

**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 Asymmetriezentrum einen Chromophor enthalten. Vor einigen Jahren entwickelten *L. Velluz, M. Legrand* und *M. Grosjean* eine Apparatur, mit der Zirkulardichroisme 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 einfachere und daher schon früher angewendete 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 einfachere 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 m $\mu$  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 Zirkulardichroisme“, 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 m $\mu$  zeigen und nach Überführung in langwelliger absorbierende Derivate, wie Xanthogenate, Nitrosamine und Acylthioharnstoffe gemessen wurden. Danach wird an Cobalaminen, Anthracyclinen, Peptiden und Polynucleotiden gezeigt, daß auch die Konfiguration von Naturstoffen, die einen komplexen Chromophor enthalten, mit Hilfe des Zirkulardichroismus erfolgreich untersucht werden kann. Die Anthracycline 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-