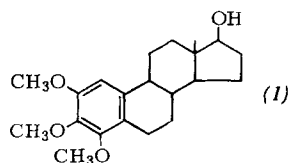


**Einen Radikal-Paar-Mechanismus bei der Wittig-Umlagerung anionisierter Äther mit einem tertiären C-Atom nehmen** P. T. Lansbury, V. A. Pattison, J. D. Sidler und J. B. Bieber an. Die Einwirkung von Methyl-lithium in Äther/Tetrahydrofuran (1:1) auf Benzyl-tert.-butyl-äther führte in 2 Tagen zu 2,2-Dimethyl-1-phenyl-1-propanol (Phenyl-tert.-butyl-carbinol) in 51-proz. Ausbeute. Benzyl-1-norbornyl- oder Benzyl-1-apocamphyläther lagern sich unter diesen Bedingungen nicht um. Aus stereochemischen Untersuchungen ist bekannt, daß die Wanderung aliphatischer Liganden vom Sauerstoff nach dem benachbarten carbanionischen Zentrum am Benzyl-Kohlenstoff, das durch Einwirkung des Metallierungsmittels entstanden ist, unter Fragmentierung und Rekombination verläuft. Aus den neuen Ergebnissen muß geschlossen werden, daß die Fragmente bei Liganden mit tertiären C-Atomen Radikale sind. Würde die Fragmentierung zunächst zu einem Benzaldehyd/Alkyl-lithium-Paar führen, so müßten die bicyclischen Liganden rascher wandern als tert.-Butyl, da sich 1-Norbornyl-lithium im Jod/Lithium-Austausch als stabiler erweist als tert.-Butyl-lithium. Hingegen ist bekannt, daß der Radikalzustand am Brückenkopf-Atom des Bicycloheptans weniger stabil ist als am tertiären C-Atom acyclischer Systeme (Ringspannung). / J. Amer. chem. Soc. 88, 78 (1966) / -Eb. [Rd 501]

**Polyalkoxy-östrane, eine neue Gruppe analgetischer Verbindungen**, haben L. R. Axelrod, P. N. Rao und D. H. Baeder synthetisiert. Als besonders wirksam erwies sich 2,3,4-Trimethoxy-östra-1,3,5(10)-trien-17 $\beta$ -ol (1), das aus 17 $\beta$ -Acetoxy-2-methoxy-östra-1,3,5(10)-trien-3-(2'-benzoyl-4'-nitrophenyl)-äther erhalten wurde. (1) existiert in zwei dimorphen Formen. Die



LD<sub>50</sub> beträgt 175  $\pm$  28,6 mg/kg Maus intravenös und > 500 mg/kg Maus oral. (1) zeigt intravenös die 40- bzw. 160-fache analgetische Wirkung von Morphinsulfat bzw. Meperidin. Östrogene Wirkungen wurden nicht festgestellt; nach chronischer Verabreichung zeigten sich in Tierversuchen keine Nebenwirkungen. / J. Amer. chem. Soc. 88, 856 (1966) / -De. [Rd 487]

**Die Assoziation von Kaliumbromid in der Dampfphase** untersuchten K. Hagemark, M. Blander und E. B. Luchsinger durch Dampfdruckmessungen mit einem Flüssiggold-Isoteniskop. Wenn man die kleine Menge des Trimeren (< 5%) vernachlässigt, gibt die Auswertung nach der Methode der kleinsten Quadrate zwischen 1175 und 1450 °K sowie 2,3 $\cdot$ 10<sup>-4</sup> und 7,8 $\cdot$ 10<sup>-4</sup> Mol/l für die Dimerisationskonstante K<sub>2</sub> (in l/Mol) und für den Dampfdruck p (in Torr):

$$\log K_2 = -3,407 + 8378/T$$

$$\log p = 22,159 - 10824/T - 3,966 \log T$$

Eine Dimensionsanalyse der Verteilungsfunktionen der gasförmigen Salz-moleküle führt u.a. zur Beziehung

$$\ln K_2(Td'/d) + 3 \ln (d'/d) = \ln K'_2(T)$$

zwischen den Dimerisationskonstanten K<sub>2</sub> und K'<sub>2</sub> sowie den internuclearen Abständen d und d' der monomeren gasförmigen Partikeln eines beliebigen Salzes bzw. eines Bezugssalzes. Mit NaJ als Bezugssalz stimmen die berechneten thermochemischen Größen (K<sub>2</sub>,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta U^\circ$ ) ausgezeichnet mit den gemessenen Werten überein. / J. phys. Chem. 70, 276 (1966) / -Da. [Rd 477]

**Die Synthese von Monohalogendiacetylenen** gelang Else Kloster-Jensen. Durch Modifizierung eines im Prinzip von anderen Autoren erfolglos verwendeten Verfahrens (Halogenierung von Lithiumacetyliden) konnte die Autorin Chlor-diacetylen (Fp = 41 °C, Dampfdruck 120 Torr/20 °C) in 35-proz. Ausbeute, Bromdiacetylen (Fp = -18 °C, Dampfdruck 40 Torr/20 °C) in ca. 20-proz. Ausbeute und Joddiacetylen (Fp = -30 °C, Dampfdruck 4 Torr/20 °C) in 59-proz. Ausbeute isolieren. Das Verfahren scheint zur allgemeinen Darstellung von 1-Bromacetylenen (Ausbeuten ca. 55 %) anwendbar zu sein. Chlor- und Bromdiacetylen können im Heliumstrom bei 50 °C bzw. 90 °C gaschromatographisch gereinigt werden; die Verbindungen sind jedoch im allgemeinen sehr labil. Die Jodverbindung detoniert z.B. unter Lichterscheinung, wenn eine kleine Probe mit einem Glasstab gerieben wird. Im Vakuum bei -80 °C sind die Substanzen beständig. Die Halogendiacetylene haben spektroskopisches Interesse; 1-Bromacetylen-Derivate sind wichtige Zwischenstufen bei der Chadot-Chodkiewics-Kupplung. / Tetrahedron 22, 965 (1966) / -Bu. [Rd 507]

## LITERATUR

### High Resolution Spectra of Inorganic and Related Compounds.

Inorganic Spectra with Indices and Binders. Herausgeg. vom Sadler Research Lab., Inc., Philadelphia/Pa. 1965. 1. Aufl., \$ 160.-.

Eine Kartei der Schwingungsspektren „anorganischer“ Verbindungen schließt eine Dokumentationslücke und darf daher das kritische Interesse der auf diesem Gebiet tätigen Chemiker voraussetzen.

Der vorliegende erste Teil der Sammlung, für die wie bei der älteren „organischen“ Serie jährliche Ergänzungs-Bände vorgesehen sind, ist entweder auf einseitig bedruckten Einzelblättern (Format 21,5 $\times$ 28 cm), abgeheftet in zwei soliden Ringbüchern, oder auf 16 mm-Mikrofilm erhältlich. Eine Ausgabe auf Lochkarten, die manche Vorteile brächte, wird dagegen nicht angekündigt.

Die abgebildeten 600 Infrarot-Spektren umfassen sowohl klassische anorganische Verbindungen wie LiF, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>, CdCO<sub>3</sub> oder PbCrO<sub>4</sub> als auch Koordinationsverbindungen wie K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] oder [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>. Auswahl und Anordnung sind dabei offensichtlich nach Eingang und Herkunft der Materialien ge-

troffen. Dies hat zur Folge, daß manche Verbindungsklassen wie Halogene, Borwasserstoffe oder einfache Metall(0)-Komplexe zunächst nicht berücksichtigt wurden, während man andererseits die Borate MBO<sub>3</sub> von Indium, Scandium, Yttrium und Lanthan oder 20 Komplexe mit 2,4-Pentandion als Einzelspektren aufgezeichnet findet. Die Reinheit der Substanzen wird summarisch mit > 98 % beschrieben.

Die schwingungsspektroskopisch charakterisierten Verbindungen sind für die beiden bereits erschienenen Bände gemeinsam in drei vorangestellten Registern alphabetisch, nach Summenformeln und - in Anbetracht der ungeordneten Aufeinanderfolge überflüssigerweise - nach Spektrennummern katalogisiert. Die Herausgabe eines nach funktionellen Gruppen aufgegliederten Verzeichnisses ist geplant.

Die Schwingungsspektren wurden kapillar, in Preßlingen oder/und Nujol/Hostafion-Suspensionen zwischen 4000 und 200 cm<sup>-1</sup> (2,5 bis 50  $\mu$ ) mit einem Gitterspektrographen aufgenommen und sind wellenzahlenlinear abgebildet. Dadurch wird im kurzwelligen Bereich, der bei nicht kristallwasserhaltigen anorganischen Verbindungen allerdings vielfach linienfrei bleibt, eine hohe Genauigkeit erzielt. Wellenzahlen

der Maxima sowie Zuordnungen signifikanter Banden werden nicht aufgeführt.

Neben den Schwingungsspektren (Format 8×25 cm), einem Firmen-Aufdruck (Format 2×13 cm) und der Spektrennummer enthalten die Blätter den Namen, die Zusammensetzung, das Formelgewicht sowie teilweise eine schematische Strukturzeichnung der Substanz, den Herkunftsort der Probe und die Aufnahmetechnik. Physikalische Daten wie Schmelzpunkt, Siedepunkt, Brechungsindex oder Dichte sind unvollständig und nicht immer angeführt; Reinheitskriterien und Literaturzitate fehlen völlig.

Im einzelnen vermitteln die mit verschiedener Schriftgröße, verschiedenem Schrifttyp und teils handschriftlich an verschiedenen Positionen der einzelnen Spektrrenblätter angebrachten Substanzbezeichnungen ein uneinheitliches Bild. Natrium-aluminiumsulfat-Dodecahydrat (Y 173 S) hat – wie andere Alaune (z. B. Y 51 S oder Y 73 S) und wie im Summenformel-Register richtig angegeben – das einfache Formelgewicht. Umgekehrt fehlt im Summenformel-Register für Ammonium-kobaltsulfat-Hexahydrat das auf dem Spektrrenblatt Y 208 S verzeichnete Kristallwasser. Im Nickel-bis-(diacetyl-dioxim) (Y 266 S) erfolgt die Koordination bekanntlich nicht über die Sauerstoff-Atome, sondern über die Stickstoff-Atome. Im Referenten-Exemplar fehlt das Spektrum Y 370 S.

Abschließend sei festgestellt, daß die vorliegende Sammlung zwar die eingangs erwähnte Dokumentationslücke schließt, daß jedoch manche Verbesserungen angebracht wären. Die Brauchbarkeit ließe sich vor allem durch eine Klassifizierung der Spektren, eine umfassendere Substanzauswahl und – angesichts der unbedruckten Rückseiten – durch die vorgeschlagenen Ergänzungen sicherlich erhöhen.

H. Bock [NB 481]

**The Chemistry of the Antibiotics used in Medicine.** Von R. M. Evans. Pergamon Press, Oxford 1965. 1. Aufl., VIII, 226 S., zahlr. Abb., 25 sh.

Das vorliegende Werk im Taschenbuchformat wendet sich nicht an den Spezialisten, sondern will Studenten und Dozenten einen kurzen Überblick über die Chemie der in der Medizin verwendeten Antibiotika geben. Dieser Zweck des Buches wird erreicht, und es füllt damit eine Lücke im Schrifttum. Die Einteilung der Antibiotika erfolgt nach biogenetischen Gesichtspunkten; dadurch wird der heterogene Stoff logisch geordnet. Neben den therapeutisch verwendeten Verbindungen werden in einem Anhang auch einige Antibiotika mit Antitumorwirkung besprochen.

Nach kurzen historischen Bemerkungen und Angaben über die Gewinnung des Antibiotikums wird jeweils dessen Chemie eingehend behandelt. Dabei versteht es der Autor, die wesentlichen Schritte der Strukturaufklärung einer Verbindung herauszuarbeiten; ausführlich werden auch einige Synthesen und Partialsynthesen besprochen. Die klinische Anwendung wird nur stichwortartig erwähnt. Unbefriedigend sind dagegen in den meisten Fällen die Abschnitte über die Biogenese, in denen sich der Autor mit der bloßen Aufzählung einiger Ergebnisse begnügt, die oft ungenau interpretiert werden. Auch ist hier die Literatur nur sehr lückenhaft erfaßt. Ebenso

fehlen bei der Behandlung der Stereochemie der Zucker aus Makrolid-Antibiotika wesentliche Literaturangaben. In einem kurzen Kapitel über die Wirkungsweise der Antibiotika wird der Leser mit einigen wichtigen Ergebnissen und Problemen auf diesem Gebiet vertraut gemacht.

Das mit einem Sachregister ausgestattete Buch ist in Druck und Ausstattung gut; die Zahl der fehlerhaften Formeln ist relativ gering. Da das Schwergewicht dieses Werkes weit auf der Seite der Chemie der Antibiotika liegt, sei dem Leser als sehr gute Ergänzung das Taschenbuch von Zähler über die Biologie der Antibiotika empfohlen.

H. Grisebach [NB 460]

**Dictionary of Organic Compounds.** Vol. 1–5. Bearbeitet u. herausgeg. von Sir I. Heilbron†, A. H. Cook, H. M. Bunbury u. D. H. Hey. Eyre & Spottiswoode Ltd. und E. & F. N. Spon Ltd., London 1965. 4. ergänzte und erweiterte Aufl., 3281 S., 5 Bände und 1 Ergänzungsband £ 100.

Die letzte Auflage des „Heilbron-Bunbury“ erschien 1953 in vier Bänden. Die jetzt herausgegebene Neuaufgabe besteht aus fünf Bänden und dem ersten Ergänzungsband. Weitere Ergänzungsbande sollen alljährlich erscheinen und das Werk auf dem laufenden halten.

In seiner jetzigen Gestalt enthält das Werk über 40000 Einträge, das sind 9000 mehr als in der vorangegangenen Auflage. Außerdem sind 6000 neue Kreuzverweise eingefügt worden.

Neu ist die Aufnahme von Handelsbezeichnungen, besonders für Antibiotika, Arzneimittel und Pflanzenschutzmittel, und es war ein guter Gedanke, auch Literaturhinweise für radioaktiv oder mit Deuterium markierte Verbindungen zu verzeichnen. So findet man etwa beim Toluol fünf deuterierte Derivate, eine tritierte Verbindung und drei Verbindungen mit <sup>14</sup>C.

Bei jeder Verbindung folgen auf das Stichwort andere mögliche Bezeichnungen, die jedoch leider nicht immer auch als Kreuzverweise auftreten. Sodann ist die Strukturformel, häufig mit allen Einzelheiten der Konfiguration, angegeben. Erfreulicherweise sind alle Formeln außerordentlich übersichtlich, doch stört die Verwendung von Punkten statt Bindungsstrichen, besonders wenn es sich um Doppel- oder Dreifachbindungen handelt. Nach der Summenformel und dem Molekulargewicht findet man sehr kurz aber verständlich gehaltene Angaben über die physikalischen Eigenschaften der Substanz und ihrer Derivate. Neuerdings sind hier auch Angaben über die NMR-Spektren einzelner Verbindungen vorhanden, sofern über andere Eigenschaften in der Literatur noch nicht berichtet wurde. Im Anschluß daran folgen charakteristische Derivate der beschriebenen Verbindung, und schließlich wird der Eintrag durch Literaturzitate (Hinweise auf Originalveröffentlichungen) ergänzt.

Das Werk bietet auf knappstem Raum eine so ungewöhnliche Fülle von Informationen, daß man die Leistung der Herausgeber nicht genug bewundern kann. Einer der größten Vorzüge der neuen Auflage dieses Lexikons aber dürfte seine Aktualität sein. Die vorliegenden sechs Bände enthalten die Ergebnisse der chemischen Literatur bis Ende 1964.

H. Grünwald [NB 451]

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 249 75; Fernschreiber 46 18 55 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 fotomechanische, 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 36 35 Fernschreiber 46 55 16 vchwh d; Telegramm-Adresse: Chemie-Verlag Weinheimbergstr. — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg.