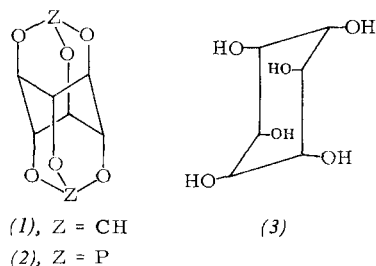


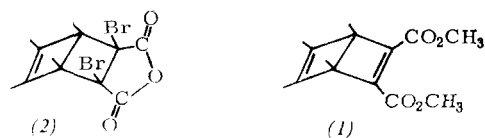
**Cycasin, eine natürliche cancerogene Verbindung**, entfaltet radiomimetische Effekte. Cycasin, Methylazoxymethyl- $\beta$ -glucosid, ist in Cycad-Pflanzen (Farnpalmen), z.B. *Cycas circinalis* L., enthalten. Nach Untersuchungen von H. J. Teas, H. J. Sax und K. Sax bewirkt Cycasin in den Zellen der Wurzelspitzen von *Allium cepa* (var. Dowing Yellow Globe) Chromosomen-Veränderungen. Keimung und Wachstum der Zwiebelpflanzen in wässriger Lösung, welche nur 3 % der Cycasin-Konzentration von *Cycas circinalis* enthält, führt zu Chromosomen-Veränderungen wie nach einer  $\gamma$ -Bestrahlung mit 200 Röntgen. / Science (Washington) 149, 541 (1965) / -De. [Rd 435]

**Hexaoxadiamantan (1) und Hexaoxadiphosphadimantan (2)**, Heteroanaloge des Diamantans (= Congressan), synthetisierten O. Vogl und B. C. Anderson. (1) entstand mit 15 % Ausbeute durch Erhitzen von Scyllit (3) mit überschüssigem



Triäthylorthoformiat in Dimethylsulfoxid auf 200 °C; Fp = 303–305 °C. (2) wurde analog aus Scyllit und Trimethylphosphit gewonnen, Fp = 276–280 °C. / Tetrahedron Letters 1966, 415 / -Ma. [Rd 448]

**1,4,5,6-Tetramethyl-bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2,3-dicarbon-säure-dimethylester (1)**, ein „Dewar-phthalsäure“-Derivat, synthetisierten R. Criegee und F. Zanker. Umsetzung von 3,4-Dijodtetramethylcyclobut-1-en mit Dibrommaleinsäureanhydrid in Gegenwart von Quecksilber lieferte in 67 % Ausbeute das Anhydrid (2), das über den Dibrommonomethylester leicht den Dibromdimethylester ergab. Seine Enthalo-genierung gelang mit verkipfemtem Zink in siedendem Äther



mit 92 % Ausbeute. (1), Fp = 32–33 °C, zeigt keine einem aromatischen System zukommende Absorption. Das Bicyclohexadien-System in (1) ist überraschend stabil. Beim Erwärmen auf 130 °C entsteht in exothermer Reaktion quantitativ Tetramethylphthalsäure-dimethylester. / Chem. Ber. 98, 3838 (1965) / -Ma. [Rd 453]

**Alkyl-substituierte Indene** lassen sich aus 1,1-Dihalogencyclopropanen in guten Ausbeuten synthetisieren, wie J. Budrus und F. Nerdel sowie L. Skattebøl und B. Boulette unabhängig voneinander fanden. Die aus Olefinen und Trihalogenmethan gut zugänglichen Ausgangsverbindungen werden hierzu unter Friedel-Crafts-Bedingungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen umgesetzt. Beispiele: Aus 1,1-Dibromtetramethylcyclopropan (1) und Benzol wurde 1,1,2,3-Tetramethylinden (80 % Ausbeute), aus (1) und Toluol ein Gemisch von 1,1,2,3,5-Pentamethylinden und 1,1,2,3,6-Pentamethylinden (81 % Gesamtausbeute) erhalten. / Tetrahedron Letters 1965, 3197; J. org. Chemistry 31, 81 (1966) / -Bu. [Rd 463]

**Toluolsulfonylperchlorat-Lösungen** konnten F. Klages und F. Malecki aus p-Toluolsulfonsäurebromid und Silberperchlorat darstellen. Die Herstellung, Aufbewahrung und Umsetzung geschieht am besten in Nitromethan, worin die Substanz bis –25 °C beständig ist. Auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem SO<sub>2</sub> konnte gezeigt werden, daß Toluolsulfonylperchlorat zu einem großen Teil ionisiert vorliegt. Es besitzt ein außerordentlich hohes Sulfonylierungsvermögen, so daß erstmals Vertreter einer neuen Verbindungskategorie, der N,N,N-Trialkylsulfonamidiums-salze, aus tertiären Aminen zugänglich werden. Diese Salze, z.B. [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N–SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>–</sup>, lassen sich nur in Lösung nachweisen. / Liebigs Ann. Chem. 691, 15 (1966) / -Bu. [Rd 464]

## LITERATUR

**Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe**. Band 22. Herausg. von L. Zechmeister. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg-Wien 1964. 1. Aufl., VII, 370 S., 8 Abb., Ganzl. DM 88.–.

Band 22 der seit nunmehr 27 Jahren erscheinenden bewährten Fortschrittserie enthält die folgenden Beiträge:

1. K. Schaffner (Zürich): Photochemische Umwandlungen ausgewählter Naturstoffe (94 S., 413 Zitate). Abgehandelt werden Fragmentierungen von Carbonylverbindungen (Terpene, Usninsäure und Griseofulvin), Gerüstumlagerungen alicyclischer Ketone (Steroide, Santonin und verwandte Substanzen), Ringkontraktionen cyclischer Diazoketone (Terpenoide); weiter sind Beispiele für intramolekulare Substitutionen unter Wasserstoff-Verschiebung, Umwandlungen von Doppelbindungssystemen (hier Suprasterin<sub>2</sub>-II, homoanuläre Diene, Tropolone u. a.) sowie für das photochemische Verhalten von Pyrimidinen, Riboflavin und Aminosäuren angegeben. Besonders die in den letzten 5 Jahren erarbeiteten Resultate werden berücksichtigt.

2. G. Billek (Wien): Stilbene im Pflanzenreich (29 S., 129 Zitate). Man findet außer Isolierungen, Konstitutionsaufklärungen, Synthesen und Biosynthesen die Beschreibung ein-

zelner Stilben-Derivate (einschließlich der Glucoside) sowie von 3,4-Dihydro-isocumarinen, ferner Angaben über die taxonomische Bedeutung und biologische Wirkung.

3. T. G. Halsall und R. T. Aplin (Oxford): A Pattern of Development in the Chemistry of Pentacyclic Triterpenes (37 S., 239 Zitate). Der Artikel ergänzt frühere Berichte in dieser Serie (Bd. 7 und 13). Die Ergebnisse auf diesem Gebiet seit 1949 werden besprochen, die verschiedenen Systeme und zahlreiche physikalische Daten von 177 Einzelverbindungen in Tabellen zusammengestellt sowie Angaben über pentacyclische Triterpenoide unbekannter Struktur gemacht.

4. J. F. Grove (London): Griseofulvin and Some Analogues (55 S., 121 Zitate). Abgehandelt werden, außer der Isolierung von Grisanen, deren Struktur und Stereochemie, Reaktionen der verschiedenen funktionellen Gruppen, optische Eigenschaften, Nachweis- und Bestimmungsmethoden sowie Synthesen, Biosynthesen und Verhalten im Stoffwechsel von Tieren und Pflanzen.

5. P. J. Scheuer (Honolulu): The Chemistry of Toxins Isolated from Some Marine Organisms (11 S., 53 Zitate). Es handelt sich um ein aktuelles, noch wenig bearbeitetes Gebiet. Die Kenntnisse über Toxine von Teleostiern (Tetrodo-

Pahu-, Ciguatoxin), Echinodermen (Holothurine, Seestern-Saponine), Mollusken und Protozoen (Saxitoxin) sowie Anneliden und Coelenteraten (Nereis- bzw. Palytoxin) werden mitgeteilt.

6. W. Keller-Schierlein, V. Prelog und H. Zöhner (Zürich): Siderochrome (37 S., 123 Zitate). Ausgehend von Nachweis, Isolierung und Wirkungen werden die chemischen und biologischen Beziehungen zwischen den aus Mikroorganismen erhaltenen Eisen(III)-trihydroxamat-Komplexen (Sideraminen, Sideromycinen) und ihren Chelatbildnern eingehend dargestellt. Auch die Komplexstabilitäten und die Anwendungen von Desferrioxamin B in der Humanmedizin werden mitgeteilt.

Insgesamt ist der vorliegende Band, dessen Benutzung ein Autoren- und ein gutes Sachregister erleichtern, gleichermaßen zur Einführung wie zur Weiterbildung von Organikern, Biochemikern und Biologen sehr empfehlenswert.

H.-J. Bielig und G. Rohns [NB 436]

**Advances in Heterocyclic Chemistry**, Vol. 3. Herausgeg. von A. R. Katritzky, A. J. Boulton und J. M. Lagowski. Academic Press, New York-London 1964. 1. Aufl., XIII, 419 S., zahlr. Tab. und Abb., \$13.—.

Wie schon in den beiden vorhergehenden Bänden<sup>[1]</sup> wird auch im vorliegenden Band 3 zusammenfassend über den derzeitigen Stand von Gebieten der heterocyclischen Chemie berichtet, die einige erst in den letzten Jahren näher untersuchte Stoffgruppen oder Reaktionstypen sowie methodische Fragen betreffen.

An „Stoffkapiteln“ findet man einen Abschnitt über Carboline (R. A. Abramovitch, I. D. Spenser), Thiaziazole (K. A. Jensen, C. Pedersen) und Pentazole (I. Ugi). Diese Stoffklassen haben in den nach vorwiegend systematischen Gesichtspunkten abgefaßten Werken der Heterocyclen-Chemie (R. C. Elderfield; A. Weissberger) noch keine oder eine nicht mehr zeitgemäße Berücksichtigung gefunden.

Das Carbolin-Kapitel bringt auf 130 Seiten einen Auszug aus etwa 500 Originalarbeiten (bis Ende 1962), wobei an gut lesbaren Strukturformeln nicht gespart wird. In seiner knappen und klaren Diktion erinnert dieses Kapitel den Referenten an das Alkaloid-Buch von H.-G. Boit (beide Werke ergänzen sich im übrigen). Es werden jedoch nicht nur die für den Alkaloid-Chemiker wichtigen  $\beta$ -Carboline behandelt, sondern auch die in neuerer Zeit gut zugänglich gewordenen übrigen Isomeren. Eine willkommene, nicht zu knappe Diskussion ist den Anhydrobasen sowie den Spektren gewidmet; das über die Biosynthese natürlich vorkommender Carboline Gesagte ist z.T. jedoch schon wieder überholt. Im Thiaziazol-Kapitel wird u.a. auf die von Raschig entdeckte und von Feigl als analytisches Hilfsmittel erkannte Jod-Azid-Reaktion eingegangen. Im Pentazol-Kapitel werden den chemischen Eigenschaften der Pentazole mehr noch die physikalisch-chemischen an die Seite gestellt.

Die übrigen Kapitel von Band 3 befassen sich mit charakteristischen Reaktionen, z.B. der Quaternierung von Stickstoffbasen (G. F. Duffin) oder mit ausgewählten, erst in jüngerer Zeit an Heterocyclen studierten Reaktionen, so der nucleophilen Substitution, ferner den Anwendungen der Hammett-Gleichung.

In den Ausführungen von G. Illuminati über die nucleophile Substitution — die Originalarbeiten sind kaum älter als 10 Jahre — werden außer den Analogien auch die Unterschiede im chemischen Verhalten von nitro-aktivierten Aromaten und Stickstoff-Heterocyclen herausgearbeitet. Näher diskutiert werden katalytische und autokatalytische Effekte sowie die Grenzen der „normalen“ nucleophilen Substitution (Reaktionen über Arin-Zwischenstufen). Besonderes Augenmerk gilt dem Reaktionsverlauf und dem Übergangszustand. Der Autor bevorzugt die Annahme eines Zweistufenmechanismus mit einem echten Zwischenprodukt. Der anfängliche Eindruck einer Substrat-Armut auf dem behandelten Gebiet

[1] Vgl. Angew. Chem. 77, 466 (1965).

wird durch die ausführliche Tabelle am Schluß des Kapitels wieder abgeschwächt.

Überschneidungen mit dem ebenfalls von berufener Hand (H. H. Jaffe, H. L. Jones) abgefaßten Kapitel über die Anwendungen der Hammett-Gleichung (in deren einfacheren Formen) sind unvermeidlich und stören nicht. Nach der Gewöhnung an den besonders weit gefaßten Begriff der „Seitenkette“ findet auch der präparativ arbeitende Organiker hier viel Nützliches. Daß die Hammett-Gleichung bei Heterocyclen überhaupt anwendbar ist, war zunächst nicht selbstverständlich, wenn auch naheliegend im Hinblick etwa auf die Ähnlichkeit von Benzol und Thiophen. Jedoch gerade bei den fünfgliedrigen Heterocyclen sind die Ergebnisse spärlich, da die nötigen Verbindungen fehlen. Die Untersuchungen sind daher besonders in der Pyridin- und Chinolin-Reihe angestellt worden, wo bereits die Dissoziationskonstante Substituenteneinflüsse verrät. Der Weiterleitung derartiger Effekte durch heterocyclische Systeme hindurch sowie der Lage von Tautomerie-Gleichgewichten ist je ein Abschnitt gewidmet. Gleichgewichte dieser Art lassen sich mit Hilfe der Hammett-Gleichung auch in extremen Fällen oft noch quantitativ abschätzen.

Der vorliegende Band enthält schließlich noch ein Kapitel über die Reaktionen von Heterocyclen mit Carbenen (C. W. Rees, C. E. Smithen), wobei insbesondere Dihalogen- und  $\alpha$ -Keto-carbene eine Rolle spielen. Es werden auch die anschließenden Umlagerungen berücksichtigt.

Das Buch, in dem nur ein Druckfehler entdeckt wurde (S. 39, Formel 99), ist nicht nur ein Fortschrittsbericht, sondern kann auch dem Fortgeschrittenen als Lehrbuch empfohlen werden. Nach einer weiteren Anzahl von Bänden wäre ein Sachregister, etwa wie beim „Zechmeister“, angebracht. Man kann Herausgeber und Autoren zu dem gelungenen Band nur beglückwünschen.

H.-J. Teuber [NB 464]

**Synthetic Methods of Chemistry**. Bd. 19. Von W. Theilheimer. Verlag S. Karger AG., Basel-New York 1965. 1. Aufl., XVI, 500 S., zahlr. Abb., sFr/DM 170.—.

Der vorliegende Band setzt die wohlbekannte Serie<sup>[1]</sup> in der bisherigen Zielsetzung auf gleichem Niveau fort. In geschickter Auswahl informieren 996 Beispiele, vorwiegend aus den Jahren 1962 bis 1964, über die neuesten Fortschritte auf synthetischem Gebiet. Ihrer Bedeutung entsprechend treten hetero-organische Verbindungen — besonders des Phosphors, Siliciums und Bors — entweder als Hilfsstoffe (z.B. Wittig-Reaktion) oder als Endprodukte immer mehr in den Vordergrund. Ein großes Gewicht kommt den Synthesen der verschiedensten Heterocyclen zu. Daß sich zahlreiche Reaktionsschritte als Muster für andere Synthesen verwenden lassen, macht diesen Band wieder besonders wertvoll. Das nicht ganz einfache, aber konsequent angewendete Ordnungssystem wird durch ein ausführliches Schlagwortregister (43 S.) unterstützt. Dennoch muß der Referent wiederum die Frage stellen, ob sich nicht durch ein zusätzliches Register nach dem Sichtlochprinzip die hier angesammelten Schätze noch besser nutzbar machen ließen.

S. Hünig [NB 456]

**Bridged Aromatic Compounds**. Von B. H. Smith. Band 2 der Reihe: Organic Chemistry, A Series of Monographs. Herausgeg. von A. T. Blomquist. Academic Press, New York-London 1964. 1. Aufl., XI, 553 S., zahlr. Tab., geb. \$ 14.—.

Auf dem vor allem in letzter Zeit stark bearbeiteten Gebiet der Makrocyclen fehlte bisher eine neuere vollständige Übersicht. Es ist deshalb außerordentlich zu begrüßen, daß der Verfasser die mühevollen Arbeit unternommen hat, das Teilgebiet der überbrückten Aromaten, einschließlich der Furan-, Thiophene und Ferrocene, erschöpfend zu referieren.

[1] Vgl. Angew. Chem. 76, 390 (1964).