

sind cycloaliphatische Fluorverbindungen, z. B. die pharmazeutisch bedeutungsvollen Fluorsterioide. Auch vermisst man Umsetzungen von N-Bromacetamid und Fluorwasserstoff mit Olefinen oder Reaktionen mit Difluorcarben oder Fluorchlorcarben.

Reaktionsmechanistische Zusammenhänge werden kaum diskutiert. Patentbeschreibungen sowie technologische Gesichtspunkte werden dagegen stärker hervorgehoben.

H. Machleidt [NB 233]

Technique of Organic Chemistry. Herausgeg. v. A. Weissberger, Vol. XI: Elucidation of Structures by Physical and Chemical Methods, Teil II. Herausgeg. v. K. W. Bentley. Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, New York-London 1963. 1. Aufl., IX, 537 S., zahlr. Tab., geb. £ 7.7.0.

Der zweite Teil des elften Bandes [1] dieser Reihe enthält zehn interessante Aufsätze aus der Feder vieler bekannter Organiker. Z. Valenta zeigt, daß die Zinkstaubdestillation bei Berücksichtigung bekannter Umlagerungen immer noch eine sehr nützliche Methode zur Strukturaufklärung ist. B. C. L. Weedon bringt eine Übersicht über Anwendung von Alkalischmelzen und Umsetzungen in ihnen. Hierbei werden auch wenig bekannte Reaktionen wie Alkylübertragungen auf Ketone, spezielle Dehydrogenierungen von Alkoholaten und die Entmethylierung von Phenolen behandelt. J. K. N. Jones und M. B. Perry behandeln die Verfahren zum Abbau von Polysacchariden und methylierten Polysacchariden. K. W. Bentley zeigt die Anwendung bekannter Methoden zur C—O- und C—N-Spaltung hauptsächlich bei Alkaloiden. Wenig bekannt schien dem Referenten die von O. Diels gefundene CH₃—N-Spaltung mit Azodicarbonester und die β-Eliminierung mit LiAlH₄. E. Y. Spencer gibt auf 30 Seiten einen Abriss über den hydrolytischen Abbau und die Strukturaufklärung von Polypeptiden und Proteinen, auch unter Berücksichtigung der oxydativen Methoden. K. T. Potts zeigt die Anwendung bekannter Methoden der C=C-Spaltung in der Naturstoffchemie. Weniger bekannt sind die interessanten Spaltungen mit alkalischem H₂O₂. Ein zweiter Aufsatz von K. W. Bentley über die C=C-Spaltung bringt im wesentlichen geläufige Methoden; sehr instruktiv sind die Beispiele anomaler Ozon-Spaltungen. Der Aufsatz von N. Polgar über die Abbau-Methoden von Seitenketten und langkettigen Verbindungen ist ebenfalls nützlich und bringt wenig bekannte Reaktionen.

Leider fehlt der Platz, um auf den hervorragenden Artikel von B. Belleau näher einzugehen, der auf 150 Seiten über die sterische Zuordnung von Naturstoffen mit chemischen Methoden berichtet. Der Artikel, der auch die neuesten Erkenntnisse über Reaktionsmechanismen berücksichtigt, sei als Grundlage für stereochemische Vorlesungen empfohlen. Im letzten Artikel bringt P. de Mayo eine äußerst fesselnde Übersicht über Umlagerungsreaktionen bei Naturstoffen. — Von den wenigen Druck- und Formelfehlern ist nur einer (S. 1095) nicht sofort erkennbar. Hier ist zweimal ein angreifendes Proton genau über eine anguläre Methylgruppe gezeichnet. -- Das Buch kann wärmstens empfohlen werden.

H. Plieninger [NB 256]

Mass Spectrometry of Organic Ions. Herausgeg. v. F. W. McLafferty. Academic Press, Inc., New York-London 1963. 1. Aufl., XII, 730 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. \$ 24.—.

In den letzten Jahren hat sich die Massenspektrometrie einen bedeutenden Platz in der Chemie erobert. Im vorliegenden Sammelband geben mehrere Autoren einen Überblick über ihr Arbeitsgebiet. Die Themen wenden sich an Chemiker und Physikochemiker und umfassen theoretische wie praktische Aspekte der Massenspektrometrie. Es ist ein vielseitiges Buch entstanden, das für alle Interessierten anregend und nützlich ist.

[1] Vgl. Angew. Chem. 74, 999 (1962).

Die Abschnitte über die „Quasi-Equilibrium“-Theorie und die „Appearancepotentiale“ sind sehr klar und wohltuend kritisch. Der Anwendung der Massenspektrometrie auf die Untersuchung von Ion-Molekül-Reaktionen, Radikalen, elektrischen Entladungen und Flammen sind einige instruktive Kapitel gewidmet mit ausführlichen Angaben über experimentelle Technik, Apparaturen und bisherige Ergebnisse. Auch findet man einen Abschnitt über die Massenspektren negativer Ionen.

Für den Organiker zweifellos am interessantesten ist der zweite Teil des Buches, der sich mit der Korrelation von Massenspektren mit der Molekülstruktur beschäftigt. Nach einer zwar knappen, aber ausgezeichneten Erörterung allgemeiner Prinzipien folgen Kapitel, in denen exemplarisch die Arbeitsweise und Erfolge der Massenspektrometrie demonstriert werden. Die Untersuchung vieler Fettsäureester ermöglichte den Beweis von Fragmentierungswegen und erlaubte die Strukturmöglichkeiten einiger Naturstoffe. Die intensive Bearbeitung der Alkylbenzole ergab sehr überraschende Befunde über die Struktur einiger Ionen. Beide Kapitel unterscheiden in beispielhafter Weise zwischen bewiesenen und postulierten Fragmentierungen.

Welch komplizierte Naturstoffe mit Erfolg untersucht werden können, wenn chemische und massenspektrometrische Ergebnisse kombiniert werden, zeigt der Abschnitt über die Strukturaufklärung von Aminosäuren und Alkaloiden. Die erfolgreiche Untersuchung komplizierter Gemische gleichartiger Verbindungen wird am Beispiel des Erdöls demonstriert. Ein Abschnitt über hochauflösende Massenspektrometrie weist auf die großen Möglichkeiten dieser Methode hin. Leider ist das Kapitel über Terpene nicht empfehlenswert. Sehr zum Unterschied vom übrigen Buch werden hier die einzelnen Verbindungen zu summarisch behandelt; die wenigen Fragmentierungen sind allesamt unbewiesen. Ferner findet man Fehler (z. B. die Fragmentierung des Myrcens auf Seite 653).

Im ganzen jedoch ist das Buch sehr zu empfehlen. In ausgezeichneten Einzeldarstellungen beschreibt es das gesamte Gebiet der Massenspektrometrie, wobei Überschneidungen fast immer vermieden wurden. Die Literatur ist im allgemeinen bis Frühjahr 1962 erfaßt. Die durchweg kritische Beurteilung von Beobachtungsergebnissen sowie die reichliche Verwendung von Tabellen und Abbildungen muß besonders gelobt werden.

W. Benz [NB 254]

Infrared Band Handbook. Herausgeg. von H. A. Szymanski. Plenum Press, New York 1963. 1. Aufl., XII, 484 S., geb. \$ 7.50.

Das Buch ist ein Katalog von mehr als 8500 Banden im Bereich von 3610 bis 617 cm⁻¹, die an mehr als 1000 Substanzen ausgemessen wurden. Im Hauptteil des Buches sind die Banden nach fallender Wellenzahl geordnet. Für jede Bande ist (soweit möglich) angegeben: Substanz, Art der Probe, Auflösung des Instruments, Art der Schwingung, Intensität und Literaturzitat. Das Buch enthält ferner ein Substanz-Verzeichnis sowie Korrelationstabellen für Methyl-Deformations-Schwingungen und C—N-Valenzschwingungen, da diese Schwingungen im Hauptteil nicht berücksichtigt wurden. Die Literatur ist auf 25 Quellen bis etwa 1961 begrenzt. Vor allem wurde der Katalog des American Petroleum Research Institute, Project 44, ausgewertet. Jährliche Ergänzungen zum Preis von US-\$ 7,50 sollen den Bereich bis 250 cm⁻¹ ausdehnen. Das Buch ist ein wertvolles Hilfsmittel für die Identifizierung unbekannter Substanzen und für die Lösung von Zuordnungsproblemen.

E. Lippert [NB 261]

Air Chemistry and Radioactivity. Von C. E. Junge. International Geophysics Series, Vol. 4. Herausgeg. von J. van Mieghem. Academic Press, New York-London 1963. 1. Aufl., XII, 382 S., 83 Abb., 66 Tab., Gzln. \$ 13.50.

Arbeiten über die Chemie der Atmosphäre sind über Zeitschriften vieler Forschungsgebiete verstreut. Es ist ein großes Verdienst des Autors, einen Überblick über den Stand der

Forschung gegeben zu haben, die in schneller Entwicklung begriffen ist.

Die Konzentrationen von Sauerstoff, Stickstoff und den meisten Edelgasen können als konstant in Raum und Zeit angesehen werden und sind daher in dem Buch nicht behandelt. Für die anderen gasförmigen Bestandteile der Atmosphäre (mehr als ein Dutzend sind bekannt) werden räumliche und zeitliche Verteilung beschrieben (1. Kapitel). Diese Kenntnisse sind nicht nur für das organische Leben (z.B. durch Absorption des Sonnenlichtes), sondern auch für die Erforschung der atmosphärischen Zirkulation und von Austauschprozessen von Bedeutung. Im zweiten Kapitel werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Aerosole behandelt sowie ihre Verteilung in der Troposphäre und Stratosphäre beschrieben. In mannigfalter Weise reichert sich Material aus der Umgebung auf den Aerosolen an, wodurch sich ihre Struktur und Zusammensetzung kontinuierlich ändern. Die Aerosole sind wesentlich für die Luftelektrizität, für die atmosphärische Optik, die Wolkenbildung und für die Chemie der Atmosphäre.

Die wichtigsten Niederschlagsvorgänge, welche für die Reinhal tung der Atmosphäre sorgen, sind das Ausregnen (innerhalb der Wolken) und das Auswaschen (durch Regen unterhalb der Wolken). Daneben gibt es zahlreiche Prozesse, durch welche Stoffe aus der Atmosphäre entfernt werden: Sedimentation, Anhaften an Gegenständen an der Erdoberfläche, Adsorption von Gasen, chemische Reaktionen und Entwichen in das Weltall. Aus zahlreichen Beobachtungen werden allgemeine Regeln für diese Vorgänge abgeleitet (4. Kapitel). Als wichtigster Gesichtspunkt tritt die chemische Zusammensetzung der Niederschläge hervor.

Verunreinigungen der Luft werden vor allem durch Industriewerke und den Autoverkehr verursacht. Im 5. Kapitel werden die Zusammensetzung der Verunreinigungen, ihre Verbreitung und ihre Entfernung aus der Atmosphäre unter allgemeinen Aspekten diskutiert.

Die im 3. Kapitel behandelte atmosphärische Radioaktivität hat drei Quellen: die natürliche Radioaktivität der Erdkruste, die zur Emanation von Radon und Thoron führt, außerdem die durch kosmische Strahlen in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre produzierten radioaktiven Isotope, von denen ^{14}C und ^{3}H eine besondere Bedeutung erlangten, und die durch Kernexplosionen entstandenen Nuclide, die wegen der möglichen Strahlenschädigungen durch radioaktiven Niederschlag von allgemeinem Interesse sind. Besonderer Wert wird auf die Beschreibung der weltweiten atmosphärischen Verteilung dieser Isotope und ihrer Bedeutung für die Untersuchung von Zirkulations- und Ausscheidungsvorgängen gelegt.

Das Buch von Junge verknüpft Chemie, Kernchemie und Meteorologie. Allen Forschern, die an den Problemen der Atmosphäre im weitesten Sinne interessiert sind, wird es ein wertvolles Hilfsmittel sein.

W. Groth [NB 260]

Anorganische Chemie, Band III. Von J. Náray-Szabó. Akademie-Verlag, Berlin, und Verlag der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest 1963. 1. Aufl., 669 S., 21 Abb., 4 Tab., Gzln. DM 48.-.

Mit dem dritten und letzten Band ist nun die deutsche Ausgabe der „Anorganischen Chemie“ abgeschlossen. Die ersten drei Kapitel dieses Bandes beschreiben die Metalle und Verbindungen der Kupfer-, Zink- und Gallium-Gruppe; ein vierter, sehr umfangreiches Kapitel ist der Chemie der Eisen- und Platinmetalle gewidmet. Anschließend werden die Edelgase abgehandelt, wobei auch die in den letzten zwei Jahren entdeckten Edelgasfluoride und sauerstoffhaltigen Xenonverbindungen erwähnt werden. Eine zusammenfassende Betrachtung der Eigenschaften der Elemente und ein kurzer Abschnitt über Geochemie und Kosmochemie schließen diesen Band ab. Wie in den vorangegangenen Bänden [1] hat der Autor mit bemerkenswerter Akribie viele physikalische Daten und ein

[1] Vgl. die Besprechung von Bd. I und II in Angew. Chem. 75, 695 (1963).

umfangreiches chemisches Tatsachenmaterial zusammengestragen. Leider ist dieses – speziell im Kapitel über die Metalle der 8. Gruppe des Periodensystems – nicht immer auf den neuesten Stand gebracht worden und man findet dort überholte Struktur- und Formelbilder, z.B. bei den Cyanokomplexen und den Halogenocarbonylen. Viele neuartige Verbindungen der Eisen- und Platinmetalle übergeht der Verfasser mit Stillschweigen. So sucht der Leser vergeblich wenigstens nach einem Hinweis auf die Sandwich-Verbindungen vom Ferrocen-Typ und auf die zahlreichen bindungstheoretisch und stereochemisch interessanten Koordinationsverbindungen dieser Metalle mit „anomalen“ Oxydationsstufen, die in den letzten fünfzehn Jahren isoliert und strukturanalytisch untersucht wurden. Statt dessen könnten manche Verbindungen unerwähnt bleiben, die als „nicht existent“ vermerkt sind. Trotz dieser Vorbehalte und gewisser Mängel hinsichtlich Aktualität wird auch der dritte Band des „Náray-Szabó“ in vielen Fällen als Handbuch gute Dienste tun. Ein sorgfältig angelegtes Sach- und Formelregister trägt hierzu wesentlich bei.

R. Nast [NB 218]

Oxydation des Métaux. Band I: Processus Fondamentaux. Herausgeg. v. J. Bénard. Gauthier-Villars et Cie, Paris 1962. 1. Aufl., 465 S., zahlr. Abb., NF 55.-.

In den letzten Jahren sind die Versuche zur Metall-Oxydation zunehmend unter sehr genau definierten Bedingungen und mit hochreinen Ausgangsstoffen durchgeführt worden. Es scheint daher an der Zeit, bisherige Theorien zu überprüfen und verfeinerte Vorstellungen zu entwickeln. In dem vorliegenden ersten Band eines auf zwei Bände berechneten Werkes „Oxydation der Metalle“ hat J. Bénard mit einem Mitarbeiterstab versucht, die Grundphänomene eingehend zu schildern, ohne der Vielzahl der Erscheinungen Gewalt anzutun. Eine kurze Übersicht über die Kapitel mag dies veranschaulichen. Kapitel 1 bis 5: Die Metalloberfläche, Adsorptionsgleichgewichte, Kinetik der Adsorption und Chemosorption, Konstitution von Chemisorptions-Schichten und ihr Einfluß auf die Eigenschaften der Metallunterlage (J. Bénard). Kapitel 6 bis 8: Keimbildungsvorgänge, Wachstum dünner Schichten und ihre Orientierung (J. Bénard, J. Bardolle, F. Bouillon). Kapitel 9 bis 11: Dicke Schichten, Untersuchungsmethoden und Ergebnisse, Diffusionstheorie der Schichtbildung (G. Valensi). Kapitel 12 bis 15: Thermodynamik und Kinetik der Oxydation von Legierungen, innere Oxydation (J. Moreau, J. Bénard). Kap. 16: Realstruktur der Oxyde, mechanische Eigenschaften, Versetzungen etc. (M. Cagnet). Tabellen kristallographischer, thermischer und mechanischer Eigenschaften der Metalloxyde.

Die einzelnen Mitarbeiter haben nicht immer dieselbe Vorstellung von ihren Lesern. So wird z.B. das Diffusionsgesetz ausführlich abgeleitet (S. 228), an anderen Stellen jedoch werden nur die Resultate nicht ganz einfacher Überlegungen gebracht (z.B. bei der inneren Oxydation). Trotzdem gibt das Werk eine ausgezeichnete, anregende und moderne Übersicht, in der gerade häufig vernachlässigte Erscheinungen, etwa die morphologischen und mechanischen Eigenschaften des Systems Metall-Metalloxyd gebührend berücksichtigt werden, wie es der Schule des Herausgebers entspricht. Die englische, französische und deutsche Literatur ist gründlich und gleichmäßig bis zum Jahre 1960 berücksichtigt (1052 Zitate).

W. Jaenicke [NB 268]

Einführung in die Arzneibereitung. Von F. Gstirner. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH., Stuttgart 1963. 2. neubearb. Aufl., XVII, 419 S., 108 Abb., geb. DM 49.50.

Die neue Auflage hat die zeitbedingten Mängel der ersten [*] überwunden und – obwohl der Umfang um 77 Seiten vermehrt wurde – den Charakter einer Einführung in die Methodik behalten. Dies ist ein Verdienst des Verfassers, der gleichzeitig die Terminologie des Werkes „verwissenschaftlicht“ und die Verfahrenstechnik stärker betont hat. Einige Arbeits-

[*] Siehe Angew. Chem. 64, 231 (1952).