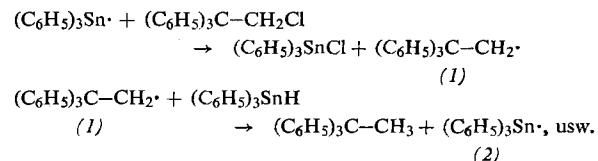


Eine cyclische N_3 -Spezies der Symmetrie D_{3h} wies J. I. Bryant bei der UV-Photolyse von Alkalimetallaziden bei 77 °K nach. Im Infrarotspektrum der bestrahlten Azide (Einkristalle und KBr-Preßlinge), die auch mit definierter Isotopenmarkierung eingesetzt wurden ($K^{14}N_3$, $K^{14}N^{15}N^{14}N$, $K^{14}N^{14}N^{15}N$, $K^{15}N_3$), erscheint bei den Salzen, die nur ein Stickstoffisotop enthalten, eine neue Bande; die beiden verschiedene Isotope enthaltenden Azide zeigen das alte Spektrum und zusätzlich drei neue Banden, wie sie für die Symmetrie C_{2v} (gleichseitiges Dreieck mit zwei ungleichwertigen Ecken) zu erwarten sind. Auch die Frequenzverschiebungen zwischen den Banden der verschiedenen isotopen-markierten Azide entsprechen den für die Dreieckstruktur berechneten Werten. Bei höherer Temperatur wird das IR-Spektrum komplizierter; hier ist die Interpretation noch nicht abgeschlossen. / Specrochim. Acta 22, 1475 (1966) / -Hz. [Rd 628]

Die Isotopenzusammensetzung von Blei in archäologischen Objekten und Bleierzen untersuchten N. Gröger, J. Geiss, M. Grünenfelder und F. G. Houtermans. Sie verglichen die Massenverhältnisse $^{207}Pb/^{206}Pb$ und $^{208}Pb/^{206}Pb$ in zehn römischen Bleirohren und Bleibarren, die auf dem europäischen Festland gefunden wurden (Portugal, Italien, Schweiz, Kärnten), mit dem Isotopengehalt europäischer Bleierze (England, Deutschland, Spanien, Italien, Griechenland, Jugoslawien, Österreich). Die Unterschiede der Isotopenverhältnisse in Proben verschiedener Herkunft erreichen über 2 % bei Fehlern von höchstens 0,3 %. Bei extremer Isotopenverteilung in Objekt und Erz kann man also zu neuen Ergebnissen über Herkunft und Handelswege antiker Bleigegenstände gelangen. In nicht ganz eindeutigen Fällen lässt sich durch zusätzliche Bestimmung von Spurenelementen die Unsicherheit vermindern. / Z. Naturforsch. 21a, 1167 (1966) / -Hz. [Rd 629]

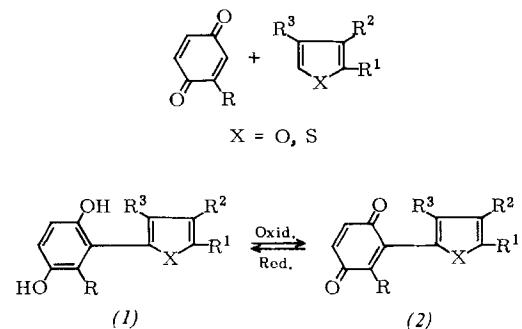
Polyfluorcyclohexene lassen sich in guten Ausbeuten durch Fluorierung von ganz oder teilweise fluorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen mit CoF_3 in der Gasphase herstellen. Unfluorierte Aromaten liefern unter diesen Bedingungen hauptsächlich gesättigte Polyfluorkohlenwasserstoffe. Beispielsweise entstanden bei 80 °C aus Perfluortoluol 82 % Perfluor-(1-methylcyclohexen), 15 % Perfluor-(1-methyl-1,4-cyclohexadien) ($\lambda_{max} = 210 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 288$) und 2 % Perfluor-(1- oder -2-methyl-1,3-cyclohexadien) ($\lambda_{max} = 255 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 4280$) (gaschromatographische Produktanalyse). / J. Riera und R. Stephens, Tetrahedron 22, 2555 (1966) / -Bu. [Rd 621]

Über Bildung und Auffangen des 2,2,2-Triphenyläthyl-Radikals (1) berichtet L. Kaplan. Reduktion von 1-Chlor-2,2,2-triphenyläthan mit Triphenylzinnhydrid liefert 1,1,1-Triphenyläthan (2), wobei folgender Reaktionsverlauf anzunehmen ist:



Die Reaktion wird in Benzol bei ca. 70–130 °C durchgeführt und gibt Ausbeuten an (2) von 27–>90 %. Das Radikal (1) neigt sehr zur Umlagerung, so daß vorher alle Versuche zu seiner Erfassung zu Derivaten des 1,1,2-Triphenyläthyl-Radikals geführt haben. Als Nebenprodukt wird 1,1,2-Triphenyläthan isoliert. / J. Amer. chem. Soc. 88, 4531 (1966) / -Ma. [Rd 609]

Furyl- und Thienylbenzochinone (1), eine Gruppe neuer Farbstoffe, erhielten N. Baumann, S. Fumagalli, G. Weisgerber und C. H. Eugster durch Addition von Furan, Thiophen und deren Alkylhomologen an negativ substituierte Chinone



(z.B. Acetyl-*p*-benzochinon, Methoxycarbonyl-*p*-benzochinon, Cyan-*p*-benzochinon), Alkylbenzochinone und an Benzochinon in säurekatalysierter Reaktion. Die primär gebildeten Hydrochinonderivate (2) sind leicht zu (1) oxidierbar. Die neuen Verbindungen haben im Sichtbaren langwellige, intensive Absorptionsbanden. / Helv. chim. Acta 49, 1794 (1966) / -Ma. [Rd 610]

LITERATUR

Fortschritte der Arzneimittelforschung. Progress in Drug Research. Progrès des recherches pharmaceutiques, Bd. 9. Herausgeg. von E. Jucker. Birkhäuser Verlag, Basel-Stuttgart 1966. 1. Aufl., 414 S., zahlr. Abb. und Tab., Ganzleinen DM 88.–.

Der 9. Band der Reihe^[*] bringt wieder eingehende Referate über wichtige Themen. H. J. Melching und C. Streffer berichten auf 118 S. über Arbeiten „Zur Beeinflussung der Strahlensensibilität von Säugetieren durch chemische Substanzen“. Nach einer kurzen Einleitung über die Biochemie der Strahlenschädigungen werden die einzelnen Gruppen der wirksamen Substanzen kritisch besprochen. Abschließend wird kurz auf ihren Wirkungsmechanismus eingegangen.

Über „Strukturelle Betrachtungen der Psychopharmaka: Versuch einer Korrelation von chemischer Konstitution und klinischer Wirkung“ berichten K. Stach und W. Pöldinger (61 S.).

[*] Vgl. Angew. Chem. 78, 831 (1966).

Es werden kurz die Pharmakologie und Klinik der Psycho-Pharmaka vor allem bei den tricyclischen Diphenylamin- und Diphenylmethanderivaten sowie die Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und Wirkungsspektrum besprochen. Dabei wird auch der Unterschied zwischen ebenen (Typ Chlorpromazin) und winkelig verdrehten Ringsystemen (Typ Imipramin) hervorgehoben. Kurze Abschnitte über Rauwolfia-Alkaloide, Benzochinolizine, Butyrophenon- und Hydrazinderivate beschließen das Referat. – Auf 27 S. berichtet F. Hawking über die „Chemotherapy of Filariasis“. Nach kurzer Beschreibung der für die klinische Forschung bedeutsamen *Filaria*-Arten und der Auswertungsmethoden in vitro und in vivo werden die bisher als wirksam befundenen Chemotherapeutika besprochen: Diäthylcarbamazin, Antimon-, Arsen- und Cyanin-Verbindungen, das Suramin sowie Bis-chinolinium-Verbindungen. – Ein sehr inhaltsreiches Referat über „3,4-Dihydroxyphenylalanine and Related Compounds“ bringen A. R. Patel und A. Burger (56 S.). Auf aus-

führlichen Tabellen werden zunächst die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Zwischenprodukte und die Ausbeuten bei den Synthesen von 3,4-Dopa, seinen Stellungisomeren und einigen Derivaten gebracht. Es folgen Angaben über die Analytik von Dopa sowie über seine Pharmakologie. Schließlich werden die Dopa-Decarboxylasehemmer, vor allem das α -Methyl-dopa, besprochen. Ein kurzer Abschnitt über das 3,4-Dihydroxyphenylserin beschließt das Referat.

Über „The Biliary Excretion and Enterohepatic Circulation of Drugs and Other Organic Compounds“ schreibt auf 54 S. R. L. Smith. Nach Besprechung der bei der Ausscheidung durch die Galle beteiligten Mechanismen werden das Schicksal der Ausscheidungsprodukte im Darm und ihre eventuelle Rolle als Carcinogene diskutiert. Es folgt eine Übersicht über die vorwiegend mit der Galle ausgeschiedenen Stoffklassen und die konstitutionellen Faktoren, die dabei eine Rolle spielen. – Im Referat von K. Wiesner und H. Fink über „Wirkung und Nebenwirkungen von Metronidazol in der Therapie der Trichomoniasis“ wird die gesamte Literatur kritisch ausgewertet. Zur genauen Orientierung des Lesers wird das Zahlenmaterial der Veröffentlichungen vollständig in Tabellen wiedergegeben (24 S.).

Ein vorzügliches Sachregister des vorliegenden Bandes und ein Autoren- und Aufsatzregister für die bisher erschienenen neun Bände erhöhen den Wert des Werkes zur Orientierung auf dem Gebiet der Arzneimittelforschung. Die Ausstattung des Buches ist wieder vorbildlich.

O. Schaumann [NB 557]

Chemistry and Cytochemistry of Nucleic Acids and Nuclear Proteins. Von C. Scholtissek et al. Bd. V/3 von „Protoplasmatologia“. Herausgeg. von M. Alfert et al. Springer-Verlag, Wien-New York 1966. 1. Aufl., IV, 236 S., 67 Abb., geh. DM 81.—; Subskr. DM 65.—.

Das Büchlein enthält vier unabhängige Artikel: C. Scholtissek „The Chemistry and Biological Role of Nucleic Acids“ (47 S.), B. M. Richards „Cytochemistry of Nucleic Acids“ (34 S.), R. und C. Vendrely „Biochemistry of Histones and Protamines“ (76 S.), D. P. Bloch „Cytochemistry of Histones“ (51 S.). Es sind gute Übersichtsartikel mit zahlreichen Literaturzitaten.

Der erste Artikel gibt das Lehrbuchwissen über die Nucleinsäure-Chemie und die Nucleinsäure-Funktionen wieder und geht an einigen Stellen – soweit das auf 47 Seiten möglich ist – darüber hinaus. Die drei anderen Artikel sind spezieller; sie sind für Kollegen gedacht, die sich in diese Gebiete einlesen wollen oder die bestimmte Daten und Literaturzitate suchen.

Man muß sich allerdings fragen, wer nach derartigen Artikeln in einem „Handbuch der Protoplasmaforschung“ suchen wird, das sich ansonsten mit Sphärosomen, Flagellen, Vitaminen, Frostresistenz, usw. usw. befaßt. Damit sei nicht die Qualität irgendeines Artikels, sondern nur die Organisation des klassischen Handbuchwesens in Zweifel gezogen. Immerhin ist das Büchlein einzeln käuflich. In einschlägigen Institutsbibliotheken sollte es nicht fehlen.

H. G. Zachau [NB 576]

Ligand Substitution Processes. Von C. H. Langford und H. B. Gray. Aus der Reihe „Frontiers in Chemistry“. W. A. Benjamin, Inc., New York-Amsterdam 1965. 1. Aufl., VIII, 111 S., zahlr. Abb., geb. \$ 9.35.

Gerade richtig zu einem Zeitpunkt, an dem durch Anwendung neuerer Methoden die Untersuchung von Ligandaustausch-Prozessen vorangetrieben wird, erscheint das vorliegende Büchlein, in dem die „klassischen“ Ergebnisse auf moderner Grundlage interpretiert werden.

In einem einführenden Kapitel wird ein neuartiges Prinzip zur Klassifizierung von Ligandaustausch-Reaktionen vorgestellt, das sowohl den durch die Kinetik feststellbaren Mechanismus als auch die molekularen Vorgänge mit einbezieht. Die Brauchbarkeit dieser Klassifizierung wird in den beiden folgenden Kapiteln am Beispiel der am eingehendsten untersuchten Pt(II)- und Co(III)-Komplexe demonstriert. Neuere Untersuchungen an weiteren Metallen werden eben-

falls kurz gestreift, hingegen bleibt die Untersuchungsmethodik stets unberücksichtigt. Am Schluß jedes Kapitels findet sich jeweils eine Zusammenfassung und die Originalliteratur (bis 1965).

Dem geringen Umfang des Buches entsprechend stellen die Autoren Anforderungen an die Vorbildung des Lesers hinsichtlich Komplexchemie und Reaktionskinetik. Dennoch kann das sehr klar geschriebene und bestens illustrierte Büchlein auch noch zur Einführung in dieses aktuelle Arbeitsgebiet empfohlen werden.

Th. Kruck [NB 569]

Conformational Analysis. Von E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal und G. A. Morrison. John Wiley & Sons, Inc., New York-London 1965. 2. Aufl., XIII, 524 S., zahlr. Abb., geh. sh 113.—.

Die Stereochemie will die Raumordnung der Atome in Molekülen mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften korrelieren. Früher war diesem Unterfangen nur ein begrenzter Erfolg beschieden, da man die allzu kompliziert erscheinende innere Beweglichkeit der Moleküle vernachlässigte. Heute wird angenommen, daß nicht alle Raumordnungen (z. B. Konformationen) von beweglichen Molekülen in Betracht gezogen werden müssen: Viele „reine“ Substanzen bestehen einfach aus einigen wenigen Molekülspartien (meistens Konformeren), die sich wegen ihrer schnellen Umwandlung (vorläufig) nicht trennen lassen.

Die Konformationsanalyse bestimmt die Zusammensetzung dieser „Gemische“ mit Hilfe physikalischer Methoden und ist somit in der Lage, die Raumordnung der Komponentenmoleküle mit ihren physikalischen Eigenschaften (z. B. Energie) in Zusammenhang zu bringen. Die daraus abgeleiteten intramolekularen Spannungen werden nun zur Analyse von spezifisch angeordneten Übergangszuständen gebraucht, so daß sich ein direkter Zusammenhang von Molekülstruktur und chemischen Eigenschaften ergibt.

Das Buch von E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal und G. A. Morrison zeugt für die Fruchtbarkeit und den breiten Anwendungsbereich dieser jungen Disziplin der organischen Chemie.

Da werden theoretische Aspekte der Thermodynamik, der Kinetik, der UV-, IR-, Mikrowellen- und NMR-Spektroskopie, der optischen Rotationsdispersion und der Molekularrefraktion behandelt; man findet Tabellen von Reaktionsgeschwindigkeiten, Spannungsenergien, Gleichgewichten und Rotationsbarrieren. Die durch die unterschiedlichen Interessen der Autoren gewährleistete Vielseitigkeit des Buches soll in den folgenden, willkürlich herausgegriffenen Schlagworten Ausdruck finden: Konformationsenergie, kinetische Bestimmung von Gleichgewichten, Isomerisierung (mit Methoden) von Kohlenwasserstoffen, 2-, 3- und 4-Alkylketoneffekt, gem.-Dimethyleffekt, 1,2-diaxiale Umlagerung, syn-axiale Wechselwirkung, mittlere und große Ringe, Reflexeffekt, Synthese von Cortison aus Cholsäure, Δ^2 -Effekt, anomerer Effekt in Pyranosiden, Deformation des Cyclohexan-Sessels, flexible Form, Entropie in Gleichgewichten, spezifische Reaktionen von Zuckern, Terpenoiden und Steroiden. Auf interessante Weise rationalisieren die Autoren auch eine Anzahl von „Regeln“, so z. B. die v. Auwers-, die Oktanten-, die Brewster- und die Phenylsotriazol-Regel.

Das Buch befaßt sich zu einem sehr großen Teil mit der Chemie des Cyclohexans und seiner Derivate, bei der die Konformationsanalyse ihre ersten Wurzeln faßte und auch heute noch am erfolgreichsten angewendet wird. Der Grund dafür ist die kleine Zahl der Konformeren und die Enge ihrer Energieminima im Fall des sechsgliedrigen Ringes.

Es ist schade, daß die Autoren die Bezeichnung von Partialkonformationen durch „syn-clinal (sc)“, „anti-periplanar (ap)“, usw. nicht konsequent angewendet haben, da sich diese, zusammen mit der (nicht erwähnten) Sequenzregel, zur umfassenden und einfachen Beschreibung jeder Konformation eignet.

Unglücklicherweise illustrieren die vier auf Seite 28–30 angegebenen Reaktionen das Curtin-Hammett-Prinzip nicht in überzeugender Weise. Das erste Beispiel erlaubt eine andere