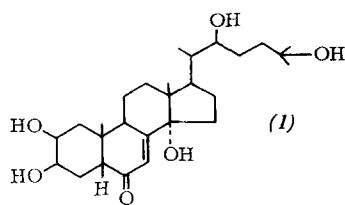


Die Synthese des Ecdysons (1), des Häutungshormons der Insekten, gelang *U. Kerb, P. Hocks, R. Wiechert, A. Furlenmeier, A. Fürst, A. Langemann und G. Waldvogel* sowie auf einem anderen Wege *J. B. Siddall, A. D. Cross und J. H. Fried*, die ihre Ergebnisse nur drei Tage später zur Veröffentlichung einreichten.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

LITERATUR

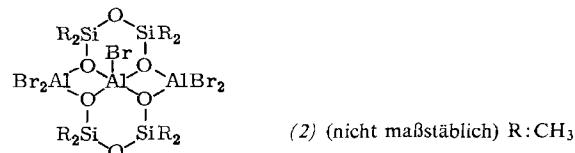
Metallkundliche Analyse. Von *W. Koch*. Verlag Stahleisen GmbH., Düsseldorf. — Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. 1965. 1. Aufl., 497 S., 394 Abb., 80 Tab., Ganzleinen DM 135.—.

Die Aufgabe der metallkundlichen Analyse ist es, durch chemisch-analytische Untersuchungen den Gefügeaufbau 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 emissionspektrochemische 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 „Eigenschaftstafeln“ sind auf fast 200 Seiten die wichtigsten Ausscheidungen und Einschlüsse in Eisenlegierungen und in einigen Nichteisenlegierungen besprochen. Die meisten von ihnen werden durch Zustandschaubilder interpretiert. Die Eigenschaftstafeln 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]

Verbindungen des Aluminiums mit der Koordinationszahl fünf untersuchte *M. Bonamico, Ercolani et al.* erhielten aus Trimethylsiloxyaluminiumchlorid 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 [(CH₃)₂SiOAlClO]_n. Das Brom-Analoge von (1) [(2)] ist monoklin (Raumgruppe P2₁/n) und farblos. Eins der drei Al-Atome hat die Koordinationszahl fünf; es ist von 4 O-



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]

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. Vergeßlich 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

dieser Art stellt ein Novum auf dem Steroidgebiet dar und wird manchen zur Ausführung von Dipolmomentmessungen anregen.

Zu jedem Kapitel wird eine theoretische Einführung in die Methodik gegeben. Diese Einführung läßt jedoch des öfteren zu wünschen übrig. So wird mehrmals Konfiguration mit Konformation verwechselt, und in der sonst sehr übersichtlichen Zuordnungstafel für IR-Banden werden die Chromophore nur mit den Ordnungsziffern bezeichnet. Im UV-Teil wird erwähnt, daß polare Lösungsmittel meist eine bathochrome Verschiebung der Banden bewirken, ohne darauf hinzuweisen, daß für die $n \rightarrow \pi^*$ -Banden gerade das Gegenteil gilt. Erstaunlicherweise werden die Woodwardschen Regeln für Diene und ungesättigte Ketone nur in einem kurzen Satz flüchtig erwähnt und dann noch fälschlicherweise auf die langwelligste UV-Bande bezogen, obwohl sie bei Enonen nur für die kurzwelligen K-Banden gelten. Im NMR-Teil, der ursprünglich englisch geschrieben worden ist, finden sich mehrere inkorrekte Übersetzungen („integrale“ Werte an Stelle von ganzzahlig, Feldkonstanz von 10^{-8} Gauss anstatt Homogenität von 1:10⁸ usw.), und es wird z.B. behauptet, daß eine Ketogruppe die Lage der benachbarten CH₂-Gruppe außer bei 11-Ketonen nicht beeinflußt. Der angegebene Bereich für das 12-Methylen-Signal der letzteren gilt im übrigen nicht allgemein, sondern nur für Verbindungen mit einer sauerstoffreichen Seitenkette. Weitbereichskopplungen werden für σ -Bindungen verneint, Hinweise auf die Regel von Shoolery oder die Karplus-Gleichung vermißt man ebenso wie solche auf die Zürcherschen Tabellen über die Lage der Methylsignale oder die Typen der Spin-Spin-Aufspaltungen.

Der Zusammenhang zwischen spezifischer Drehung und Konfiguration wird als zu komplex angesehen; basierend auf Arbeiten von Klyne und Barton (nicht, wie angegeben, Djerassi) konnten aber viele Konfigurationen mit Hilfe der Methode der molekularen Drehungsdifferenzen (die ebenso wie der Begriff der Molrotation nicht erwähnt wird) bestimmt werden.

Als ungewöhnlich wurde empfunden, daß praktisch keinerlei Literatur zitiert wird, weder zusammenfassende Artikel oder Handbücher noch Originalarbeiten. Es wird dem Benutzer des Atlas daher sehr erschwert, Vergleiche mit Daten aus anderen Laboratorien anzustellen.

Hätten diese und einige andere Unstimmigkeiten vermieden werden können, so wäre dieser Atlas auch gleichzeitig eine sehr gute Einführung in die Methoden der „instrumentellen Analyse“ gewesen. Diese Kritik am Textteil soll aber nicht den großen Wert des in den Tabellen und Abbildungen mit großer Sorgfalt zusammengetragenen umfangreichen Tat-sachenmaterials und der daraus abgeleiteten Regeln für den Steroidchemiker schmälern. Die Ausstattung des Buches und die Wiedergabe der Abbildungen sind ausgezeichnet, wie es bei diesem Preis, der einer weiten Verbreitung leider sehr hinderlich sein dürfte, aber nicht anders zu erwarten war.

G. Snatzke [NB 453]

Analytical Chemistry of Ruthenium. Von T. D. Avtokratova. Reihe: „Analytical Chemistry of Elements“. Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau 1962. Englische Übersetzung: Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1963. 224 S., 36 Abb., 54 Tab. und 13 Analysenschemata. ca. DM 58.—.

Das vorliegende Buch ist als erstes aus einer neuen russischen Monographienreihe übersetzt worden. In einem einleitenden Kapitel wird über Vorkommen, Eigenschaften und Anwendung des Metalls und seiner Verbindungen berichtet. (Bei der Anwendung fehlen die Schreibfederspitzen.) Kapitel 2 behandelt auf 20 Seiten den qualitativen Nachweis. Hier freut sich der Fachmann besonders über die Tabelle der Farbreaktionen organischer Reagentien mit Angabe der Nachweisgrenzen sowie die Tabelle der Mikronachweisreaktionen, wobei auch die Reaktionen der anderen fünf Platinmetalle aufgeführt sind. In Kapitel 3 werden die Bestim-

mungsmethoden des Rutheniums, geordnet nach Gravimetrie, Maßanalyse, Potentiometrie und Spektralphotometrie beschrieben. Elektrochemische Methoden einschließlich Polarographie, UV- und Röntgenspektralanalyse sowie radiochemische Methoden vervollständigen diesen reichhaltigen Abschnitt.

Kapitel 4 enthält die Trennungsmethoden; hier wurde den Destillationsmethoden des Tetroxids besonders breiter Raum gegönnt. Im 5. Kapitel wird über die Rutheniumbestimmung in Rohstoffen, Konzentraten, im Osmiridium, in Schlamm, Schläcken usw. berichtet. 13 Trennungsschemata ergänzen den Text. Ein Anhang behandelt Rutheniumfluoride und die Darstellung einiger Rutheniumverbindungen.

Das Literaturverzeichnis von 784 Nummern scheint lückenlos alle einschlägigen Arbeiten bis 1960 zu erfassen. Die Auswertung könnte in einigen Fällen kritischer sein. Außer den Analysenmethoden sind in diesem Werk viele nicht analytische Informationen über die Chemie des Rutheniums untergebracht. Ein etwas knappes Register erschwert den Zugang zu der Stofffülle. Die Interessenten der Platinchemie und Kernchemie werden diese Monographie erfreut begrüßen.

H.-L. Grube [NB 476a]

Analytical Chemistry of Molybdenum. Von A. I. Busev. Reihe: „Analytical Chemistry of Elements“. Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau 1962. Englische Übersetzung: Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1964. 1. Aufl., VI, 247 S., 5 Tab., mehrere Abb., ca. DM 58.—.

Dieses Buch entstand als Teil des Vorhabens des Institutes für Geochemie und Analytische Chemie der Akademie der Wissenschaften in Moskau, eine etwa 50-bändige Serie unter dem Titel „Analytische Chemie der Elemente“ herauszugeben. Diese Arbeiten folgen einem allen Bänden gemeinsamen Aufbau im Hinblick auf Inhalt und Art der Darstellung.

Die Monographie wird eingeleitet von einer Besprechung der Eigenschaften des Molybdäns und seiner Verbindungen, gefolgt von einer Beschreibung der chemischen Reaktionen, welche für die Analyse des Metalles von Bedeutung sind. Physikalische, physikochemische und chemische Analysenmethoden und ihre Anwendung auf die Bestimmung des Molybdäns in Erzen, Halbfabrikaten und Endprodukten (Metall, Oxide, Salze, Verbindungen) werden ausführlich behandelt.

Die Darstellung wird dadurch wertvoll, daß sie besonders auf die Bedeutung der einzelnen Verfahren für die Praxis hinweist und sich damit über kritiklose Sammelwerke hinaushebt. Der Analytiker wird dem Buch viele wertvolle Hinweise entnehmen können.

H. Braun [NB 476b]

Chemische Veränderungen von Stoffen durch energiereiche Strahlung. Von E. Rexer und L. Wuckel. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1965. 1. Auflage, 275 S., 74 Abb., 78 Tab., geb. ca. DM 32.—.

Das vorliegende Werk über Strahlenchemie zeigt die übliche Schwäche der meisten seiner Vorgänger, indem es zwar eine Fülle von Material über das Verhalten von Stoffen unter dem Einfluß ionisierender Strahlung referiert, die Frage nach dem Warum jedoch in der Regel offen läßt. Daran ändern auch nichts die vielen Reaktionsfolgen, deren Zwangsläufigkeit sich dem Leser schon deshalb nicht erschließt, weil Einzelheiten über Experimente und Untersuchungsmethoden fehlen. Behandelt wurden Gase, Wasser und wäßrige Lösungen, organische Verbindungen und Polymere.

Recht unglücklich präsentiert sich die Einleitung über die Grundlagen der Strahlenchemie. Kinetik, Massenspektrometrie, Elektronenspinresonanz, angeregte Moleküle und dgl. werden allenfalls beiläufig erwähnt. Dieser Teil enthält bei einer oft verschwommenen Ausdrucksweise erhebliche Mängel und Irrtümer, z. B.: 1 Curie wird als die Aktivität von 1 g Ra im Gleichgewicht mit seinen Zerfallsprodukten angesehen (S. 33), die Leistung einer Kobaltquelle ist falsch