

Optical Circular Dichroism. Principles, Measurements, and Applications. Von L. Velluz, M. Legrand und M. Grosjean, übers. von J. MacCordick. Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr., und Academic Press, New York-London, 1965. XII, 247 S., 149 Abb., 10 Tab., geb. DM 40.—.

Die Messung des Zirkulardichroismus, der Absorptionsdifferenz von rechts und links zirkular polarisiertem Licht bei optisch aktiven Verbindungen, ist eine der neuesten optischen Untersuchungsmethoden. Der Zirkulardichroismus liefert wertvolle Informationen über die Konfiguration organischer Moleküle, welche in der Umgebung ihres Asymmetriezentrums einen Chromophor enthalten. Vor einigen Jahren entwickelten L. Velluz, M. Legrand und M. Grosjean eine Apparatur, mit der Zirkulardichrogramme ebenso einfach und schnell gemessen werden können wie gewöhnliche Absorptionsspektren. Die Autoren erschlossen damit diese Methode dem an Konfigurationsfragen interessierten Organiker. Einen weiteren bedeutenden Beitrag zur Einführung des Zirkulardichroismus haben nun die Autoren mit der vorliegenden ersten Monographie geleistet.

Eines der beiden einleitenden Kapitel enthält eine Gegenüberstellung von Zirkulardichroismus und Rotationsdispersion. Die meßtechnisch einfache und daher schon früher angewandte Bestimmung der optischen Rotation linear polarisierten Lichtes in Abhängigkeit von der Wellenlänge gibt ebenso wie der Zirkulardichroismus Auskunft über die Konfiguration optisch aktiver Verbindungen. Während der Zirkulardichroismus nur im Absorptionsgebiet des ihn erzeugenden Chromophors von meßbarer Größe ist, zeigt die optische Rotation auch außerhalb dieses Bereiches zwar schwächere, aber doch deutliche Effekte. Hieraus ergeben sich spezifische Unterschiede, dank derer sich die beiden Methoden bei Konfigurationsuntersuchungen ergänzen. Die Autoren sehen mit Recht einen Vorteil des Zirkulardichroismus darin, daß die Kurven einfache Form haben und leichter zu analysieren sind. In Verbindungen, die nahe dem Asymmetriezentrum mehr als einen Chromophor oder Chromophore mit mehreren Absorptionsbanden enthalten, ist eine genauere Untersuchung und Zuordnung der Einzeleffekte oft nur mit Hilfe des Zirkulardichroismus möglich. Demgegenüber ist die Messung der Rotationsdispersion unentbehrlich zur Untersuchung der Konfiguration von Verbindungen, die unterhalb 220 μm absorbieren und in die sich kein langwelliger absorbierender Chromophor chemisch einführen läßt.

Das anschließende Kapitel (58 S.) über die Messung des Zirkulardichroismus mag Lesern, die vornehmlich an der Anwendung der Methode auf Strukturprobleme interessiert sind, recht ausführlich und etwas zu theoretisch erscheinen. Gerade beim Zirkulardichroismus ist es jedoch lohnend, Näheres über Grundlagen und Auswahl der Meßmethodik zu erfahren, da erhebliche apparative Probleme zu überwinden waren. Es wäre jedoch wünschenswert, wenn einer Neuauflage hier ein Kapitel über praktische Meßtechnik, Spezialküvetten für kinetische und Tieftemperatur-Messungen, Möglichkeiten zur Verstärkung der Feinstruktur usw. hinzugefügt werden könnte.

Der Hauptteil des Buches (105 S.) gilt der Anwendung des Zirkulardichroismus. Zuerst werden in diesem Teil optisch aktive Verbindungen mit dem idealen Carbonyl-Chromophor – vorwiegend Steroidketone – beschrieben. Hier findet man nach einer theoretischen Analyse des Carbonyl-Chromophors eine anschauliche Erklärung der Oktantenregel. An systematisch zusammengefaßten Gruppen von Steroidketonen wird deren Anwendung zur Absolutbestimmung von Konfigurationen demonstriert und auf Verbindungen ausgedehnt, deren Ketogruppe sich nicht in einem gesättigten Sechsring befindet. Einen Fortschritt für Theorie und Anwendung des Zirkulardichroismus bedeuten auch die von den

Verfassern eingeführten „normalisierten Zirkulardichrogramme“, in denen alle Ordinatenwerte durch den Ordinatenwert des Maximums dividiert sind. Sie sind nach Form und Lage für eine bestimmte Kombination von Chromophor und Asymmetriezentrum charakteristisch und unabhängig von den übrigen Molekülteilen. Als nächste Verbindungsgruppe folgen Alkohole, Amine und Carbonsäuren, die keine Absorption oberhalb 220 μm zeigen und nach Überführung in langwelliger absorbierende Derivate, wie Xanthogenate, Nitrosamine und Acylthioharnstoffe gemessen wurden. Danach wird an Cobalaminen, Anthracyclinonen, Peptiden und Polynucleotiden gezeigt, daß auch die Konfiguration von Naturstoffen, die einen komplexen Chromophor enthalten, mit Hilfe des Zirkulardichroismus erfolgreich untersucht werden kann. Die Anthracyclinone geben zusätzlich ein Beispiel für die Möglichkeit, auch Verbindungen geringer optischer Aktivität und sehr hoher Extinktion zu messen. – Es ist bemerkenswert, daß die zahlreichen bisher bekannt gewordenen Messungen fast ausschließlich mit dem von den Verfassern konstruierten Dichrographen ausgeführt wurden. Das nächste Kapitel von Konzentration, Temperatur und Lösungsmitteln (10 S.) beschreibt in drei Abschnitten den Einfluß auf den Zirkulardichroismus. Außerdem sind unter diesen Überschriften auch einige Angaben über die Verwendung des Zirkulardichroismus für kinetische Messungen, Mischungsanalysen und Tieftemperaturmessungen verborgen. Das Buch schließt mit einer kurzen Darstellung des derzeitigen Standes der molekularen Theorie der optischen Aktivität und einem wertvollen Anhang mit Angaben über Wellenlänge und Betrag der dichroitischen Absorption von über 400 Verbindungen.

Konfigurationsuntersuchungen mit Hilfe des Zirkulardichroismus erhalten durch die neueren Fortschritte bei der Aufklärung und Synthese optisch aktiver Verbindungen besondere Bedeutung. Als erste Monographie, hervorragend und von den Begründern der Methode geschrieben, bedarf das Buch kaum einer Empfehlung. Es ist zu begrüßen, daß es vom Verlag Chemie in englischer Sprache herausgebracht und dadurch sofort einem großen Leserkreis zugänglich gemacht wurde.

B. Franck [NB 424]

Polycyclic Hydrocarbons. Band I. Von E. Clar. Academic Press, London-New York und Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964. 1. Aufl., XXVIII, 488 S., 80 Abb., 8 Tab., Ln. DM 70.—.

Seit dem Erscheinen der 2. Auflage der Monographie von E. Clar über polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe im Jahre 1952 hat sich dieses Arbeitsgebiet sowohl in stofflicher als auch theoretischer Hinsicht sehr ausgedehnt. So sind annähernd 40 % der heute bekannten polycyclischen Systeme in den letzten 12 Jahren synthetisiert worden. Die neue englischsprachige Monographie ist daher gegenüber dem älteren Werk wesentlich umfangreicher und erscheint in zwei Bänden. Der erste Band enthält die allgemeinen Kapitel über Chemie, Physik und biologische Bedeutung der aromatischen Kohlenwasserstoffe sowie die systematische Besprechung der kata-anellierten Systeme.

Während bei der Besprechung der einzelnen Kohlenwasserstoffe die Literatur hinsichtlich der Synthese, Eigenschaften, Spektren und biologischen Wirksamkeit bis 1963 praktisch vollständig berücksichtigt wurde, wodurch das Buch den informativen Wert eines Nachschlagewerks erhält, stehen in den theoretischen Kapiteln Clars eigene Beiträge im Vordergrund.

Das Buch, so heißt es im Vorwort, ist geschrieben „... to present the facts in a simple and clear order... but it does not present a comprehensive theory about polycyclic hydrocarbons“. Durch die systematische Anwendung ein-

facher Symbole (*Kekulé*-Strukturen und π -Sextette) wird eine einheitliche Beschreibung des chemischen und spektroskopischen Verhaltens aromatischer Kohlenwasserstoffe versucht. Diese Kapitel, die manche neuen unkonventionellen Ansätze enthalten, werden in vieler Hinsicht zur Diskussion anregen. Über die Carcinogenese durch aromatische Kohlenwasserstoffe enthält das Werk einen informativen Beitrag von *Regina Schoental*. — Das Buch dürfte für jeden Chemiker, Physiker oder Mediziner, der mittel- oder unmittelbar mit polycyclischen Aromaten beschäftigt ist, unentbehrlich sein.

M. Zander [NB 338]

Polycyclic Hydrocarbons. Band II. Von E. Clar. Academic Press, London-New York; Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964. 1. Aufl., LVIII, 487 S., 153 Abb., geb. DM 78.40.

Der zweite Band von E. Clars Monographie über polycyclische Aromaten enthält die Beschreibung der peri-kondensierten Systeme, d.h. der sich vom Perylen, Pyren, Fluoranthen etc. ableitenden Kohlenwasserstoffe. Insgesamt werden ca. 200 aromatische Systeme beschrieben. Die Literatur ist zum Teil bis Ende 1963, vollständig aber bis Ende 1962 berücksichtigt.

In den Kapiteln über die verschiedenen Kohlenwasserstoffe wurde die bewährte Einteilung aus Clars deutschsprachiger Monographie (1952) über aromatische Kohlenwasserstoffe beibehalten. Es werden zunächst die Synthesen der Kohlenwasserstoffe beschrieben, wobei viele ausgezeichnet gedruckte Formeln die Übersicht sehr erleichtern. Daran schließt sich die Aufzählung der wichtigsten physikalischen Eigenschaften an. Die Ultraviolett-Spektren sind in übersichtlichen Abbildungen unter Angabe der Bandenmaxima und Extinktionskoeffizienten mitgeteilt. Seiner vielen Spektren wegen dürfte das Buch gerade für den spektroskopisch interessierten Chemiker äußerst wertvoll sein. Des Weiteren werden die wichtigsten Reaktionen der Kohlenwasserstoffe — Substitution, Hydrierung, Oxydation etc. — beschrieben. Soweit möglich, werden auch Angaben über biologische Wirksamkeiten gemacht.

Auch der zweite Band der nunmehr vollständigen Monographie wird für jeden, der auf dem Gebiet der polycyclischen Aromaten arbeitet, von größtem Nutzen sein.

M. Zander [NB 400]

Water and Solute-Water Interactions. Von J. L. Kavanau. Verlag Holden-Day, Inc., San Francisco-London-Amsterdam 1964. 1. Aufl., 101 S., 7 Abb., geb. \$ 5.50.

Das vorliegende Büchlein sollte bei der fundamentalen Bedeutung seines Themas allgemein auf großes Interesse stoßen. Der Autor geht kurz, auf das Grundsätzliche gerichtet, vor allem auf folgende Punkte ein: Strukturen von Wasser und Eis, Nah- und Fernordnung in Wasser, Protonenbeweglichkeit und Protonenaustausch, Wechselwirkungen des Wassers mit Ionen und Makromolekülen. Auf diesen Gebieten sind in jüngster Vergangenheit neue Erkenntnisse gewonnen worden, die bisher kaum Eingang in die Lehrbücher finden konnten. Viele wichtige Fragen sind aber noch ungeklärt, sie bleiben vorläufig ein Feld sich teilweise sogar widersprechender Spekulationen und Hypothesen. Vom Bemühen des Autors um

Aktualität zeugt die Berücksichtigung vieler neuester Arbeiten auch aus dem Jahr 1964. Allerdings scheint die Literaturauswahl manchmal etwas einseitig zu sein. Darüber hinaus sind manche für das Thema durchaus wesentliche Dinge überhaupt nicht oder nur beiläufig erwähnt. Dies gilt vor allem für den Bindungseffekt hydrophober Wechselwirkungen sowie die Bedeutung der Wasserstruktur für den Mechanismus schneller Reaktionen.

G. Schwarz [NB 393]

Analysis of Ancient Metals. Von E. R. Caley. International Series of Monographs on Analytical Chemistry. Herausgeg. von R. Belcher und L. Gordon. Band 19. Pergamon Press, Oxford - London - Edinburgh - New York-Paris-Frankfurt 1964. 1. Aufl., XI, 176 S., 64 Tab., geb. £ 3.10.0

Nach einem Hinweis auf die durch Verwitterungsvorgänge bedingten Ungleichmäßigkeiten verschiedener Schichten eines Fundstückes werden Vorschläge zur Ausschaltung derartiger Störungen gemacht und die wichtigsten Korrosionsprodukte sowie ihre Analyse beschrieben. Hierauf folgen bis ins Einzelne gehende Vorschriften für die chemische Untersuchung der Metalle Au, Ag, Cu, Pb, Sn, Sb und ihrer historisch interessanten Legierungen, sowie für Eisen und Stahl und ihre Verwitterungsprodukte. Angewendet werden bevorzugt die klassischen Analysenverfahren. Neuere Bestimmungs- und Trennverfahren sowie mikrochemische Arbeitsmethoden sind nicht berücksichtigt, obwohl sie bei derartigen, oft serienmäßigen Untersuchungen viel Zeit sparen dürften.

Der rein chemische Teil findet eine wertvolle Bereicherung durch zahlreiche Beleganalysen und ein ausführliches Literaturverzeichnis. Das gut ausgestattete und gedruckte Buch ist für jeden, der sich mit der Untersuchung alter Metalle befaßt, von besonderem Interesse. W. Geilmann [NB 365]

Berichtigungen

In der Zuschrift „Nucleophile Carbene aus heterocyclischen N-Methyl-Betainen“ von H. Quast und E. Frankenfeld (Angew. Chem. 77, 680 (1965)) muß es im letzten Satz statt „..... mit der Bildung einer energiearmen Grenzstruktur (2‘) zusammenhängt“ richtig heißen „Grenzstruktur (2‘)“.

In der Zuschrift „Untersuchung sterischer Molekülpараметer durch magnetische Protonen-Resonanz“ von H. J. Friedrich (Angew. Chem. 77, 721 (1965)) muß es im Tabellenkopf richtig heißen: „Tetramethylsilan als innerer Standard“.

Im Versammlungsbericht über die Südwestdeutsche Chemiedozententagung muß der letzte Satz im Referat „Eine neue, allgemeine Synthese für Reduktone und ihre Ketale“ von K. Schank und D. Wessling (Angew. Chem. 77, 736 (1965)) richtig heißen: „Die Verbindungen (4) sind in reinem Zustand — sogar in wäßriger Lösung — bei Abwesenheit von Säure längere Zeit stabil“.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

Redaktion: 69 Heidelberg, Ziegelhäuser Landstr. 35; Ruf 24975, Ferschreiber 46 18 55 kemia d.

© Verlag Chemie, GmbH, 1965. Printed in Germany.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält sich der Verlag vor. — Die Herstellung einzelner photomechanischer Vervielfältigungen zum inner betrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommen 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt.

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: Dr. W. Jung und Dipl.-Chem. Gerlinde Kruse, Heidelberg. — Verantwortlich für den Anzeigenenteil: W. Thiel. — Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher Sammelnummer 3635 · Ferschreiber 46 55 16 vchwh d; Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr. — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg.