

kundären Aminen zu (7) und anschließender Aufspaltung des Oxazolidonringes mit HCl oder KOH entstehen u.a. Chloräthylaminoäthyl- und Hydroxyäthylaminoäthylamine (8) und (9). Verbindungen vom Typ (8) lassen sich leicht intramolekular zu Monopiperaziniumsalzen (10) quaternisieren. [VB 841]

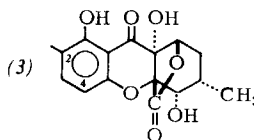
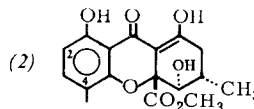
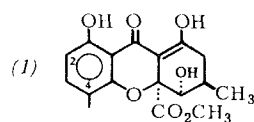
Mutterkorn-Farbstoffe

B. Franck, Kiel [1]

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 5. Juni 1964

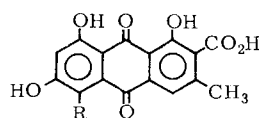
Die Mutterkorn-Farbstoffe Secalonsäure A, Secalonsäure B und Ergoflavin sind symmetrische Dimerisierungsprodukte der Monomeren (1), (2) und (3) mit 2.2'- bzw. 4.4'-Verknüpfung [2, 3]. Zusätzlich ließen sich drei ähnliche, hellgelbe Farbstoffe kristallisiert, rein und einheitlich isolieren, die wir als Secalonsäure C, Ergochrysin A und Ergochrysin B bezeichnen. Sie stellen nach Analysen, IR-, UV-, KMR-, Massen-Spektren und spez. Drehung die unsymmetrischen Dimerisierungsprodukte von (1), (2) und (3) dar.

Eine zweite Gruppe von Mutterkorn-Farbstoffen bilden die mit T. Reschke [4] isolierten Anthrachinoncarbonsäuren Endocrocin (4) und Clavorubin. Für Clavorubin konnte jetzt die Struktur einer 3-Methyl-1.5.6.8-tetrahydroxyanthrachinon-2-carbonsäure (5) ermittelt und durch Synthese bestätigt werden.



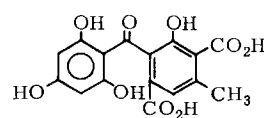
Secalonsäure A: 1-1
Secalonsäure B: 2-2
Ergoflavin: 3-3
Secalonsäure C: 1-2
Ergochrysin A: 1-3
Ergochrysin B: 2-3

Endocrocin kommt sowohl für die 80 bisher bekannten natürlichen Anthrachinon-Farbstoffe als auch für die 6 hellgelben Mutterkorn-Farbstoffe als biogenetische Vorstufe in Betracht [5]. Im Gegensatz zu den Anthrachinonen würden sich diese Mutterkorn-Farbstoffe jedoch durch eine oxydative



(4), R = H

(5), R = OH



(6)

Ringöffnung (4) → (6) → (1), (2), (3) nach Art der Baeyer-Villiger-Oxydation vom Endocrocin ableiten. Anschließend könnten aus (1), (2) und (3) durch Phenoloxydation die sechs dimeren Mutterkorn-Farbstoffe entstehen. [VB 836]

[1] Unter Mitarbeit von G. Baumann, U. Ohnsorge u. I. Zimmer.

[2] B. Franck, E. M. Gottschalk, U. Ohnsorge u. G. Baumann, Angew. Chem. 76, 438 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 441 (1964); B. Franck, O. W. Thiele u. T. Reschke, Chem. Ber. 95, 1328 (1962).

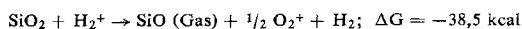
[3] J. W. ApSimon, I. A. Corran, N. G. Creasey, K. Y. Sim u. W. B. Whalley, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 209.

[4] B. Franck u. T. Reschke, Chem. Ber. 93, 347 (1960).

[5] T. A. Geissman, in P. Bernfeld: Biogenesis of Natural Compounds. Pergamon Press, New York 1963, S. 589; S. Gatenbeck, Svensk. kem. Tidskr. 72, 188 (1960).

RUNDSCHAU

Die Reduktion von Siliciumdioxid mit Wasserstoff in einer Mikrowellenentladung beobachtete F. K. McTaggart. Eine SiO₂-Platte wurde in einem Rohr aus Quarzglas im Wasserstoff-Strom der 2450 Megahertz-Strahlung eines Magnetrons ausgesetzt. Bei einer Leistungsaufnahme des Magnetrons von 400 W erreichte die Probe eine Temperatur von 810 °C. Es trat eine Reaktion ein, in deren Verlauf ein schließlich schwarzer Film von annähernd gleichen Mengen Si und SiO₂ an der Rohrwandung abgeschieden wurde. Bei 650 W Leistungsaufnahme, entsprechend einer Proben temperatur von 900 °C, verlief die Reaktion noch rascher. Die Geschwindigkeit der SiO₂-Wegführung betrug unter diesen Bedingungen 75 mg/h. Als Primärreaktion erscheint der Angriff eines H₂⁺-Ions auf SiO₂ unter Bruch einer Si-O-Bindung wahrscheinlich:



/ Nature (London) 201, 1320 (1964) / -Ko.

[Rd 88]

Die Bildung von Peroxynitrit durch Oxydation von Chloramin, Hydroxylamin und Nitrohydroxamat untersuchten G. Yagil und M. Anbar. Läßt man Sauerstoff durch eine 2·10⁻³ M Lösung von Chloramin oder eine 10⁻³ M Lösung von Hydroxylamin in 1 M NaOH strömen, so bildet sich nach Ausweis des UV-Spektrums Peroxynitrit, ONO₂⁻. Höhere Konzentrationen an Peroxynitrit konnten durch Reaktion zwischen Hydroxylamin (ca. 1 M) in Natriummethylat-Lösung und Sauerstoff erhalten werden, wobei auch die Bildung von H₂O₂ nachgewiesen wurde. Mischungen von Hypochlorit und Chloramin oder von Hypochlorit und Hydroxylamin führen in Gegenwart von Sauerstoff gleichfalls zu Peroxynitrit, ebenso die Reaktion zwischen O₂ und einer alkalischen Nitrohydroxamat-Lösung. Wie Ionenaustauschversuche ergaben, existiert Peroxynitrit in alkalischer Lösung als einfach geladenes Anion. Für die Säuredissoziationskonstante wurde pK < 6 gefunden. Als Zwischenstufe aller Bildungsreaktionen wird eine Stickstoff-Spezies der Oxydationszahl

+1, z. B. das Nitroxyl-Anion NO^- , angenommen, die durch O_2 zu Peroxynitrit weiteroxydiert wird. / J. inorg. nuclear Chem. 26, 453 (1964) / -Ko. [Rd 20]

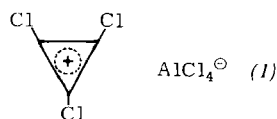
Bicyclo[1.1.1]pentan fanden K. B. Wiberg, D. S. Connor und G. M. Lampman zu etwa 1 % bei der Umsetzung von 3-Bromcyclobutan-1-methylbromid mit Natrium in Dioxan. Das entweichende Gasgemisch wurde zuerst gaschromatographisch auf β,β' -Oxydipropionitril als Substrat getrennt. Beim zweiten Durchlauf mit Nitrobenzol als Substrat wurde das zu ca. 20 % entstehende 1,4-Pentadien entfernt. Das NMR-Spektrum von Bicyclo[1.1.1]pentan (1) hat zwei



scharfe Signale bei 8,16 und 7,55 τ im Verhältnis 3:1. Das Massenspektrum zeigt ein Molekulargewicht von 68. Die Ausgangssubstanz wurde durch anti-Markownikoff-Addition von HBr an 3-Methylcyclobutan-1-carbonsäuremethylester, Verseifung und bromierende Decarboxylierung mit Quecksilberoxyd erhalten. / Tetrahedron Letters 1964, 531 / -W. [Rd 11]

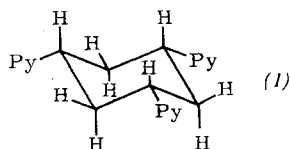
Einen neuen Weg zum Diäthylperoxyd beschreiben W. A. Pryor und D. M. Houston. In 50-proz. Ausbeute werden Perhydrol, Methylsulfonsäure-äthylester und eine Spur Stearinsäure bei 0–15 °C mit Kalilauge versetzt und das Diäthylperoxyd anschließend bei 60–90 °C abdestilliert. Nach dreimaliger Destillation erhält man ein 98,5-proz. Präparat vom $K_p = 62$ bis 63 °C und Brechungsindex $n_D^{20} = 1,3724$. Das NMR-Spektrum ist ähnlich dem des Dipropylperoxyds und Diisopropylperoxyds und hat bei $\delta = 3,95$ ein Quartett und bei 1,18 ein Triplett im Verhältnis 2:3. / J. org. Chemistry 29, 512 (1964) / -W. [Rd 9]

Das Trichlorcyclopropenium-Ion konnten S. W. Tobey und R. West z. B. als Tetrachloroaluminat und Hexachloroantimonat bei der Umsetzung von Tetrachlorcyclopropen mit starken Lewisäuren wie AlCl_3 und SbCl_5 nachweisen. Das Trichlorcyclopropenium-tetrachloroaluminat (1) schmilzt bei



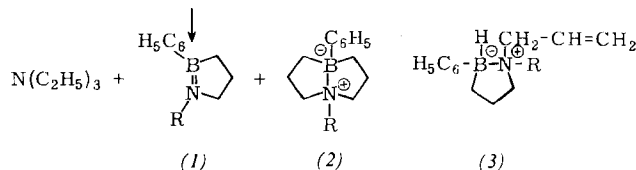
157–159 °C, kann aus flüssigem SO_2 bei –78 °C umkristallisiert werden und liefert bei der Zersetzung mit Wasser zu 60 % Tetrachlorcyclopropen zurück. Bortribromid bildet kein Salz, sondern führt zum sofortigen Austausch der Chloratome des Tetrachlorpropens zum Tetrabrompropen und Bortrichlorid. Aus den IR-Spektren der Salze geht eine ebene Struktur des Trichlorpropenium-Ions hervor, das somit den einfachsten aromatischen Kohlenstoffring enthält. / J. Amer. chem. Soc. 86, 1459 (1964) / -W. [Rd 12]

Ein cyclisches Trimeres von 4-Vinylpyridin (1) erhielten F. Longi, I. W. Bassi, F. Greco und M. Cambini durch dreistündiges Erhitzen von Poly-4-vinylpyridiniumhydrochlorid auf ca. 280 °C/14 Torr (8,2 g aus 23 g). Die reine Verbindung schmilzt bei 228,5 °C und löst sich in CHCl_3 , CH_2Cl_2 , aromatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Ketonen.



IR- und Röntgenbeugungsspektrum zeigen das Vorliegen eines sym. Tri-4-pyridyl-cyclohexans. Die Untersuchung des NMR-Spektrums durch A. Segre ergab eine äquatoriale Stellung der Pyridingruppen und eine axiale der tert.-H-Atome. Diese Struktur entspricht dem cis-Isomeren. / Tetrahedron Letters 1964, 995, 1001 / -Ma. [Rd 988]

Eine neue Methode zur Reduktion einer Allyl-Kohlenstoff-Stickstoffbindung beschreiben G. B. Butler und G. L. Statton. Beim Kochen von Triäthylaminphenylboran mit Diallylalkylamin in Toluol entstehen zwei Verbindungen, eine luftempfindliche flüssige und eine beständige feste, denen Konstitution (1) und (2) zukommt. Mit Diallyl-äthylamin werden (1a), 1-Äthyl-2-phenyl-1,2-azaborolidin, $K_p = 72,5\text{--}74\text{ °C}/1,2\text{ Torr}$ (22 % Ausb.) und (2a), 1-Äthyl-5-phenyl-1-aza-5-borabicyclo-[3.3.0]-octan, $F_p = 72,5\text{--}73,5\text{ °C}$ (7 % Ausb.) er-



(a) $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$

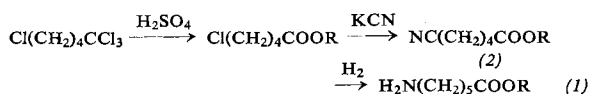
halten. Die bicyclische Struktur ist das Ergebnis einer intramolekularen Hydroborierung der beiden Olefin-Bindungen durch Phenylboran. Die 1,2-Azaborolidine entstehen wahrscheinlich durch Reduktion der Allyl-C–N-Bindung der Zwischenstufe (3). / J. Amer. chem. Soc. 86, 518 (1964) / -Ma. [Rd 23]

Über die Synthese von Pentafluorpyridin und Chlorfluorpyridinen berichten R. D. Chambers, J. Hutchinson und W. K. R. Musgrave. Pentafluorpyridin (1), $K_p = 84\text{ °C}$, 3-Chlortetrafluorpyridin (2), $K_p = 119\text{ °C}$, und 3,5-Dichlortrifluorpyridin (3), $K_p = 159\text{--}160\text{ °C}$, wurden durch Erhitzen von Pentachlorpyridin mit KF erhalten. Im Gegenwart eines Lösungsmittels (Sulfolan) entstand als Hauptprodukt (3) neben wenig (2). Im Autoklaven und ohne Lösungsmittel betrug die Ausbeute an Halogenierungsprodukten (bei 400 bis 500 °C) ca. 80 %. Durch Variation von Temperatur und Reaktionsdauer ließ sich die Zusammensetzung zwischen 100 % $\text{C}_5\text{Cl}_2\text{F}_3\text{N}$ und 90 % $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$ verändern. Da Penta- und Tetrachlorpyridine aus Pyridin mit 30–35 % Ausbeute zugänglich sind, stellt die Methode einen geeigneten Weg zu den angeführten Halogenverbindungen dar. Von den drei möglichen Tetrachlorpyridinen wurden nur die beiden mit H-Atomen in 3- und 4-Stellung gefaßt. (1) reagiert mit Nucleophilen, wobei das F an C-4 am leichtesten ersetzt wird. So sind z. B. 4-Amino- und 4-Hydrazinotetrafluorpyridin zugänglich. Die Cl-Atome in Chlorfluorpyridinen werden bei der katalytischen Reduktion durch H ersetzt. Außerdem lassen sich Grignard-Verbindungen herstellen. / Proc. chem. Soc. (London) 1964, 83 / -Ma. [Rd 24]

Lineare Poly-oxadiazole stellten M. Hasegawa und T. Unishi durch Erhitzen von Sebacinsäurediphenylester mit wasserfreiem Hydrazin in Dimethylformamid auf 150 °C her. Zunächst entsteht ein niedermolekulares, farbloses Pulver, aus dem 90 % des Phenols entwichen sind (Erweichungstemperatur 290–300 °C). Erwärmt man nach dem Aufschmelzen 14 Std. unter vermindertem Druck auf 230–240 °C, so schreiten Rückschluß- und Kettenverlängerungsreaktionen fort, und der Schmelzpunkt fällt allmählich auf den des Poly-oxadiazols (95–100 °C) ab. Der Vergleich der IR-Spektren mit denen monomerer Modellschubstanzen zeigt, daß unter diesen Bedingungen keine Triazole gebildet werden. Die gestreckten, durch Schmelzspinnen gewonnenen Fäden zeigen im Röntgendiagramm einen hohen Orientierungsgrad. / Polymer Letters 2, 237 (1964) / -W. [Rd 10]

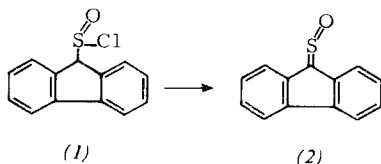
Polyadamantan, ein farbloses Pulver, das bis 420 °C nicht schmilzt, sich aber oberhalb 325 °C verfärbt, synthetisierte *H. F. Reinhardt*. 1.1'-Diadamantyl wird bromiert und das entstehende 3.3'-Dibrom-1.1'-diadamantan mit Natrium umgesetzt. Polyadamantan enthält noch 0,3–4,5 % Br, vermutlich als Endgruppen. Das IR-Spektrum entspricht dem des Adamantans, nur ist die starke charakteristische Bande bei 12,5 μ sehr abgeschwächt. / *Polymer Letters* 2, 567 (1964) / –Kr. [Rd 18]

Die Synthese von Polycaproatid aus ϵ -Aminocapronsäureester (1) gelang *K. Saotome* und *S. Miyata*. Sie konnten somit den üblichen Umweg über das ϵ -Caprolactam vermeiden. Die Synthese verläuft über folgende Stufen:



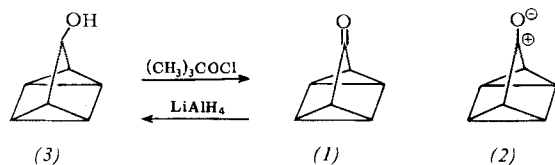
Die Hydrierung des Cyanids (2) mit $\text{R} = \text{CH}_3$ oder C_2H_5 liefert ϵ -Caprolactam und ϵ -Aminocapronsäureester. Erst bei der Hydrierung von (2) mit $\text{R} \geq \text{C}_3\text{H}_7$ in Gegenwart von Raney-Nickel entsteht ausschließlich ϵ -Aminocapronsäureester (1), der in guter Ausbeute abdestilliert werden kann. (1) wird durch Erhitzen mit überschüssigem Wasser in einem zugeschmolzenen Gefäß zunächst zu einem Vopolymer umgesetzt, das dann bei 245 °C in ein Polymer mit hohem Molekulargewicht übergeht. / *Polymer Letters* 2, 491 (1964) / –Kr. [Rd 17]

Sulfine, S-Oxyde von Thioketonen, eine neue Verbindungsklasse, synthetisierten erstmals *W. A. Sheppard* und *J. Diekmann*. Das unbeständige Sulfinylchlorid (1), erhalten aus dem Li-Salz von Fluoren-9-sulfinsäure und SOCl_2 , reagiert mit Triäthylamin in Äther bei Raumtemperatur unter augenblicklicher Bildung von Fluorenylidensulfon (2), $\text{Fp} = 111$ bis 111,8 °C, orange Kristalle (Benzol/Hexan), 75 % Rohausbeute. NMR-, IR- und UV-Spektrum stehen mit der Konstitution in Einklang. (2) zersetzt sich langsam bei mehrtägigem Stehen, rasch beim Schmelzpunkt unter SO_2 -Entwicklung und Bildung von Difluorenylid (48 %) und wenig



Fluorenon. Aliphatische Analoge wurden in Lösung erhalten, konnten jedoch bei Zimmertemperatur wegen ihrer Unbeständigkeit nicht isoliert werden. Isopropylsulfinylchlorid reagierte bei –20 °C mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ in CH_2Cl_2 unter Bildung von Isopropylidensulfon, Thioacetone-S-oxyd, das sich bei Raumtemperatur veränderte (Umlagerung, Selbstkondensation). / *J. Amer. chem. Soc.* 86, 1891 (1964) / –Ma. [Rd 25]

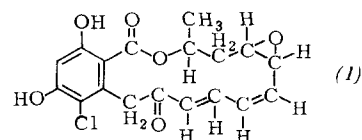
7-Quadricyclo-[2.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}]-heptanon, Quadricyclanon (1), ein interessantes tetracyclisches Keton, synthetisierten *P. R. Story* und *S. R. Fahrenholtz* durch Oxydation von 7-Quadricyclo[2.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}]-heptanol (3) [1] mit $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$ in



[1] *P. R. Story* u. *S. R. Fahrenholtz*, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 527 (1964).

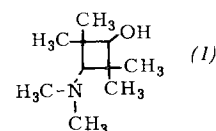
Pyridin/ CCl_4 . (1) entsteht in 14-proz. Ausbeute; $\text{Fp} = 45$ bis 47 °C (korr.); 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $\text{Fp} = 156$ –159 °C (Zers.). Die Stabilität des Carbonium-Ions (2) macht seine erhebliche Beteiligung am Resonanzhybrid wahrscheinlich. (1) ist wasserlöslich; die Lösungen reagieren sehr schwach basisch. Das IR-Spektrum in CCl_4 zeigt nur H-Atome des Cyclopropan-Typs. LiAlH_4 reduziert (1) quantitativ zum Ausgangsalkohol (3). / *J. Amer. chem. Soc.* 86, 1270 (1964) / –Ma. [Rd 22]

Die Konstitution von Monorden (1), einem Antibioticum mit Tranquilizer-Wirkung, klärten *F. McCapra*, *A. I. Scott*, *P. Delmotte*, *J. Delmotte-Plaqué* und *N. S. Bhacca* auf. (1), $[\alpha]_D = +203^\circ$, enthält phenolische, saure und ungesättigte Gruppen. Die Analyse des Massenspektrums und des NMR-Spektrums ergab Konstitution (1). Der von *Monosporium*



monorden gebildete Metabolit hat starke antifungale Aktivität, auffallend geringe Toxizität, und wirkt als Sedativum ohne weitere Beeinflussung des Nervensystems. Monorden ist mit Radicol identisch. / *Tetrahedron Letters* 1964, 869 / –Ma. [Rd 26]

Ein Cyclobutan-Derivat mit blutdrucksenkenden Eigenschaften wurde von *A. W. Pircio*, *A. Wilson*, *S. Kuna*, *R. H. Hasek* und *J. C. Martin* beschrieben. Dosen von 10 mg/kg des trans-3-Dimethylamino-2.2.4.4-tetramethylcyclobutanol (1) senkten den Blutdruck bei Katzen bereits nach 5–10 min. Die



Substanz ist zumindest ebenso aktiv wie Hexamethoniumbromid, jedoch wesentlich weniger toxisch. / *Nature (London)* 201, 1037 (1964) / –Sch. [Rd 52]

Eine spezifische Farbreaktion zum Nachweis von Disulfidbrücken in Proteinen beschrieb *E. L. Gustus*. Sauerstoff-freies flüssiges Ammoniak reagiert bei 25 °C mit Proteinen und Peptiden, deren Cystin über beide Amino- und beide Carbonylgruppen peptidartig gebunden ist. Es entsteht eine blaue Färbung, die bei Abkühlung auf –78 °C über grün in kanariengelb übergeht. Die Farbänderung ist reversibel. Niedere primäre Amine geben ähnliche Farbreaktionen. Aus praktischen Gründen eignen sich Äthylendiamin und 1.1.3.3-Tetramethylguanidin besser zum Nachweis von Disulfidbrücken in Proteinen als flüssiges Ammoniak, dessen Reaktionsfähigkeit von allen untersuchten Aminen allerdings am größten ist. / *J. biol. Chemistry* 239, 115, 1114 (1964) / –Sch. [Rd 51]

Hormone können verschiedene Untereinheiten von Enzymen unabhängig beeinflussen, wie *T. L. Goodfriend* und *N. O. Kaplan* bei der Untersuchung von Milchsäuredehydrogenase nach Hormongaben fanden. Dieses Enzym besitzt zwei Typen von Untereinheiten, M-(Muskel)- und H-(Herz)-Typ, die sich zu fünf verschiedenen Tetrameren (Isoenzymen) zusammenlagern können. Der Anteil der H- und M-Untereinheiten läßt sich messen, weil reines H-Enzym (H_4), nicht aber reines M-Enzym (M_4) durch Pyruvat gehemmt wird. M-Enzym findet sich daher in Geweben, die auf die anaerobe Glykolyse zur Energieerzeugung angewiesen sind, z. B. im Skelettmuskel. H-

Enzym dagegen überwiegt in Geweben mit guter Sauerstoffversorgung, wie im Herzmuskel. Östradiol, Progesteron und Testosteron erhöhten in den meisten Fällen die Synthese der Milchsäuredehydrogenase, und zwar die beider Untereinheiten gleichmäßig. Im Uterus junger Ratten und Kaninchen dagegen erhöhte Östradiol, nicht aber die anderen Hormone, den M-Anteil der Milchsäuredehydrogenase. Diese Umwandlung des Enzyms ist verständlich, denn beim Geburtsvorgang wird vom Uterus Arbeit bei relativem Sauerstoffmangel verlangt. Hemmversuche mit Actinomycin und Puromycin zeigten, daß es zu einer Aktivierung der Enzymsynthese auf dem Niveau der Messenger-RNS-Bildung kommt. Obgleich die M- und H-Untereinheiten sehr ähnlich sind, kann demnach ihre Synthese unabhängig voneinander hormonal gesteuert werden. / J. biol. Chemistry 239, 130 (1964) / -Sch. [Rd 49]

5-Phospho-3-enolpyruvylshikimisäure, ein Intermediärprodukt der Biosynthese aromatischer Aminosäuren, isolierten und charakterisierten J. G. Levin und D. B. Sprinson. Die Ergebnisse wurden hauptsächlich an Mutanten von *E. coli* gewonnen. Aus Glucose entstehen über mehrere Stufen Phosphoenolbrenztraubensäure und D-Erythrose-4-phosphat, die sich zu 7-Phospho-3-desoxy-D-arabino-heptulonsäure vereinigen. Die nächsten Stufen sind 5-Dehydrochinasäure, 5-Dehydroshikimisäure, Shikimisäure und 5-Phosphoshikimisäure, die sich mit Phosphoenolbrenztraubensäure zu 5-Phospho-3-enolpyruvylshikimisäure umsetzt. Diese Verbindung liefert über Chorisminsäure Prephensäure, aus der Tyrosin und Phenylalanin entstehen; Prephensäure und Glutamin reagieren über Anthranilsäure zu Tryptophan. / J. biol. Chemistry 239, 1142 (1964) / -Sch. [Rd 60]

LITERATUR

Progress in Chemical Toxicology, Band I. Herausgeg. v. A. Stolman. Academic Press, New York-London 1963. 1. Aufl., XII, 436 S., mehrere Abb., zahlr. Tab., geb. \$14.—.

Der erste Band dieses Werkes ist gleichsam eine Fortsetzung des Handbuches von Stuart und Stolman: „Toxicology, Mechanisms and Analytical Methods“ [1]. Meist haben die Autoren des Handbuches etwa die gleichen Gebiete bearbeitet. So berichtet H. C. Freimuth über neuere Methoden zur Isolation und Trennung von Giften (10 Seiten), und L. R. Goldbaum ergänzt die Besprechung der Papierchromatographie und Ionophorese durch ein Kapitel (43 Seiten) über die Verwendung der Gaschromatographie in der Toxikologie.

R. N. Harger berichtet auf 70 Seiten über die Äthanolbestimmungsliteratur seit 1954 (auch die deutsche Literatur), während den anderen aliphatischen Alkoholen nur drei Seiten gewidmet werden. Besprochen wird die Kombination von Äthanol mit Tranquilizern, Antabus usw. und besonders eingehend die Verminderung der Leistungsfähigkeit in Abhängigkeit vom Blutalkoholspiegel: schon bei 35 mg % Blutalkohol zeigten einige Personen eine Leistungsinderung. Nach Harger wird praktisch in der ganzen Welt 100 mg % als vernünftiger „Schwellenwert“ angesehen. Nur in der Bundesrepublik wird immer noch der unverständlich hohe Wert von 150 mg % als Schwellenwert anerkannt. Die Alkohol-Literaturzusammenstellung allein umfaßt 10 Seiten.

A. S. Curry bespricht die Fortschritte bei der Analyse von sauren und neutralen Giften (23 Seiten). Neu ist ein Kapitel von A. J. McBay und E. J. Algeri über die Ataractica und die nicht Barbitursäure enthaltenden Beruhigungsmittel (33 Seiten), in dem die analytischen Methoden für 12 neue Psychopharmaka-Gruppen besprochen werden. F. Rieders beschreibt die Bestimmung von Antiarthritica, Antihistaminica und Thymoleptica (8 Seiten) mit einigen Ultraviolettcurven. Sehr ausführlich (98 Seiten) ist das von C. G. Farmilo und K. Genest bearbeitete Kapitel über Narkotika und verwandte Basen, in dem den synthetischen Morphinan-Derivaten usw. viel Raum gewidmet wird. Die Literaturzitate der neuesten Arbeiten umfassen allein 10 Seiten. Neu ist ein Beitrag von M. Feldstein über die Luftverunreinigung und die Nachweismethoden für verunreinigende Stoffe (41 Seiten).

Die im Handbuch kaum berücksichtigten Pilzvergiftungen werden jetzt auf 46 Seiten von V. E. Tyler behandelt. A. E. Schwarting schließt seine im Handbuch beschriebenen Analysen giftiger Pflanzen durch einen Beitrag über giftige Samen und Früchte (15 Seiten).

Auf das jedem Kapitel folgende Literaturverzeichnis (ohne Titelangabe!) wird am Schluß des Buches in einem Gesamt-Autorenindex durch Zahlen verwiesen. Das Sachregister um-

faßt leider nur 15 Seiten, in denen nur ein Bruchteil der besprochenen Substanzen erwähnt wird, wodurch die Ausnutzung des Buches vorläufig noch etwas erschwert ist. Hoffentlich erscheint am Schluß der offenbar geplanten Fortsetzung ein Gesamt-Index mit allen erwähnten Stoffen. In dem Fortsetzungsband werden dann wohl auch die schon im Handbuch etwas zu kurz gekommenen gewerblichen Gifte und Pflanzenschutzmittel berücksichtigt werden.

Der vorliegende Band ist ein unentbehrliches Hilfsmittel für jeden toxikologischen Analytiker. Er ist eine ausgezeichnete Ergänzung zu dem Handbuch von Stuart und Stolman, weil er die allerneueste Literatur berücksichtigt.

H. Oettel [NB 241]

Inorganic Complexes. Von C. K. Jørgensen. Academic Press, London-New York 1963. 1. Aufl., 220 S., geb. £ 2.2.—.

Das vorliegende Buch will einen umfassenden Überblick über die seit 1950 auf dem Gebiet der Koordinationschemie erzielten Fortschritte geben. In der Einführung werden zwei Gesichtspunkte hervorgehoben, ausgehend 1. von dem als „Chromophor“ in einem Komplex wirkenden Zentralatom, 2. von den Elektronegativitäten sowohl des Zentralatoms als auch der Ligandenatome. In den Vordergrund gestellt wird die Ligandenfeld- bzw. die Molekel-Orbital-Theorie, deren Grundlagen als bekannt vorausgesetzt werden.

Die systematische Behandlung der Komplexverbindungen geht von der Art der Liganden aus. Dementsprechend werden der Reihe nach Aquo-, Hydroxo-, Oxo- und Halogenokomplexe, sodann N- und O-haltige Liganden, wozu auch Aminosäuren gehören, besprochen. Es folgen Komplexe mit S-haltigen Liganden und solche mit Liganden besonders niedriger Elektronegativität (H, P, As, Se, Te, CO). Ein besonders interessantes Kapitel befaßt sich mit der Wechselwirkung zwischen metallischen Zentralatomen mehrkerniger Komplexe (z.B. $[(\text{NC})_3\text{Ni}-\text{Ni}(\text{CN})_3]^{4-}$ oder zwischen den Zentralatomen einkerniger Komplexe in Kristallgittern (z.B. im Ni-Diacetyldioxim oder in der grünen Modifikation des Magnusschen Salzes $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$). Die Literatur ist erschöpfend in 1176 Zitaten angeführt.

Das Buch füllt ohne Zweifel eine Lücke in der Literatur über Koordinationschemie aus dank der umfassenden Kenntnisse des Autors und seiner kritischen Stellungnahme. Dadurch, daß die bestehenden Probleme klar herausgearbeitet wurden, ist die Lektüre des Buches besonders anregend. Für das Verständnis ist es ratsam, das vom gleichen Autor verfaßte Buch „Orbitals in Atoms and Molecules“, worauf häufig Bezug genommen wird, zur Hand zu haben. Nach Ansicht des Referenten dürfte das Erscheinen des Buches von allen auf dem Gebiete der Komplexchemie tätigen Forschern als wertvolle Hilfe begrüßt werden.

O. Schmitz-DuMont [NB 228]

[1] Vgl. Angew. Chem. 74, 917 (1962).