

Die Reaktivierung von Apoferredoxin gelang *R. Malkin* und *J. C. Rabinowitz*. In kristallisiertem Ferredoxin aus *Clostridium pasteurianum* wurden die freien Thiolgruppen mit Mersalyl^{1*]} blockiert und damit geschützt, wobei die braune Farbe verschwindet. Das Eisen wurde darauf mit dem schwachen Kationenaustauscher Chelex 100 abgetrennt. Die Regenerierung gelang mit Eisen(II)-Salzen und 2-Mercaptoäthanol. Wurde das Apoferredoxin noch zusätzlich zur Entfernung von Sulfidionen über Sephadex G 25 filtriert, so war die Renaturierung nur in Gegenwart von Na₂S möglich. / Biochem. biophysic. Res. Commun. 23, 822 (1966) / -Hö.

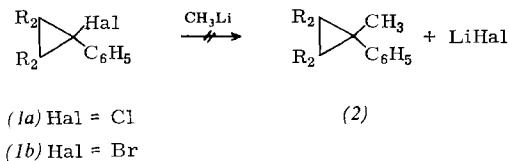
[Rd 582]

Die Stereoselektivität der Addition von Olefinen an Phenylhalogen-carbenoide (C₆H₅—CHal₂M) untersuchten *G. L. Closs* und *J. J. Coyle* sowie *R. A. Moss* und *R. Gerstl*. Sie setzten Benzylidenchlorid oder -bromid mit starken Basen wie K-tert.-Butylat (bei 25 bis 70 °C) oder Methylolithium (bei -40 °C) in Gegenwart von Olefinen um, die weder ein Symmetriezentrum noch eine zur π -Elektronenwolke parallele Spiegelebene hatten. Es entstehen Cyclopropane, in denen das Halogenatom bevorzugt auf der Seite der meisten Methylgruppen steht („anti-Form“ vom Phenyl aus betrachtet; Phenyl- und (in höherem Maße) Halogenreste am Carbenoidkohlenstoff wirken für sich allein *syn*-dirigierend). Das *anti/syn*-Verhältnis hängt nicht von der verwendeten Base ab. Zur Erklärung wird eine Wechselwirkung zwischen den Alkylgruppen des Olefins und den Substituenten am

[*] Mersalyl:
o-HO₂C-CH₂O-C₆H₄-CO-NH-CH₂-CH(OCH₃)-CH₂-HgOH

Olefin	Verhältnis <i>anti/syn</i> (1a)	Verhältnis <i>anti/syn</i> (1b)
2-Methyl-2-butene	1,5	1,28
cis-2-Buten	3,0	1,35
Cyclohexen	2,0	0,33
1-Buten	1,7	

Carbenoid-Kohlenstoff vor der Bildung des Dreirings angenommen. Verwendet man Methylolithium im Überschuss, so bilden sich neben (1a) auch Dreiringverbindungen (2), ferner Styrol und Cumol. Das Verhältnis dieser Produkte hängt



davon ab, ob das Methylolithium aus CH₃Cl, CH₃Br oder CH₃J dargestellt wurde: die Anwesenheit von J⁻ führt zu größeren Ausbeuten an (2). Eine Reaktion von (1a) mit CH₃Li zu (2) konnte ausgeschlossen werden. Diese Befunde lassen sich ohne die Annahme einer Carben-Zwischenstufe erklären. (Bis jetzt kennt man allerdings nur stabile Carbenoide mit Li und nicht mit K.) Eine Stereospezifität wird nicht beobachtet, wenn man Cyclopropan-Derivate wie (2) aus Diazoverbindungen erzeugt. / J. org. Chemistry 31, 2759 (1966); Tetrahedron 22, 2637 (1966) / -Bu. [Rd 619]

LITERATUR

Théories moléculaires de la résonance magnétique nucléaire.

Applications à la chimie structurale. Von *G. Mavel*. Dunod, Paris 1966. 1. Aufl., X, 325 S., 64 Abb., 47 Täb., geh. F. 78.—.

In nur wenigen Jahren hat die hochauflösende magnetische Kernresonanz einen wichtigen Platz neben anderen spektroskopischen Methoden in der Chemie einnehmen können. *G. Mavel* gibt im vorliegenden Buch einen Überblick über diejenigen Arbeiten der letzten Jahre — genauer gesagt seit dem 1959 erschienenem Buch von *Pople, Schneider* und *Bernstein* — die sich mit den theoretischen Aspekten der magnetischen Kernresonanz speziell im Hinblick auf die elektronische Struktur organischer Moleküle befassen. Offensichtliches Ziel des Autors war es, für den Chemiker, der die Kernresonanz als ein Hilfsmittel benutzt, eine Brücke zwischen Theorie und Experiment auf diesem sich immer rascher entwickelndem Gebiet zu schlagen.

Die beiden einleitenden Kapitel (20 S.) über die Deutung der magnetischen Kernresonanz auf Grund der Blochschen Gleichungen und über die Einführung der Parameter der chemischen Verschiebung und Kernspinkopplung sind entsprechend knapp gehalten. Im Abschnitt über die chemische Verschiebung (60 S.) werden zuerst die Grundlagen nach der Störungstheorie und der Variationsmethode eingehend dargestellt und dann die semiempirischen Theorien, nach denen bislang die empirischen Daten interpretiert wurden, behandelt. Ähnlich angelegt ist das Kapitel (34 S.) über die indirekte Spinkopplung. Leider wird hier jedoch die neuere Entwicklung der Theorie nach der Methode der Molekülbahnen (*Pople, Santry, Bothner-By*) nur flüchtig erwähnt. Die Analyse der Kernresonanzspektren (72 S.) wird für die einfacheren Fälle explizit durchgeführt. Für einige kompliziertere Fälle sind Tabellen angegeben, und auch die Momentenmethode und iterative Verfahren werden erwähnt. In diesem Kapitel findet sich auch eine, allerdings leider nur sehr kurze Behandlung der Spektren von orientierten Molekülen, die in letzter Zeit große Beachtung fanden. Abgeschlossen wird das Buch mit Kapiteln über Mehrquantenübergänge (10 S.), über die theoretischen Aspekte der Doppelresonanz (34 S.) und

die Veränderung der Spektren durch chemischen Austausch (8 S.).

Die Darstellung hält sich weitgehend an die Originalliteratur, wodurch die Lektüre der mathematisch anspruchsvolleren Kapitel für den Anfänger oft übermäßig erschwert wird. Im Zeichen der anschwellenden Literaturflut — mehr als 1800 Literaturstellen sind zitiert — wird jedoch der auf dem Kernresonanzgebiet Tätige dieses Buch, das den Zugang zur Originalliteratur wesentlich erleichtert, mit Nutzen zu Rate ziehen.

H. Dreeskamp [NB 524]

Mathematics for Quantum Chemistry.

Von *J. M. Anderson*. W. A. Benjamin, Inc., New York-Amsterdam 1966. 1. Aufl., X, 154 S., mehrere Abb., \$ 6.00.

Ein tieferes Verständnis der den Näherungsmethoden der Quantenchemie zugrundeliegenden Prinzipien der Quantenmechanik setzt ein Vertrautsein mit mathematischen Techniken und Begriffen voraus, das für den nicht auf theoretische Chemie spezialisierten Chemiker im allgemeinen nur schwer zu erwerben ist. *Andersons* „Mathematics for Quantum Chemistry“ ist ein gelungener Versuch, diesen Schwierigkeiten zu begegnen. Diese kurze Einführung in den mathematischen Apparat, der für eine ernsthaftere Beschäftigung mit den Anwendungen der Quantenmechanik auf Probleme der Chemie unerlässlich ist, basiert auf einem Vorlesungskurs, der als Vorstufe für eine Vorlesung über Quantenmechanik gedacht ist. Behandelt werden „orthogonale Funktionen“ einschließlich der Fourier-Reihen und der speziellen Funktionen der Physik (z.B. Kugelfunktionen), „lineare Algebra“ einschließlich linearer Operatoren und deren Matrizendarstellung, sowie in einem Kapitel „Klassische Mechanik“ die Lagrangeschen und Hamiltonschen Gleichungen und knappe Beispiele ihrer Anwendung auf Molekülschwingungen und -rotationen.

Die Darstellung ist sehr frisch und leicht verständlich und wird durch gut ausgewählte Übungsaufgaben ergänzt. Die

gelegentlichen Verweise auf ausführliche Lehrbücher entsprechen durchaus dem Ziel dieses Buches, dem Chemiker den Zugang zur abstrakten Begriffswelt der reinen Mathematik zu erleichtern. Das Buch kann als anregende Einführung jedem sehr empfohlen werden, der sich über einfache Hückel-Rechnungen hinaus mit den Methoden der Quantenchemie beschäftigen will.

M. Klessinger [NB 532]

Dynamics of Chromatography. Teil 1: Principles and Theory.

Von *J. C. Giddings*. Monographienreihe: Chromatographic Science, Bd. I. Marcel Dekker, Inc., New York 1965. 1. Aufl., XII, 323 S., zahlr. Abb., geb. \$11.50.

In den ersten sechs Kapiteln wird schrittweise die allgemeine dynamische Theorie der Chromatographie aufgebaut, soweit es sich speziell um das Verhalten der Zonen handelt, insbesondere um die Veränderungen der Zonenprofile bei der Säulenchromatographie. Das siebente Kapitel – und nur dieses – ist den Problemen der eigentlichen Trennung gewidmet. Nirgends versäumt es der Autor, auf die Zusammenhänge zwischen Theorie und Experiment hinzuweisen.

Die Formelzeichen sind sorgfältig gewählt und übersichtlich am Schluß des Buches zusammengestellt. Als einen Nachteil, der bei einer Neuauflage leicht behoben werden könnte, empfand der Rezensent das Fehlen der Abschnittnummern neben den Seitenzahlen am Kopf jeder Seite. Erfreulich sind die umfangreichen Literaturzitate am Schluß jedes Kapitels, wobei freilich auffällt, daß neuere Arbeiten aus dem deutschen Sprachgebiet so gut wie völlig fehlen.

Das Buch ist wie die anderen bekannten Werke über die Grundlagen der Chromatographie unentbehrlich für alle, die tiefer in dieses so reizvolle Gebiet eindringen wollen und einen neuen Zugang suchen. Dabei zeichnet es sich durch klare Ausdrucksweise und exakte mathematische Formulierungen aus, ohne zu hohe Anforderungen an die mathematischen Kenntnisse des Lesers zu stellen.

Allen chromatographischen Arbeitsweisen liegen so mannigfaltige physikalische Elementarvorgänge zugrunde, daß es fast aussichtslos erscheint, eine Theorie aufzubauen, die einen quantitativen Zugang zu allen praktisch verwertbaren chromatographischen Phänomenen bietet. Ein solcher Versuch kann von sehr unterschiedlichen Modellen ausgehen. Das konventionelle „diskontinuierliche“ Bodenmodell ist nach Ansicht des Autors nicht akzeptabel. Es ist nicht ganz konsequent, wenn er trotzdem den üblichen Begriff der Bodenhöhe für unerlässlich hält, der zur Kennzeichnung des chromatographischen Trennvermögens dient. Diese Inkonsistenz ist nach Meinung des Rezensenten ein Mangel des Werkes, aber wohl auch der einzige. Alles in allem: eine gründliche und interessante Behandlung der allgemeinen Chromatographie; man darf daher darauf gespannt sein, zu welchen Ergebnissen ihre Anwendung auf die Gas-Chromatographie (2. Band) und auf die Flüssig-Chromatographie (3. Band) gelangen wird.

E. Palm [NB 535]

Einführung in die Chromatographie. Von *H. Hrapia*. Wissenschaftliche Taschenbücher, Bd. 30. Akademie-Verlag, Berlin 1965. 1. Aufl., 236 S., 32 Abb., 12 Tab., geh. DM 8.–.

Über die Arten in der Chromatographie, z.B. Papier-, Dünnschicht- und Gaschromatographie, gibt es mehr oder weniger umfangreiche Monographien. Eine deutschsprachige „Einführung in die Chromatographie“ fehlt jedoch bislang, und so schließt das immerhin 236 Seiten umfassende Bändchen der WTB-Serie eine Lücke. Der Verfasser hat einen klaren Stil und versteht es, auch schwierigere Dinge verständlich darzustellen. Die Untergliederung ist fast zu streng, so daß das Gemeinsame all dieser Verfahren vom Anfänger leicht übersehen werden könnte. Eine deutlichere Abtrennung der eigentlichen Arten der Chromatographie von den zahlreichen Arbeitstechniken ist jedoch angezeigt. Nach einer einführenden „Systematik“ werden die Theorien der Chromatographie auf 44 Seiten abgehandelt, wobei der mathematischen Behandlung der Theorie der Böden mehr Raum gegeben wird als hier vonnöten ist. Gut gelungen ist der Abschnitt „Praxis

der Säulenchromatographie“ (45 S.). Nach dem Umfang folgt dann die Gaschromatographie mit 37 Seiten. Hier fällt auf, daß sogar Einzelheiten zum Selbstbau von Detektoren zu finden sind. Der Papierchromatographie werden 23 Seiten, der Dünnschichtchromatographie 13 Seiten eingeräumt. Mit 7 Seiten kommt auch die Elektrophorese etwas zu kurz. Die Hinweise auf Firmen beziehen sich vorzugsweise auf Hersteller Mitteldeutschlands. Man möchte sich für eine 2. Auflage wünschen, daß auch in dieser Hinsicht ein mehr internationaler Charakter angestrebt wird.

Alles in allem dürfte der Zweck des Taschenbuchs, den Anfänger in die verschiedenartigen und vielseitigen Möglichkeiten der Chromatographie einzuführen, voll erreicht werden; es vermittelt ihm einen guten Überblick. Man kann nur hoffen, daß es mit dazu beiträgt, daß nicht nur eine dieser Methoden angewandt wird, sondern daß sie auch sinnvoll kombiniert werden.

E. Stahl [NB 533]

Advances in Chromatography. Band 1. Herausgeg. von *J. C. Giddings* und *R. A. Keller*. Verlag Marcel Dekker, Inc., New York 1965. 1. Aufl., XIV, 392 S., zahlreiche Abb., geb. \$14.50.

Die moderne Analytik bedient sich in großem Umfang physikalischer Methoden. Die ihnen zugrunde liegenden physikalischen Effekte sind so mannigfaltig, daß ein starkes Interesse an Lehrbüchern, Monographien oder zusammenfassenden Artikeln besteht. Insbesondere von Lehrbüchern wird aber das Informationsbedürfnis des Lesers nur teilweise befriedigt. Es werden im allgemeinen zwar die theoretischen Grundlagen der Methode und auch das Prinzip der verwendeten Apparaturen behandelt, zu kurz kommen aber Anwendungen auf die verschiedensten Substanzklassen der Chemie sowie die Behandlung spezieller Techniken. Schließlich sind die meisten Lehrbücher zu den Zeiten, in denen sie gelesen werden, gemessen am derzeitigen Entwicklungsstand veraltet und geben wegen ihres begrenzten Umfangs dem Leser gerade auf die Fragen keine Antwort, die für ihn wichtig sind.

Die „Advances in Chromatography“, in deren erstem Band vier Abhandlungen über Flüssigkeitschromatographie und sechs Abhandlungen über Gaschromatographie zusammengefaßt sind, zeigen die genannten Nachteile nicht in gleichem Maße wie die klassischen Lehrbücher. Spezialisten wurden aufgefordert, über eng begrenzte Teilgebiete zu schreiben, wobei es erwünscht war, daß die Autoren ein unter Umständen auch subjektives Bild des augenblicklichen Entwicklungsstandes geben sollten. Dementsprechend sind fast alle Kapitel des ersten Bandes interessant und anregend. Der Gehalt an neuen, praktisch verwertbaren Informationen ist hoch. Der theoretische und anwendungstechnisch-praktische Aspekt der behandelten Technik wird von den Autoren gut herausgearbeitet. So kann sich der Leser der „Advances“ das gründliche und vollständige Studium der Originalliteratur sparen und wird doch über den neuesten Stand und die Entwicklungsrichtung der behandelten Methoden informiert sein. Es ist kaum störend, daß die einzelnen Artikel nur wenig Beziehung zueinander haben. Allerdings wird der Leser der gaschromatographischen Kapitel im allgemeinen den flüssigkeitschromatographischen nicht auch das gleiche Interesse entgegenbringen und umgekehrt. Die Herausgeber darf man zu ihrem Vorhaben, die Autoren zu den Artikeln des ersten Bandes beglückwünschen und für die folgenden Bände die Hoffnung haben, daß auch sie den Absichten der Herausgeber gerecht werden können.

G. Schomburg [NB 528]

Zahlentafeln zur Elementaranalyse. Von *G. Ege*. Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. 1966. 1. Aufl., XXVIII, 356 S., Kunststoffeinband DM 30.–.

Von den analytisch gefundenen Prozentzahlen einer organischen Verbindung zur Bruttoformel führt eine relativ umfangreiche routinemäßige Rechnung; um sie zu vermeiden, haben vor mehr als zehn Jahren *Hatt* et al. (für stickstofffreie Verbindungen bis C_{50} , Atomgewichtsbasis O = 16) ein Nachschlagewerk herausgegeben, das nun durch die Zahlen-