

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^[1] 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 β-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 α-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^[1] 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. Hüning [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).