

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. Zähner* (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. Biegel 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*), Thiatriazole (*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 Anhydروبases sowie den Spektren gewidmet; das über die Biosynthese natürlich vorkommender Carboline Gesagte ist z.T. jedoch schon wieder überholt. Im Thiatriazol-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 verschiedenen 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 angewandte 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 Schätzchen 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 mühevolle Arbeit unternommen hat, das Teilgebiet der überbrückten Aromaten, einschließlich der Furane, Thiophene und Ferrocene, erschöpfend zu referieren.

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

In mehreren Abschnitten werden die Methoden zur Darstellung dieser Verbindungen, die Chemie des aromatischen Kernes und der Brücke, die Atropisomerie sowie UV-, IR-, Kernresonanz-, Elektronenresonanz- und Röntgenstruktur-Untersuchungen behandelt.

Auf ältere Arbeiten mit ihren größtenteils falsch gedeuteten Strukturen wird meist ausführlich und kritisch eingegangen, wobei großer Wert auf eine historisch richtige Darstellung der Entwicklung gelegt ist. Vorangestellt ist ein Abschnitt über die Nomenklatur der behandelten Verbindungen. Es wird ein neuer Vorschlag zur einheitlichen Benennung der Körperklasse auf der Grundlage der von *Cram* und *Steinberg* eingeführten Cyclophan-Nomenklatur gemacht.

Da der Verfasser Fachmann auf dem Gebiet der vielgliedrigen Ringverbindungen ist, sind die zahlreichen kritischen Bemerkungen von besonderer Bedeutung. Einzig in der Bewertung der einzelnen Ringschlußmethoden wird man mit dem Autor nicht immer ganz übereinstimmen können, da jede ihren Anwendungsbereich und ihre Grenzen hat. Es sind gerade in der jüngsten Zeit Fälle bekannt geworden, bei denen z. B. die Thorpe-Zieglersche Dinitril-Ringschlußmethode dem Acyloin-Ringschlußverfahren in der Anwendungsbreite überlegen ist.

Zahlreiche unveröffentlichte Angaben und Hinweise namhafter Autoren machen das Werk besonders wertvoll. In einer Tabelle am Schluß des Buches sind alle bis 1963 dargestellten Substanzen zusammengetragen.

Das ausgezeichnete Werk ist für jeden Chemiker, der sich mit Makrocyclen beschäftigt, unentbehrlich, da es eine rasche Information über die bisher auf diesem Gebiet durchgeführten Arbeiten gestattet.

G. Schill [NB 432]

**Progress in Inorganic Chemistry**, Vol. 6. Herausgeg. von F. A. Cotton. Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, Inc., New York-London-Sydney 1964. 1. Aufl., 350 S., mehrere Abb. u. Tab., £ 5.5.—.

Im jetzt erschienenen Band<sup>[1]</sup> werden folgende Themen behandelt:

1. Reaktionen von Metallhalogeniden mit Ammoniak und aliphatischen Aminen (G. W. A. Fowles),
  2. Magnetische Eigenschaften von Übergangsmetall-Komplexen (B. N. Figgis und J. Lewis),
  3. Reaktionen der Edelgase (John H. Holloway),
  4. Das Koordinationsmodell für das Verhalten nichtwäßriger Lösungsmittel (R. S. Drago und K. F. Purcell).
1. Es werden die Reaktionen mit flüssigem und gasförmigem  $\text{NH}_3$  behandelt, die zu Additions- oder Ammonolyseprodukten führen, ebenfalls die Reaktionen mit aliphatischen Aminen. Die wesentlichen Phänomene werden nach modernen Gesichtspunkten gedeutet (z. B. Bildung anionischer Komplexe bei der Ammonolyse von  $\text{TiJ}_4$ ). Das behandelte Gebiet ist sehr übersichtlich und klar dargestellt.
2. Die magnetischen Eigenschaften von Komplexen der Übergangsmetalle werden konsequent auf Grund der Liganzenfeldtheorie behandelt. Es wird deutlich, wie sehr diese

[1] Vgl. Angew. Chem. 77, 467 (1965).

Art der Darstellung dem ehemals angewandten Vektormodell der Atome überlegen ist. Der Artikel setzt die Kenntnis der Gruppen- und Darstellungstheorie sowie der Quantentheorie voraus. Die Symbole in den mathematischen Formulierungen werden aber nach Ansicht des Referenten nicht immer genügend erläutert. Die Abhandlung vermittelt einen sehr guten und vollständigen Überblick über den neuesten Stand des Gebietes (670 Literaturzitate).

3. Die Chemie des Xenons hat sich seit der Entdeckung des  $\text{XePtF}_6$  und der Fluoride  $\text{XeF}_4$  und  $\text{XeF}_2$  in einem erstaunlichen Tempo entwickelt, so daß eine zusammenfassende Darstellung sehr zu begrüßen ist. Man erhält einen ausgezeichneten Überblick und wird auch in die Vorstellungen über die Natur der Bindung zwischen Xe und seinen Partnern unter Verwendung der Molecular-Orbital-Theorie eingeführt.

4. Zweck der Abhandlung ist zu zeigen, daß die Deutung der Wechselwirkung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel auf der Basis der Koordinationschemie sehr viel umfassender als die anderen Theorien ist und mit den experimentellen Gegebenheiten besser in Einklang steht. Dies wird z. B. an der Lösung von  $\text{FeCl}_3$  in  $\text{OPCl}_3$  gezeigt, die als Primärprodukt  $[\text{Cl}_3\text{POFeCl}_3]$  enthält, das unter Bildung des Kations  $[(\text{Cl}_3\text{PO})_n\text{FeCl}_2]^+$  dissoziiert. Demgegenüber wird die früher verwendete Theorie gestellt, welche die Eigendissoziation des Mediums ( $\text{OPCl}_3 \rightleftharpoons \text{OPCl}_2^+ + \text{Cl}^-$ ) in den Vordergrund rückt (Bildung der Ionen  $\text{POCl}_2^+$  und  $[\text{FeCl}_4]^-$ ).

Die Darstellung des Gebietes unter Berücksichtigung moderner physikalischer Methoden läßt an Klarheit nichts zu wünschen übrig.

Insgesamt können die Artikel des vorliegenden Bandes als wohl gelungen und als Bereicherung der Fachliteratur betrachtet werden.

O. Schmitz-Du Mont [NB 478]

**Interaction of Metals and Gases**. Band 1 der Reihe „Thermodynamics and Phase Relations“. Von J. D. Fast. Philips' Technische Bibliothek, Eindhoven 1965. 1. Aufl., 302 S., zahlr. Abb., hfl. 36.—.

Im vorliegenden Band stellt der Autor das Gebiet der heterogenen Gasgleichgewichte und der Thermodynamik der Lösung von Gasen in Metallen vor (ein zweiter Band „Kinetics and Mechanisms“ ist angekündigt).

Nach einer didaktisch geschickten, sehr lesenswerten theoretischen Einführung folgen Kapitel über die Reaktionen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff in Stahl sowie über Lösungen von Gasen in Metallen und in Legierungen.

Das besondere Interesse des Autors gilt dem anwendungstechnischen Aspekt der behandelten Themen; einen breiten Raum nimmt dabei die Metallurgie des Eisens ein, während die übrigen Systeme mehr kursorisch behandelt wurden. Der Autor bemüht sich, die Fülle des empirischen Materials auf einen theoretischen Hintergrund zu beziehen, und die ausführlich vorhandenen Zahlenbeispiele helfen dem Lernenden, sich in dieses wichtige Gebiet einzuarbeiten. Im ganzen handelt es sich um ein Buch, das man einem weiten Kreis von Praktikern und Studenten der Metallurgie wärmstens empfehlen darf.

H. Brodowsky [NB 477]

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; Fernschreiber 461855 kemia d.

© Verlag Chemie, GmbH, 1966. 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. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die foto-mechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: Dr. W. Jung und Dipl.-Chem. Gerlinde Kruse, Heidelberg. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel. — Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher Sammelnummer 3635 Fernschreiber 465516 vchwh d; Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr. — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg.