
 (2a): $\text{R}^1 = \text{COOCH}_3$; $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$; Fp 155,5–157 °C.
 (2b): $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$; $\text{R}^3 = \text{H}$; Fp 54,5–55,5 °C.

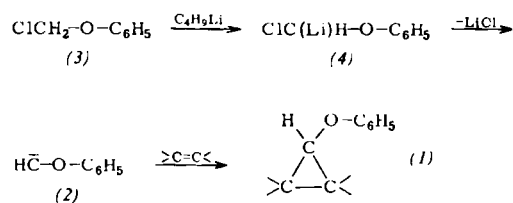
Oxydation mit Silberoxyd in Benzol vorteilhaft. Die Benzoquinone [Beispiele: (1a)–(1c); (2a) und (2b)] werden durch Schmelzpunkte, UV- und IR-Spektren charakterisiert. / J. chem. Soc. (London) 1963, 3028 / -Re. [Rd 681]

Der sterische Bau von 1:2-Metall-Farbstoff-Komplexen mit 6-zähligen Metall-Zentralion (Cr^{3+} , Co^{2+}) wurde von G. Schetty studiert. Als dreizählige Liganden werden Diarylazo- und Diarylazomethin-Farbstoffe (z. B. o-Hydroxy-o'-carboxyazobenzol) verwendet. Unter Einbeziehung des Zentralions bildet jedes Farbstoff-Molekül über seine drei koordinierenden Atome A, B und C entweder zwei annellierte Sechsringe oder einen mit einem Sechsring annellierten Fünfring. Bei 6-6-Ringen liegen die beiden Farbstoff-Moleküle des Komplexes sandwich-artig aufeinander; bei 5-6-Ringen sind die Molekülebenen senkrecht zueinander orientiert. Diese beiden Strukturmöglichkeiten (A, B, C sind in den Ecken eines gleichseitigen bzw. gleichschenkligen Dreiecks angeordnet) folgen bereits aus Atommodellen. Mit Hilfe der Bindungswinkel und -abstände werden die ABC-Koordinationsdreiecke berechnet und mit den theoretischen Werten des



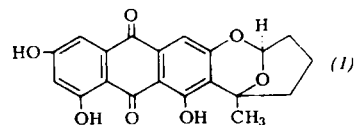
Koordinationsoktaeders verglichen. Der Komplex (1) stellt einen Grenzfall dar, in dem beide Strukturen realisierbar sind. Die labileren 6-6-Systeme liefern Stereoisomere und unterscheiden sich ferner in den UV-Absorptionsspektren von den 5-6-Systemen. Chemisch verschiedene sowie stereoisomere Komplexe lassen sich chromatographisch an Alox-Säulen trennen. Durch eventuell stereoisomere Mischkomplexe (im Komplex sind zwei verschiedene Farbstoff-Moleküle) kann man 6-6- und 5-6-Systeme unterscheiden. Optisch wurden Gleichgewichte zwischen 1:2- und 1:1-Komplexen und freiem Farbstoff festgestellt. / Helv. chim. Acta 46, 1132 (1963) / -Jg. [Rd 781]

Über die Synthese von Phenoxycyclopropanen (1) aus Phenoxycarben (2) und Olefinen berichten U. Schöllkopf, A. Lerch und J. Paust. (2) wird im Reaktionsgemisch durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Chlormethylphenyläther (3) mit Butyllithium erzeugt, wobei wahrscheinlich Lithiumchlormethylphenyläther (4) als Zwischenstufe auftritt.



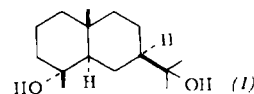
Bei dem Carben (2) handelt es sich offenbar um ein elektrophiles Reagens, denn die Ausbeuten an Cyclopropan-Verbindungen sind um so besser, je elektronenreicher die olefinische Doppelbindung ist, und die Addition vollzieht sich stereospezifisch als cis-Addition. / Chem. Ber. 96, 2266 (1963) / -Sk. [Rd 775]

Averufin, ein rotes Pigment aus Aspergillus versicolor (Vuillemin) Tiraboschi, wurde von D. F. G. Pusey und J. C. Roberts isoliert. Durch sukzessive Extraktion, Adsorptionschromatographie, wiederholte fraktionierte Extraktion und Papierchromatographie sind aus A. versicolor-Mycel 10–15 Pigmente isolierbar, von denen Averufin, (1), $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_7$, schwach orangerote Kristalle, Fp = 280–282 °C (Zers.) näher untersucht wurde. (1) ist alkaliempfindlich; es läßt sich in ein Tri-O-methyl-Derivat überführen; auf Grund der UV-, IR- und NMR-Spektren wurde ihm Struktur (1) zugeordnet.



(1) könnte biogenetisch aus acht Acetat-Gruppen und 1 Mol Acetoacetaldehyd durch aldolartige Kondensation, folgende cyclische Acetalbildung, anschließende Oxydation und Reduktion gebildet worden sein. / J. chem. Soc. (London) 1963, 3542 / -De. [Rd 695]

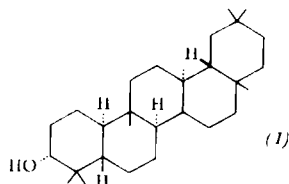
Die Konstitution von Cryptomeridiol, einem Sesquiterpendiol aus dem Herzholz von Cryptomeria japonica D. Don, klärten M. Sumimoto, H. Ito, H. Hirai und K. Wada auf. Nach dem



spektroskopischen Verhalten, den Farbreaktionen, der Dehydratisierung mit anschließender Se-Dehydrogenierung zu Eudalen und der Dehydratisierung mit SOCl_2 -Pyridin und an-

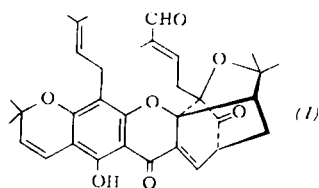
schließender Hydrierung zu β -Selenin kommt der Verbindung $C_{15}H_{28}O_2$, $F_p = 134,5 - 135,5^\circ C$, $[\alpha]_D^{25} = -33,3^\circ$ ($CHCl_3$), Konstitution (1) zu. Diese entspricht der Konstitution der unmittelbaren Vorstufe der Biogenese von Eudesmol, Santonin, Cyperon, usw. / *Chem. and Ind.* 1963, 780 / -Ma. [Rd 633]

Tetrahymanol (5 β -Glutinan-3 α -ol) wurde aus der unverseifbaren Lipidfraktion des Protozoons *Tetrahymena pyriformis* von F. B. Mallory, J. T. Gordon und R. L. Conner isoliert. Dem pentacyclischen Triterpenalkohol (F_p 312,5 - 314,5 $^\circ C$) kommt auf Grund des NMR-Spektrums und der röntgenographischen Untersuchung des p-Brombenzoats (F_p 297 - 298,5 $^\circ C$) Konstitution (1) zu. / *J. Amer. chem. Soc.* 85, 1362 (1963) / -Ma.



[Rd 674]

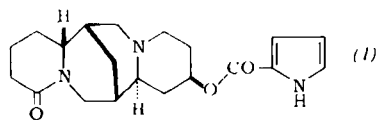
Die Konstitution von Morellin, $C_{33}H_{36}O_7$, einem orangefarbenen Farbstoff aus den Samen von *Garcinia morella*, klärten G. Kartha, G. N. Ramachandran, H. B. Bhat, P. M. Nair, V. K. V. Raghavan und V. Venkataraman auf. Auf Grund einiger Abbaureaktionen, der UV-, IR- und NMR-Spektren



sowie der röntgenographischen Untersuchung des p-Brombenzol-sulfonylesters kommt der Verbindung die Konstitution (1) zu. Biogenetisch läßt sich ein Aufbau aus 1.3.7-Trihydroxyxanthon und vier Einheiten aktiven Isoprens ableiten. / *Tetrahedron Letters* 1963, 459 / -Ma. [Rd 626]

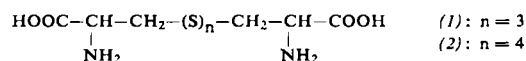
Die Struktur des N-Isobutyl-deca-trans-2,trans-4-dienamids (1), eines natürlich vorkommenden Lokalanästhetikums, das aus der Rinde von *Fagara xanthoxyloides* (*Zanthoxylum Senegalense* D.C.) in 0,17% Ausb. isolierbar ist, wurde von K. Bowden und W. J. Ross aufgeklärt. (1), $C_{14}H_{25}NO$, glänzende Nadeln vom $F_p = 90 - 90,5^\circ C$ (Petroläther), $\lambda_{max} = 259 m\mu$ (ϵ 32,860) läßt sich zu N-Isobutyldecanamid ($K_p = 140^\circ C/0,3$ Torr; $F_p = 37 - 38^\circ C$) hydrieren. Die trans-trans-Konfiguration folgt aus der Bildung eines Maleinsäureanhydrid-Adduktes (Nadeln, $F_p = 198^\circ C$). / *J. chem. Soc. (London)* 1963, 3503 / -De. [Rd 695a]

Calpurnin, ein neues Leguminosen-Alkaloid, konnte aus *Calpurnia subdecandra* von A. Goosen als Hauptalkaloid isoliert werden. Calpurnin, (1), Prismen (aus Äthylacetat) vom F_p 152 - 154 $^\circ C$, $[\alpha]_D^{25} = 59^\circ$ (c 1,0; $CHCl_3$) bildet ein Perchlorat [(1)·HClO₄, Prismen, F_p 255 - 260 $^\circ C$] und ein Methojodid



[(1)·CH₃J, Stäbchen, F_p 230 - 233 $^\circ C$]. (1), ein Ester, spaltet sich bei alkalischer Hydrolyse in (:)13-Hydroxylupanin und Pyrrol-2-carbonsäure. / *J. chem. Soc. (London)* 1963, 3067 / -De. [Rd 671]

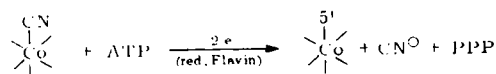
Bis-(2-amino-2-carboxyäthyl)-trisulfid (1) in Hydrolysaten von Wolle und anderen Proteinen fanden J. C. Fletcher und A. Robson. (1) wird bei der sauren Hydrolyse von Proteinen durch Zersetzung des Cysteins in hoher Ausbeute gebildet. (1), ein weißes, kristallines, schwach hygroskopisches Pulver, durch Zn/HCl zu H₂S, Cystin und Cystein reduzierbar,



wurde aus N-Acetylcystein und SCl₂ sowie aus Cystein und Schwefel synthetisiert. (1) kann möglicherweise an enzymatischen Reaktionen beteiligt sein, bei denen S umgesetzt wird. In geringerer Menge konnte auch Bis-(2-amino-2-carboxy-äthyl)-tetrasulfid, (2), aus den Hydrolysaten isoliert werden. / *Biochem. J.* 87, 553 (1963) / -De. [Rd 670]

Eine neue Methode zur Peptidsynthese, die Reaktion von geschützten Aminosäuren in fester Phase, entwickelte R. B. Merrifield. Die wachsende Peptidkette ist covalent an ein Harz (Polystyrol) gebunden. Die Carbobenzoxy-Gruppe wird mit HBr/CH₃COOH entfernt; das Peptid wird nach der N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid-Methode bei Zimmertemperatur synthetisiert. Die Nebenprodukte können ausgewaschen werden. Die neue Methode zeichnet sich durch Schnelligkeit und Einfachheit aus. Das so synthetisierte Tetrapeptid L-Leucyl-L-alanyl-glycyl-L-valin ist mit nach Standardmethoden synthetisierter Substanz identisch. / *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2149 (1963) / -De. [Rd 696]

Die Freisetzung anorganischen Tripolyphosphats von ATP während der Vitamin-B₁₂-Coenzym-Biosynthese wurde von A. Peterkofsky und H. Weissbach mit der aus *Clostridium tetanomorphum* (ATCC 3606) gewonnenen hochaktiven ATP-Cobamid-5'-desoxyadenosyl-Transferase untersucht. Anorganisches Tripolyphosphat (PPP) tritt dabei als letzte Phosphatverbindung auf. Die stöchiometrische Abhängigkeit von Vitamin B₁₂-Coenzym-Bildung und Phosphatfreisetzung wurde durch Verwendung von AT³²P und ATP-¹⁴C bewiesen. Die Umsetzung findet nach folgendem Schema statt:



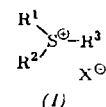
Ein entspr. Transferase-Enzym aus *Propionibact. shermanii* bildet dagegen Ortho- und Pyrophosphat als Endprodukt. / *J. biol. Chemistry* 238, 1481 (1963) / -De. [Rd 672]

Postmortale Reste von Hydroxylierungsaktivität in der Leber gegenüber Aromaten stellten P. C. Creaven und R. T. Williams an hochtourig abgeschleuderten Leberextrakten von Ratten, Kaninchen und Menschen fest. So wurden Biphenyl in 4-Hydroxybiphenyl, Cumarine in 7-Hydroxycumarine umgewandelt, wobei die Aktivität im ersten Fall wesentlich schneller abfällt (1 h bis 50%) als im zweiten (1 h 10%). Wird die Leber 2 h bei 37 $^\circ C$ gehalten, so sinkt die Aktivität um 60%, während nach Tiefkühlung über mehrere Tage noch 50% der Hydroxylierungsaktivität der frischen Leber erhalten bleiben. / *Proc. biochem. Soc.* 19P in *Biochem. J.* 1963, 87 / -De. [Rd 665]

Ersatz der Carboxamid-Gruppe im Glutamin- oder Asparagin-Rest des Oxytocins durch Wasserstoff, der V. Du Vigneaud, G. S. Denning, jr. und S. Drabarek durch Synthese des Oxytocins, (1), nach üblicher Methode, jedoch unter Verwendung von L- α -Aminobuttersäure statt L-Glutamin [4-Decarboxamido-oxytocin, (2), $[\alpha]_D^{25} = -30,7^\circ$ (c 0,05; n AcOH)] oder von L-Alanin statt L-Asparagin [5-Decarboxamido-oxytocin, (3), $[\alpha]_D^{25} = -13,3^\circ$ (c 0,05; n AcOH)] gelang, verändert die biologische Aktivität des Oxytocins. Die Aktivität wurde an der Ratte und am Huhn getestet, Blutdruckänderungen und antidiuretische Wirksamkeit mit denen von (2) und (3) verglichen. Aus der nahezu völligen Unwirksam-

keit von (3) folgt, daß die Carboxamido-Gruppe des Asparaginanteiles im Gegensatz zum Glutamin-Anteil für die biologische Aktivität des Oxytocins unbedingt erforderlich ist. / J. biol. Chemistry 238, 1560 (1963) / -De. [Rd 667]

Sulfoniumsalze mit Alkyl- und 2-Halogenäthyl-Liganden wurden in Analogie zu den schon bekannten Tri-(2-halogenäthyl)- und Di-(2-halogenäthyl)-vinyl-sulfoniumsalzen (1a) und (1b) von A. Lüttringhaus und H. Machatzke hergestellt und auf ihre cytostatische Wirksamkeit geprüft. Die Herstellung der Di-(2-chloräthyl)-alkyl-sulfoniumsalze (1c) gelang durch vorsichtige Umsetzung der 2-Hydroxyäthyl-sulfonium-Verbindungen mit Thionylchlorid, nicht aber durch direkte Alkylierung des Schwefelosts. Die Mono-halogenäthyl-dialkyl-sulfoniumsalze (1d) ließen sich sowohl durch direkte Alkylierung aus Hemischwefelost-Verbindungen als auch über die 2-Hydroxyäthyl-sulfoniumsalze durch Chlorieren mit



(1a): $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

(1b): $\text{R}^1, \text{R}^2 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}; \text{R}^3 = -\text{CH}=\text{CH}_2$

(1c): $\text{R}^1, \text{R}^2 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}; \text{R}^3 = \text{Alkyl}$

(1d): $\text{R}^1 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}; \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Alkyl}$

Thionylchlorid herstellen. An experimentellen Tiertumoren zeigten die Sulfoniumsalze (1c) eine gute cytostatische Wirkung. Durch ihre bessere Wirksamkeit am Ehrlich-Carcinom und durch die Variationsmöglichkeit bei den Alkyl-Liganden erwiesen sie sich den Tri-(2-chloräthyl)-sulfoniumsalzen überlegen. Die Salze (1d) waren unwirksam. / Arzneimittel-Forsch. 13, 366 (1963) / -R. [Rd 684]

LITERATUR

Methods in Carbohydrate Chemistry (5 Bände). Bd. II: Reactions of Carbohydrates, herausgeg. von R. L. Whistler und M. L. Wolfrom. 1. Aufl., XV, 572 S., geb. ca. DM 78.50. Bd. III: Cellulose, herausgeg. von R. L. Whistler. 1. Aufl., XVI, 407 S., geb. ca. DM 63.50. Academic Press, Inc., New York-London 1963.

Erfreulich schnell nach Band I [1] sind die Bände II und III erschienen. Von ihnen beansprucht II das größere und allgemeinere Interesse. Er enthält die Reaktionen der Kohlenhydrate. Nach einer Übersicht über die zur Blockierung der funktionellen Gruppen der Zucker verwendeten Substanzen werden in den Kapiteln 2 bis 11 Oxydationsprodukte, Reduktionsprodukte, Verbindungen mit Stickstoff-Basen, Verätherungen, Veresterungen, Acetalisierungen (cyclische Acetale sowie Glykoside), ungesättigte Zucker, Osone, offenkettige Zuckerabkömmlinge und Thiozucker behandelt. Sechs weitere Kapitel enthalten Konfigurationsumkehrungen, die Carbonylierungsreaktion, Grignard- und Friedel-Crafts-Reaktionen, Saccharinsäuren, die ^{14}C -markierten Zucker und schließlich eine Zusammenstellung ausgewählter Methoden, die in anderen Sammelwerken beschrieben sind.

Wiederum sind die einzelnen Methoden von etwa 90 Fachleuten an signifikanten Beispielen so ausführlich dargestellt, daß der Leser die für sein Problem geeignete Methode finden oder gegebenenfalls direkt als Arbeitsvorschrift verwenden kann. Die Stoffauswahl ist für die etwa 520 Seiten Text zweifellos gut, aber vielleicht doch noch zu knapp. So hätte z. B. bei der Osazonreaktion die Methode von Weygand (intermediäre Bildung von Amadori-Basen) Erwähnung verdient. Als repräsentative Beispiele für die Benzylierung wären das Tribenzyl-lävoglucosan (Zemplén) oder die 2,3,4,6-Tetrabenzyl-glucose wegen ihrer vielseitigen Verwendbarkeit am Platze gewesen. Im Kapitel der Veresterungen vermißt man die Azobenzoate, die sich zur Charakterisierung partiell substituierter Zucker gut eignen. Bei der Besprechung der Glykosid-Anomerisierung hätte vermerkt werden können, daß dies eine der wenigen Reaktionen ist, die eine Konfigurationsbestimmung am C-Atom I erlaubt. — Die Beispiele ließen sich vermehren. Dennoch ist dieser Band eine unschätzbare Hilfe für jeden, der auf dem Zuckergebiet arbeitet, und kann bestens empfohlen werden.

Die Notwendigkeit, einen eigenen Band den Methoden der Cellulose-Chemie (neben einem solchen für Stärke und einem weiteren für die sonstigen Polysaccharide) zu widmen, begründet der Herausgeber damit, daß die Literatur der Cellulose-Methoden ungewöhnlich weit verstreut ist, daß es sich im Gegensatz zu den Reaktionen der einfacheren Kohlenhydrate bei der Cellulose sehr oft um Reaktionen in heterogener Phase handelt und daß schließlich sehr viele Reaktionen an den funktionellen Gruppen der Cellulose unvollständig

verlaufen, wodurch besondere chemische und physikalische Methoden der Analyse erforderlich sind. — In sechs Kapiteln werden behandelt: Darstellung, chemische Analytik, physikalische Analytik, Abbau, Cellulose-Ester, Cellulose-Äther. Kapitel 7 beschreibt die Licht- und Elektronen-Mikroskopie; Kapitel 8 gibt Empfehlungen für eine Laborsausrüstung und Kapitel 9 enthält die Darstellung und Analyse von ^{14}C -markierter Cellulose. — Der sorgfältig ausgestattete Band, an dem 43 Fachleute mitgearbeitet haben, ist für den Cellulose-Chemiker sehr wertvoll, sollte aber auch sonst in jeder größeren Bibliothek zur Verfügung stehen.

O.Th. Schmidt [NB 82]

Toxic Aliphatic Fluorine Compounds, von F. L. M. Pattison. Elsevier Monographs: Industrial Toxic Agents, herausgeg. von E. Browning. Elsevier Publishing Co., Amsterdam-London-New York 1959. 1. Aufl. XI, 227 S., 6 Abb., 31 Taf., ca. DM 11.--.

Pattison (Ontario) hat zusammen mit Saunders und Peters (Cambridge) bereits in zahlreichen Einzelpublikationen über die Chemie und Biochemie der aliphatischen Fluorverbindungen berichtet, von denen einige zu den am stärksten toxischen Chemikalien gehören, während andere biologisch völlig indifferent sind. In dieser Monographie zeigt Pattison dem Chemiker, wie er mit einiger Wahrscheinlichkeit die etwaigen Gefahren bei der Synthese weiterer Fluorverbindungen voraussagen kann: Alle die Verbindungen sind hochtoxisch, aus denen im Stoffwechsel leicht Monofluoressigsäure werden kann, die durch Übergang in Fluorcitronensäure („Lethal synthesis“ nach Peters) die Aconitase im Citronensäurecyclus blockiert. Daher rührt der erstaunliche Unterschied in der Toxizität von gerad- und ungeradzähligen Fluorfettsäuren, -alkoholen, -estern usw., wodurch gleichzeitig eine Bestätigung der β -Oxydation der Fettsäuren im Organismus gegeben wurde. Ausnahme von der Regel: Perfluorisobutyl-, das 10-mal toxischer ist als Phosgen sowie unbekannte, bei der ^{14}C -Teflon-Zersetzung entstehende Produkte, die zu Fieberattacken führen. Der Autor beschreibt die interessante Geschichte der aliphatischen Fluorverbindungen, einmal über die Entwicklung systemischer Insektizide in Deutschland (Schrader), zum anderen über die Synthese von Kampfstoffen in Polen und England (Gryszkiewicz-Trochimowski und Saunders) und schließlich durch die überraschende Entdeckung (Marais 1944) der Fluoressigsäure als wirksamem Prinzip des südafrikanischen Giftblaar (*Dichapetalum cymosum*); 20 g frische Blätter davon sind tödlich für eine Ziege. Die Synthese, die physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften zahlreicher Fluorverbindungen werden beschrieben. In 30 Tabellen sind einige 100 aliphatische Fluorfettsäuren, -alkohole, -ester, -amide und sonstige Derivate mit Formeln, Kochpunkt und Toxizität (für Mäuse) mit

[1] Bd. I: An ew. Chem. 75, 351 (1963).