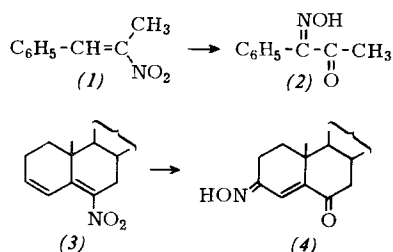


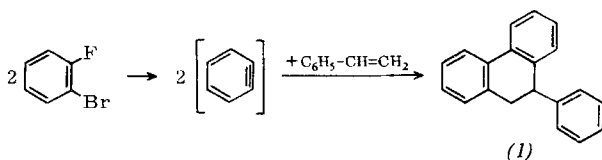
Enantiomeren-Trennungen durch Gaschromatographie gelangen *E. Gil-Av, B. Feibush und R. Charles-Sigler* nach dem Prinzip: fester Träger und zu Trennendes müssen chemisch ähnlich und Mehrpunkt-Wechselwirkungen müssen möglich sein. Dazu wurden die Kapillaren (Innendurchmesser 0,25 mm; Länge 100 m) von Kapillarkolonen (75000 theoret. Böden gegen N-Trifluoracetylvalin-isobutylester) mit N-Trifluoracetyl-L-isoleucin-laurylester oder Estern anderer N-Trifluoracetyl- α -amino-säuren beschickt. Folgende Ester in 0,3 bis 0,6 μ l ätherischer Lösung wurden im N_2 -Strom bei 100 bis 200 °C getrennt, in zwei oder vier Komponenten (je nach dem, ob ein oder zwei opt. akt. C-Atome pro Molekül vorhanden sind): N-Trifluoracetyl-alaninester des Isopropanols (Retentionszeiten in min: 63,7:64,7), n-Butanols (173:175,2) und Cyclopentanols (366,8:373,2) sowie Isobutanolester des N-Trifluoracetyl-alanins (102,9:104,5:108,6:110,7), -valins (171,5:175:180,5:184,7) und -leucins (341,2:348:360,8:369,5). Die Trennung gelingt um so besser, je voluminöser die Alkoholkomponente ist; die Methylester, desgleichen „fremde“ Verbindungen wie 2-Heptanolacetat, sind somit nicht trennbar. / *Tetrahedron Letters* 1966, 1009 / -Jg. [Rd 490]

Eine neue photochemische Umlagerung von Nitroolefinen beschreiben *O. L. Chapman, P. G. Cleveland und E. D. Hogan*. Bestrahlung von β -Methyl- β -nitrostyrol (1) in Aceton unter N_2 mit Licht von $\lambda > 290$ m μ liefert 1-Phenyl-1-hydroxyiminopropan-2-on (2) mit 81-proz. Ausbeute, wobei beide geometrische Isomere entstehen. In anderen Lösungsmitteln sind die Ausbeuten niedriger. Eine vinyloge Umlagerung findet bei Bestrahlung von 6-Nitrocholesta-3,5-dien (3) zu 3-Hydroxyimincholesta-4-en-6-on (4) statt. Aceton wirkt



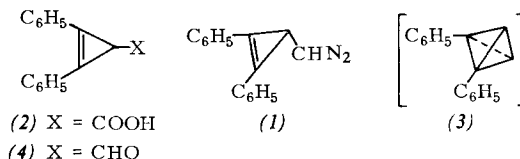
vermutlich als Sensibilisator. Die Umlagerung könnte intramolekular oder nach einem Dissoziation-Rekombination-Mechanismus stattfinden, wobei der erste Schritt in jedem Falle die Umlagerung $\text{R}-\text{NO}_2 \rightarrow \text{R}-\text{O}-\text{NO}$ ist. / *Chem. Commun.* 1966, 101 / -Ma. [Rd 468]

Die Reaktion von Dehydrobenzol mit Styrol untersuchte *W. L. Dilling*. Bei Zusatz von o-Bromfluorbenzol zu einem Gemisch von Mg-Spänen und überschüssigem Styrol in Tetrahydrofuran bei 60 °C, Hydrolyse mit Wasser und Al_2O_3 -Chromatographie entstand mit 87-proz. Ausbeute 9-Phenyl-9,10-dihydrophenanthren (1), $\text{Fp} = 79-80$ °C. Es bildet sich



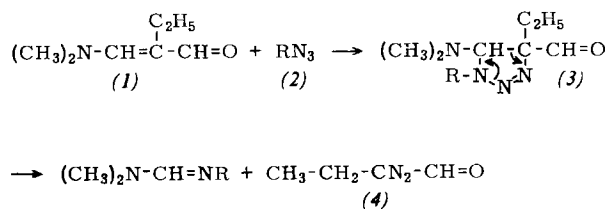
möglicherweise über eine Diels-Alder-Reaktion, Protonabgabe und nucleophile Addition des zweiten Dehydrobenzol-Moleküls. / *Tetrahedron Letters* 1966, 939 / -Ma. [Rd 469]

Synthese und Eigenschaften von Diphenylcyclopropenyldiazomethan (1) untersuchten *E. H. White, G. E. Maier, R. Graeve, U. Zirngibl und E. W. Friend*. (1) wurde ausgehend von 2,3-Diphenylcyclopropenyl-1-carbonsäure (2) in sieben Stufen aufgebaut. Es ist anomal empfindlich gegen protonenhaltige Lösungsmittel wie Wasser oder Methanol und sehr O_2 -empfindlich. Die Halbwertszeit in O_2 -freier verdünnter Lösung beträgt bei 25 °C ca. 30 min. Thermische und photochemische



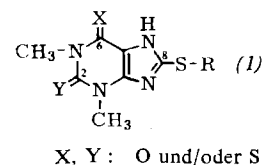
Zersetzung lieferten nicht, wie erhofft, das Diphenyltetrahydroan (3), sondern Diphenylacetylen, Benzoesäure, das Azin von (4), N_2 und Polymere. / *J. Amer. chem. Soc.* 88, 611 (1966) / -Ma. [Rd 470]

α -Diazobutyraldehyd (4), den ersten aliphatischen α -Diazaldehyd, synthetisierten *J. Kučera und Z. Arnold*. Die Synthese gelang durch Reaktion von α -Äthyl- β -dimethylaminoacrolein (1) mit reaktionsfähigen organischen Aziden (2) in einem inerten aprotischen Lösungsmittel. Sie verläuft vermutlich über die instabile Zwischenstufe (3). Der Diazaldehyd (4) ist ein gelbes, im Vakuum bei tiefer Temperatur destillierbares Öl, das einige Tage bei 0 °C ohne nennenswerte Zersetzung haltbar ist ($\lambda_{\text{max}} = 249, 284, 381$ m μ). (4) spaltet bei Einwirkung verdünnter Säuren oder Cu-Spuren



N_2 ab. Die Ausbeuten an Aldehyd hängen von (2) ab. Verwendet wurden Tosylazid, Pikrylazid und Cyanazid. / *Tetrahedron Letters* 1966, 1111 / -Ma. [Rd 471]

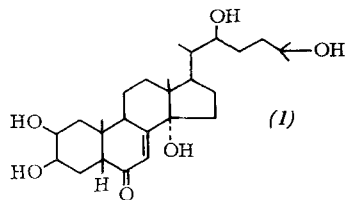
8-Alkylthio-thiotheophylline sind eine neue Gruppe von Hypnotica, wie *A. J. Dietz jr. und R. M. Burgison* fanden. 8-Alkylthio-theophylline (1), in denen der Sauerstoff in 2-, 6- oder 2,6-Stellung durch Schwefel ersetzt ist, wurden durch Kondensation der entsprechenden 8-Mercapto-thiotheophylline mit Alkylhalogeniden oder Alkylsulfat erhalten. Die hypnotische Wirkung dieser Verbindungen ist mit der von Thio-pental oder Pentobarbital vergleichbar, die Verbindungen



X, Y: O und/oder S

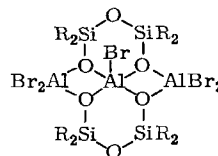
sind jedoch weniger toxisch und haben weniger Nebenwirkungen. / 151. Meeting, Amer. chem. Soc. 1966, I 18 / -De. [Rd 488]

Die Synthese des Ecdysons (1), des Häutungshormons der Insekten, gelang U. Kerb, P. Hocks, R. Wiechert, A. Furlenmeier, A. Fürst, A. Langemann und G. Waldvogel sowie auf einem anderen Wege J. B. Siddall, A. D. Cross und J. H. Fried, die ihre Ergebnisse nur drei Tage später zur Veröffentlichung einreichten. Die erste Synthese geht von 3,3-Äthylen-dioxy- Δ^5 -bis-norcholensäure-methylester aus, der in vielen



teilweise stereospezifisch gelenkten Stufen in (1) übergeführt wurde. Siddall, Cross und Fried erhielten das Ecdyson aus 14 α -Hydroxy-2 β , 3 β -isopropylidendioxy-6-oxo-22, 23-bis-nor-5 β -chol-7-ensäure-methylester in einer ebenfalls vielstufigen Synthese. / Tetrahedron Letters 1966, 1387 und J. Amer. chem. Soc. 88, 862 (1966) / -Kr. [Rd 481]

Verbindungen des Aluminiums mit der Koordinationszahl fünf untersuchte M. Bonamico. Ercolani et al. erhielten aus Trimethylsiloxyaluminiumdichlorid und Octamethylcyclotetrasiloxan eine kristalline, stabile Aluminium-Siloxan-Verbindung der empirischen Formel $C_8H_{24}Al_3Cl_5O_6Si_4$ (1), die bei 155 °C im Vakuum sublimiert, sowie ein Polymer $[(CH_3)_2SiOAlClO]_n$. Das Brom-Analoge von (1) [(2)] ist monoklin (Raumgruppe $P2_1/n$) und farblos. Eins der drei Al-Atome hat die Koordinationszahl fünf; es ist von 4 O-



(2) (nicht maßstäblich) R: CH₃

Atomen und 1 Br-Atom umgeben, die beiden andern Al-Atome liegen tetrakoordiniert vor (2 O, 2 Br). Die Röntgenstrukturanalyse ergab $a = 11,22$, $b = 13,48$, $c = 18,76$ Å; $\beta = 93^\circ 52'$. Wahrscheinlich ist $Z = 4$. / Chem. Commun. 1966, 135 / -Kr. [Rd 503]

LITERATUR

Metallkundliche Analyse. Von W. Koch. Verlag Stahleisen GmbH., Düsseldorf. — Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. 1965. 1. Aufl., 497 S., 394 Abb., 80 Tab., Ganzleinen DM 135.—.

Die Aufgabe der metallkundlichen Analyse ist es, durch chemisch-analytische Untersuchungen den Gefügebau heterogener Legierungen aufzuklären. Ein neues Buch über dieses Gebiet aus der Feder Kochs ist besonders zu begrüßen, ist doch sein Name mit den Fortschritten der metallkundlichen Analyse aufs engste verbunden. Die Fortschritte sollen jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, daß, wie der Verfasser betont, die metallkundliche Analyse auch heute noch in den Anfängen steckt.

Den Hauptabschnitten des Buches, die sich mit der Isolierung, der Anreicherung und Trennung sowie der Bestimmung der isolierten Gefügebestandteile befassen, ist ein ausführliches Kapitel über die elektrochemischen Grundlagen bei der elektrolytischen Zerlegung von Eisenlegierungen vorangestellt, das der dominierenden Bedeutung dieser Methode Rechnung trägt. Bei sämtlichen behandelten Arbeitsverfahren, sei es die Röntgen-Strukturanalyse, die Isolierung nach einem Lackabdruckverfahren, die emissionsspektrochemische Analyse oder die chemische Trennung eines aus mehreren Phasen bestehenden Isolates, werden die wesentlichen Grundlagen der Verfahren kurz, aber klar aufgezeigt, wird die Eignung für die vorliegende Aufgabe kritisch beleuchtet und erleichtern ausführliche Arbeitsvorschriften die Durchführung. Der modernen Methode der röntgenspektrochemischen Mikroanalyse mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde ist leider nur ein kurzes Kapitel gewidmet, doch sind die wenigen Beispiele so ausgewählt, daß der Leser die Bedeutung einer Mikrosonde für seine speziellen Arbeiten beurteilen kann. Im Kapitel „Charakteristische Eigenschaften der isolierten Gefügebestandteile“ und in den „Eigenschaftstabellen“ sind auf fast 200 Seiten die wichtigsten Ausscheidungen und Einschlüsse in Eisenlegierungen und in einigen Nichteisenlegierungen besprochen. Die meisten von ihnen werden durch Zustandsschaubilder interpretiert. Die Eigenschaftstabellen enthalten neben einigen physikalischen Daten umfangreiche kristallographische Angaben und Debye-Scherrer-Diagramme in Originalgröße, die in vielen Fällen die Indizierung eigener Diagramme durch einfaches Anlegen ermöglichen.

Schließlich sei erwähnt, daß es dem Verfasser gelungen ist, die Vermittlung eines umfassenden Wissens mit einer guten Lesbarkeit des Buches zu vereinen. H. de Laffolie [NB 475]

Steroid Spektrenatlas (in deutscher u. englischer Sprache). Von W. Neudert u. H. Röpke. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1965. 1. Aufl., VIII, 471 S., 36 Abb., 1111 Spektrenbilder, Ganzl. DM 144.—.

Der vorliegende Atlas charakterisiert 900 Steroide durch ihre IR- und UV-Spektren, Schmelzpunkte und spezifischen Drehungen. Von 95 Substanzen werden zusätzlich NMR-Spektren abgebildet und von einigen Verbindungen auch die Dipolmomente angegeben. Diese und weitere physikalische Methoden zur Charakterisierung von Steroiden werden beschrieben und detaillierte Hinweise für die Anfertigung einer Steroid-Sichtlochkartei gegeben. Der gesamte Textteil und alle Erläuterungen sind deutsch und englisch gehalten.

Es fällt auf, daß das Material im wesentlichen aus Steroidhormonen, pharmazeutischen Steroidpräparaten und Vorstufen zu deren Synthese besteht. Vergeblich sucht man ein Beispiel für Steroidalkaloide, Cardenolide oder Bufadienolide, und es wird auch keine natürliche Gallensäure angeführt. Auch die Auswahl der chromophoren Systeme ist nicht so vollständig wie man es von einem anspruchsvollen Buch dieser Art erwarten möchte (es fehlen z. B. 15-Ketone, 9(11)-En-12-ketone). Dafür findet man für die beschriebenen Typen (170 im IR- und 101 im UV-Teil) reichhaltige Angaben über Bandenzuordnungen und vor allem auch über die geringen, aber signifikanten Verschiebungen durch zusätzliche Substituenten. Gerade diese Angaben sind von besonderem Wert bei Strukturaufklärungen. Bei den UV-Spektren wird neben ϵ in jedem Falle noch die Halbwertsbreite angegeben. Dies ist besonders bei schmalen Banden sehr wichtig. Leider vermißt man aber den Hinweis, daß sowohl ϵ als auch die Halbwertsbreite abhängig von der Spaltbreite sind, ihr Produkt dagegen kaum.

Die NMR-Spektren wurden mit einem 40-MHz-Gerät aufgenommen und zeigen dementsprechend nicht die Güte, die man seit den letzten Jahren gewöhnt ist. In der zugehörigen Tabelle sind daher auch nur chemische Verschiebungen, kaum dagegen Spin-Spin-Aufspaltungen näher beschrieben. Reich an Tabellen und praktischen Hinweisen ist dagegen der sehr wertvolle Teil über Dipolmomente von Steroiden. Bei Anwesenheit mehrerer polarer Gruppen wird das gefundene Dipolmoment jeweils mit dem berechneten verglichen und daraus eine Aussage über die Konformation versucht. Bei konjugierten 3-Ketonen wurde dabei allerdings nur die Twistform und eine der beiden möglichen Halbsessel-Formen des Ringes A diskutiert. Eine Zusammenfassung