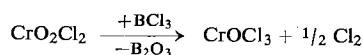
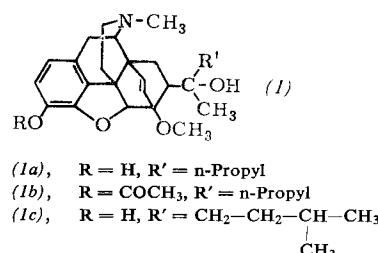


Eine einfache Darstellungsmethode für Chromoxydtrichlorid fanden R. B. Johannesen und H.-L. Krauß. CrOCl₃ entsteht nach



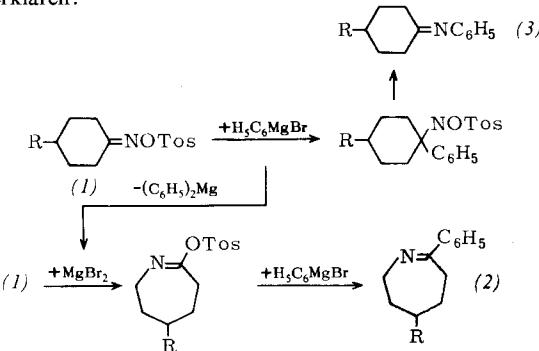
in siedendem BCl₃ (+13 °C) bei gleichzeitigem Durchleiten von Stickstoff. Aus dem Reaktionsgemisch werden BCl₃ und restliches CrO₂Cl₂ durch Hochvakuumdestillation abgetrennt, anschließend sublimiert man CrOCl₃ an einen Kühlfinger (-30 °C). So konnte eine homöopolare Cr(V)-Verbindung erstmals in guter Ausbeute (2 g = 50 %) gewonnen werden. / Chem. Ber. 97, 2094 (1964) / -Gn. [Rd 165]

Alkoholische Derivate von Tetrahydro-6,14-endoätheno-thebain mit überragender analgetischer Wirkung hat R. E. Lister untersucht. Während das Opiumalkaloid Thebain selbst keine therapeutische Aktivität besitzt, zeigen einige Tetrahydro-6,14-endo-ätheno-Derivate Wirkungen, welche die des Morphins weit überragen. Die Derivate von (1) haben die beste analgetische Wirkung (Morphin = 1): 2060 (1a), 5330



(1b) und 7800 (1c), während die Toxizität (an Ratten) nur um das 10,8-, 16,7- bzw. 27,5-fache gestiegen ist. Die Verbindungen weisen also einen wesentlich günstigeren therapeutischen Index auf. / J. Pharmacy Pharmacol. 16, 364 (1964) / -De. [Rd 68]

Die Reaktion von Oxim-tosylaten mit Phenylmagnesiumbromid untersuchten R. E. Lyle und St. S. Palosi. Da die Tosylgruppe im Gegensatz zum Oxim-Wasserstoff gegen das Grignardreagens stabil ist, werden Nebenreaktionen vermieden; unter Umlagerung entstehen Schiffische Basen in Ausbeuten von etwa 80 %. – Die Bildung von 5-tert.Butyl-2-phenyl-1-azacyclohepten (2) (60 %) und 4-tert.Butylcyclohexanonanil (3) (20 %) aus 4-tert.Butylcyclohexanoxim-tosylat (1) und Phenylmagnesiumbromid ist folgendermaßen zu erklären:



Daß die Lewis-Base MgBr₂ die Umlagerung des Oxims katalysiert, konnte durch Umlagerung des Benzophenonoxim-tosylats mit MgBr₂ in Äther bewiesen werden. / Chem. Engng. News 42, Nr. 16, S. 45 (1964) / -Re. [Rd 91]

LITERATUR

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Band XXI. Herausgeg. v. L. Zechmeister. Springer-Verlag, Wien 1963. 1. Aufl., VII, 362 S., 14 Abb., geb. DM 76.—.

Das hohe Niveau der früheren Beiträge wird auch in diesem Band [1] gewahrt. W. Oroshnik und A. D. Mebane behandeln die Chemie der „PolyeneAntifungalAntibiotics“. Da alle diese Verbindungen Makrolide sind und sich auch biogenetisch nicht von diesen unterscheiden, wäre es besser, sie Polyylen-Makrolide zu nennen, wodurch auch eine Verwechslung mit den Acetylen-Antibiotika wie Mycomycin vermieden würde. Die Konstitutionsaufklärung und die chemischen Eigenschaften der Tetracycline besprechen H. Muxfeldt und R. Bangert in einer ausführlichen Übersicht. Die nur kurz erwähnten Syntheseversuche sollen in einem späteren Beitrag eingehend behandelt werden. Als Anthracyclinone werden nach H. Brockmann, der den ersten zusammenfassenden Bericht über diese antibiotisch wirksamen Naturfarbstoffe gibt, Derivate des 7,8,9,10-Tetrahydro-5,12-tetracenchinons bezeichnet. Über neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Rotenoide, besonders auch über die Klärung der absoluten Stereochemie dieser Verbindungen, referiert L. Crombie.

Die Kapitel von J. Bonner über die Biosynthese des Kautschuks und von L. Jaenicke und C. Kurtzbach über Folsäure und Folatenzyme gehen über den bisherigen Rahmen dieser Serie hinaus, denn hier werden hauptsächlich die enzymatischen Reaktionen behandelt. Obwohl das Interesse der Naturstoffchemiker an der Biochemie ständig wächst, möchte der Referent bezweifeln, ob eine Ausweitung des Stoffes in dieser Richtung für die zukünftigen Bände vorteilhaft ist.

Das Studium des 21. Bandes wird auch dem der Naturstoffchemie Fernerstehenden großen Gewinn bringen. Es wäre

[1] Vgl. Angew. Chem. 75, 179 (1963).

schön, wenn sich der Verlag entschließen könnte, die Formeln mit arabischen Ziffern zu bezeichnen.

H. Grisebach [NB 246]

Methods in Carbohydrate Chemistry. Herausgeg. v. R. L. Whistler, R. J. Smith, J. N. BeMiller und M. L. Wolfrom. Vol. IV: Starch. Academic Press, New York-London 1964. 1. Aufl., XVI, 335 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. \$ 13.50.

Die Chemie der Stärke wird durch die Unterschiede je nach Herkunft, durch die Zusammensetzung aus zwei Polysacchariden und durch die zahlreichen Begleitsubstanzen kompliziert. Es ist deshalb sehr zu begrüßen, daß in den „Methoden der Kohlenhydrat-Chemie“ [1] ein Band über die Stärke herausgegeben wurde. 61 Autoren behandeln das Gebiet in 6 Kapiteln: 1. Herstellung der Stärke und ihrer Fraktionen; 2. Chemische Analysen; 3. Physikalische Analysen; 4. Mikroskopie; 5. Abbaureaktionen; 6. Derivate und Modifikationen (Oxydationsprodukte).

Ein großer Vorteil des Buches besteht darin, daß die einzelnen Abschnitte von Sachkennern geschrieben wurden, und daß die Vorschriften ohne weitere Literatur nachgearbeitet werden können. Die Teilung in sehr kleine Beiträge hat aber auch Nachteile, die nicht zu übersehen sind: Es entsteht zwangsläufig ein Mangel an Objektivität, da – verständlicherweise – jeder Autor seine Methode in den Vordergrund stellt. Dies führt z. B. dazu, daß ebenso wie im Band über Cellulose deutsche Autoren kaum zitiert werden, auch wenn es sachlich notwendig wäre. Der zahlreichen Autoren wegen leidet auch die Einheitlichkeit. So wird in manchen Fällen nur Stärke besprochen, in anderen nur Amylose oder Amylopektin.

[1] Zur Besprechung von Bd. II siehe Angew. Chem. 75, 1142 (1963).

tin, ohne daß ein durchgängiges Prinzip sichtbar wird. Dies äußert sich besonders in der sehr unterschiedlichen und häufig unzureichenden Charakterisierung der Substanzen. Angaben über den Abbaugrad bei den einzelnen Reaktionen oder über die Charakterisierung durch Viscositätsmessungen würden die Benutzung des Bandes wesentlich erleichtern.

Die Behandlung der physikalischen Methoden scheint nicht sehr glücklich: Es werden die theoretischen Grundlagen von Diffusion, Lichtstreuung und Ultrazentrifuge gebracht, die in vielen Monographien nachgelesen werden können, jedoch nahezu keine Beispiele genannt. Für den Leser wäre es wohl wesentlicher, wenn Tabellen über Substanzen, die mit diesen Methoden untersucht wurden, angegeben würden.

Das Buch eignet sich als Leitfaden für die präparative Einarbeitung in das Stärkegebiet. Bei eingehendem Arbeiten ist es jedoch notwendig, andere Monographien oder Originalarbeiten zu berücksichtigen.

E. Husemann [NB 282]

Allgemeine Biochemie. Von J. Kostir. VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1963. 1. Aufl., XIV, 509 S., 24 Abb., 3 Tafeln, geb. DM 64.70.

Darstellungen der Biochemie pflegen zwischen der Betonung des biologisch-physiologischen und des chemischen Aspektes zu schwanken. J. Kostir macht in der „Allgemeinen Biochemie“ den Versuch, beide Aspekte in einer für den Studenten günstigen Weise zu erfassen. Der chemische Teil steht im Vordergrund; für den Bedarf des Medizinstudenten ist er mehr als ausreichend. Dagegen befriedigt die Darstellung des funktionellen Teils weniger. Wenn auch zum Teil neue Ergebnisse behandelt werden, so sind doch der Aufbau und die Beschreibung des funktionellen Geschehens nicht im Sinne einer modernen, kurzen Darstellung der Biochemie. Dieses wird auch an der Stoffeinteilung deutlich, die z. B. den einst wertvollen, heute jedoch didaktisch irreführenden Begriff „Biokatalyse“ hervorhebt.

Der Band ist als ergänzendes Lehrbuch wertvoll, da er eine in der Kürze vollständige Erfassung des Materials anstrebt. Als alleiniges Werk zur Einführung in die Biochemie scheint das Buch dagegen nicht empfehlenswert.

M. Klingenberg [NB 247]

The Chemistry of Nucleosides and Nucleotides. Von A. M. Michelson. Academic Press, Inc., London-New York 1963. 1. Aufl., IX, 622 S., mehrere Abb. u. Tab., geb. £ 6.6.-.

Nach einer kurzen historischen Einleitung werden in den ersten beiden Kapiteln die Isolierung, die Struktur, das chemische Verhalten und die chemischen Synthesen von Nucleosiden und Nucleotiden sowie deren innerer Anhydride, der Cyclonucleoside und der cyclischen Nucleotide, behandelt. Im Kapitel 4 werden in gleicher Weise die gemischten Anhydride der Nucleosid-phosphate mit anderen Säuren besprochen. In diese Gruppe gehören die Nucleosid-diphosphate und -triphosphate sowie deren Verbindungen mit Zuckern und Peptiden, Diphosphopyridin-nucleotid und Triphosphopyridin-nucleotid, die Nicotinamid-adenin-dinucleotide, ferner die gemischten Anhydride mit Schwefelsäure, Kohlensäure und organischen Säuren. Nach den chemischen Synthesen folgen im nächsten Kapitel die Biosynthesen für diese Verbindungen. Die Kapitel 6 bis 9 sind den hochmolekularen Nucleinsäuren gewidmet. Es wird zunächst die organische Chemie der Nucleinsäuren behandelt, wobei besonders auf die Reinigung, Isolierung und Strukturaufklärung sowie auf chemische und enzymatische Abwandlungen eingegangen wird. Im nächsten Kapitel werden dann die verschiedenen Möglichkeiten zur chemischen Synthese von Oligonucleotiden beschrieben. Es folgt die physikalische Chemie der Nucleinsäuren. Hierunter fallen z. B. die Untersuchungen über Hypochromie und andere optische Eigenschaften, die Wasserstoffbrücken-Bildung, die Bildung von Doppelsträngen, die Bestimmung der Ladung, der Viscosität und der Strömungsdoppelbrechung sowie die Vorgänge bei der De- und Renaturierung. Im letzten Kapitel wird schließlich die biologische Funktion der Nucleinsäuren kurz zu-

sammengefaßt, wobei die Transformation und Transduktion sowie die Bedeutung der Nucleinsäuren für die Proteinsynthese behandelt werden.

Wie schon aus dem Titel des Werks hervorgeht, liegt der Schwerpunkt auf der Chemie, der Arbeitsrichtung des Autors entsprechend, der selbst ein hervorragender Nucleinsäure-Chemiker ist. Die einzelnen Abschnitte sind mit großer Sorgfalt und Kritik bearbeitet und durch zahlreiche Formeln erläutert. Das Werk enthält insgesamt mehr als 2000 Literaturzitate, die in Gruppen jeweils am Schluß der Kapitel zusammengefaßt sind.

Das gewaltig angestiegene Tatsachenmaterial wird sich ohne Hilfe dieses ausgezeichneten Buches kaum überblicken lassen. Trotz geringen Umfangs ist es wegen seines reichen Inhalts mehr zum Nachschlagewerk als zum Lehrbuch geeignet.

Das Buch wird vom Referenten seit einiger Zeit bei dessen eigenen Arbeiten häufig benutzt. Er konnte daher aus eigener Erfahrung feststellen, daß es ein unentbehrlicher Ratgeber für jeden ist, der sich mit der Chemie und Biochemie der Nucleinsäuren befassen will.

G. Schramm [NB 281]

The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules.

Von J. N. Murrell. Methuen & Co., Ltd., London; John Wiley & Sons, Inc., New York 1963. 1. Aufl., XIV, 328 S., zahlr. Abb., einige Tab., geb. £ 2.15.0.

J. N. Murrell, Chemiedozent an der Universität Sheffield, will mit diesem Buch eine Darstellung sowohl für den praktisch als auch für den theoretisch an Elektronenspektren Interessierten schaffen. In den ersten drei Kapiteln werden die quantenmechanischen Grundbegriffe und Theorien behandelt, besonders die „valence bond“-Theorie sowie die Theorie der molekularen Orbitale unter Betonung des freien Elektrons und der LCAO-Näherung. Dies ist – laut Verfasser – mehr als Zusammenstellung und Gedächtnissstütze für Leser gedacht, die bereits mit der Quantenmechanik etwas vertraut sind. Die Kapitel 4 bis 6 sind den Absorptionsspektren von Äthylen, Acetylen, konjugierten, kettenförmigen Kohlenwasserstoffen und benzoiden Kohlenwasserstoffen gewidmet. Dabei werden, anknüpfend an die experimentellen Befunde, die theoretischen Aspekte der Spektren, ihre Berechnung sowie die sich daraus ergebenden Hinweise auf den Molekülbau besprochen. Benzol selbst findet man, etwas überraschend, aber wegen seines nicht reihentypischen Spektrums vielleicht berechtigt, am Ende der Benzoide behandelt. Die restlichen acht Kapitel beschäftigen sich mit spezielleren Problemen: Chromophore mit schwacher Wechselwirkung, Übergänge nicht-bindender Elektronen, induktive, mesomere und sterische Effekte, Radikale und Ionen, Molekülkomplexe, sowie Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Ein Anhang behandelt schließlich einige mathematische Theoreme und Verfahren losgelöst vom eigentlichen Text. Jedes Kapitel ist mit Literaturzitaten (in Fußnoten) und einem allgemeinen Hinweis für weitergehendes Studium versehen. Ein etwas mageres Register beschließt das Buch, dessen Druck und Ausstattung sonst hervorragend sind. Für einen gelegentlichen Orientierungsblick scheint dem Referenten das Buch ungeeignet. Wer sich aber der Mühe einer systematischen Durcharbeitung unterzieht, wird viel gewinnen und einen ausgezeichneten Leitfaden vorfinden.

W. Brügel [NB 279]

Lehrbuch der anorganischen Chemie. Von A. F. Holleman und E. Wiberg. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1964. 57.–70. Aufl., XXI, 766 S., 177 Abb., 1 Tafel, geb. DM 32.–.

Die seit Jahrzehnten bei seinem Leserkreis anhaltende Beliebtheit des „Holleman-Wiberg“ kommt in den rasch aufeinanderfolgenden Neuauflagen [1] zum Ausdruck. Sie ist in erster Linie den erfolgreichen Verjüngungskuren zu verdanken, die der Autor seinem Lehrbuch immer wieder angedeihen läßt. Von den sehr zahlreichen Ergänzungen und Verbesserungen

[1] Vgl. Angew. Chem. 73, 416 (1961).