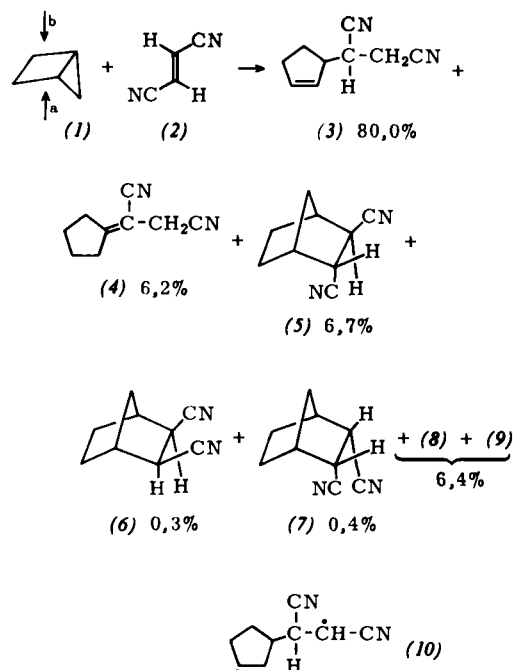


(1 barn = 10^{-24} cm²). S_T steigt mit abnehmender Torsionsfrequenz oder Rotations-Potentialschwelle in definierter Weise. Durch Eichung an den Werten der Halogenide wurden so die bisher unbekannten Rotations-Potentialschwellen von Ammoniumsulfat (3,4 kcal/mol) und -perchlorat (0,4 kcal/mol) bestimmt. Die Behinderung der freien Drehung in der NaCl-Phase nimmt bei den Halogeniden in der Reihenfolge Cl, Br, J ab. / J. chem. Physics 48, 4912 (1968) / -Hz. [Rd 929]

Verschiebungen von Fluoreszenzbanden bei verschiedener Wellenlänge des anregenden Lichtes fand A. N. Fletcher bei folgenden organischen Verbindungen: 2-Aminopurin, Biphenyl-2,2'-diol, 6-Methoxy- und 6-Äthoxychinolin, 3-Aminophthalhydrazid, 6-Methoxychinolin und Chinin. Der Effekt hängt von der Anwesenheit drehbarer auxochromer Gruppen im Molekül und vom Lösungsmittel ab; es kommen Verschiebungen des Emissionsmaximums bis 50 nm vor. Zur Erklärung des Effektes wird angenommen, daß die Moleküle in wenigstens zwei Konformationen vorliegen können, die im Grund- und angeregten Zustand in verschiedenem Ausmaß durch das Lösungsmittel stabilisiert oder destabilisiert werden. Ein Wechsel der Wellenlänge des anregenden Lichtes führt dann zu einer Änderung der Aufteilung der Anregungsenergie auf die beiden Konformeren und damit zu einer Verschiebung der Emission. Zu beachten ist, daß auch das als Fluoreszenzstandard verwendete Chinin den Effekt zeigt! / J. physic. Chem. 72, 2742 (1968) / -Hz. [Rd 930]

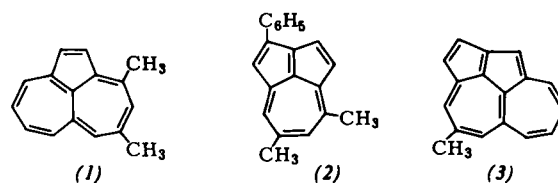
Den Nachweis der Existenz von J₄ in Joddampf erbrachten A. A. Passchier und N. W. Gregory. Aus der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Absorptionsbande bei 265 nm, zu der sowohl J₂ als auch J₄ beitragen, wurden zwischen 150 und 420 °C Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $2 J_2 \rightleftharpoons J_4$ ermittelt und daraus wieder die Bildungsenthalpie $\Delta H_{605}^0 = -2,9 \pm 0,4$ kcal/mol und die Bildungsentropie $\Delta S_{605} = 123 \pm 2$ cal/mol bestimmt. Diese Werte entsprechen den Erwartungen für den Fall, daß nur van-der-Waals-Kräfte zwischen beiden Jodmolekülen wirken. Ein Zahlenbeispiel dafür, wie wenig J₄ gebildet wird: bei 240 °C und 2,5 atm Gesamtdruck liegen 1,4% des Dampfes als J₄ vor. / J. physic. Chem. 72, 2697 (1968) / -Hz. [Rd 931]

Mechanismus und Stereochemie der Addition von Olefinen an Bicyclo[2.1.0]pentan (1) untersuchten P. G. Gassman, K. T. Mansfield und T. J. Murphy. Mit Fumarsäuredinitril (2) erhielten sie die Verbindungen (3)–(7) in den angegebenen relativen Ausbeuten sowie zwei nicht identifizierte Produkte (8) und (9). Mit Maleinsäuredinitril entstanden die gleichen Verbindungen in 88,7, 2,2, 1,2, 2,1, 3,0 bzw. 2,8 [für (8) + (9)]% relativer Ausbeute. Dies läßt sich nur mit der Annahme einer Zwischenstufe erklären, die eine Rotation gestattet. Da (3)–(7) sowie Fumarsäure- und Maleinsäuredinitril unter



den Reaktionsbedingungen stabil sind und eine Zwischenstufe schon früher ausgeschlossen werden konnte, muß das Diradikal (10) das gesuchte Zwischenprodukt sein. Die Frage, ob sich das Olefin von „unten“ (a) oder von „oben“ (b) an den Bicyclus annähert, konnte durch Addition von Maleinsäureanhydrid an [2,3-D₂]-Bicyclo[2.1.0]pentan (1) entschieden werden: das Olefin tritt von „unten“ heran. / J. Amer. chem. Soc. 90, 4746 (1968) / -Kr. [Rd 940]

Die Fluoreszenz perikondensierter nichtalternierender polycyclischer Kohlenwasserstoffe untersuchten R. C. Dhingra und J. A. Poole. (1) und (2) zeigen wie Azulen Fluoreszenz aus dem zweiten angeregten Singulettzustand. Das Absorptionsspektrum von (3) ist noch nicht völlig zugeordnet, der



fluoreszierende Zustand ist aber auch hier mindestens der zweite, vielleicht ein noch höherer Singulettzustand. Normale Fluoreszenz aus dem ersten Singulettzustand konnte in keinem Fall gefunden werden. / J. chem. Physics 48, 4829 (1968) / -Hz. [Rd 934]

LITERATUR

Fortschritte der Arzneimittelforschung. Band 11^[1]. Herausgeg. von E. Jucker. Birkhäuser-Verlag, Basel-Stuttgart 1968. 1. Aufl., 572 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. DM 116.—.

Über „Mescaline and Related Compounds“ referiert A. R. Patel auf 37 Seiten zunächst über das natürliche Vorkommen, die Biogenese, die Synthesen, die physikalischen Konstanten und die analytischen Methoden. Dann werden das Verhalten des Mescalins im Organismus, seine biochemischen und neurophysiologischen Wirkungen im Tierversuch und am Menschen besprochen sowie die Theorien über seine Wirkungsweise diskutiert. Ein kurzer Abschnitt über Mescalinderivate beschließt das Referat (370 Literaturzitate).

[1] Vgl. Angew. Chem. 80, 973 (1968).

An mehr als 300 Strukturformeln und 500 Literaturziten bespricht S. T. Reid „The Photochemistry of Drugs and Related Substances“. Nach einer kurzen theoretischen Einleitung über den Mechanismus der photochemischen Umlagerungen werden diese bei den einzelnen Verbindungsklassen (Alkenen, Dienen, Trienen, Aldehyden, Ketonen, aromatischen und schließlich N-haltigen Verbindungen) besprochen (72 S.). — Ein ausführliches Referat über „Untersuchungen zur Biochemie und Pharmakologie der Thymoleptika“ bringt M. H. Bickel. Mit der Einführung des Imindibenzyl-Derivates Imipramin (Tofranil®) als Prototyp der Thymoleptika im Jahre 1958 begann eine neue erfolgreiche Ära der medikamentösen Behandlung endogener Depressionen. In den nächsten Abschnitten folgt eine eingehende Be-

schreibung der Testmethoden, des Metabolismus, der Beziehungen zwischen Konstitution und Wirkung sowie der Wirkungsweise von Verbindungen dieser Klasse (102 S., 475 Literaturzitate).

Ein sehr ausführliches Referat bringen E. Renk und W. G. Stoll über „Orale Antikoagulantien“. Zuerst werden die Chemie der Cumarine und 1,3-Indandione nach Konstitution und Synthesemethoden sowie die Beziehungen zwischen Konstitution und Wirkung besprochen. Dann folgen Abschnitte über die Physiologie der Blutgerinnung und ihre Hemmung durch körpereigene Substanzen sowie den Einfluß der synthetischen Verbindungen auf diesen Prozeß. Nach Besprechung der allgemeinen Pharmakologie und des Metabolismus der Antikoagulantien schließt das Referat mit einem ausführlichen Abschnitt über ihre therapeutische Anwendung (129 S., 899 Literaturzitate). — Auf 87 Seiten referiert A. Kreuzberger über „Die Amidstruktur in der Arzneistoffforschung“. Nach einer historischen Einleitung werden Synthesen beschrieben und die natürlich vorkommenden Amidine angeführt. Es folgt die Besprechung der therapeutischen Anwendungen als Antidiabetika, Antiprotozoenmittel und antibakterielle Wirkstoffe sowie als Zytostatika, Lokalanästhetika und Virustatika. 400 Strukturformeln erleichtern die Lektüre des inhaltsreichen Referates.

Besonders wertvoll wird der vorliegende Band durch ein General-Sachregister der bisher vorliegenden elf Bände, das auf 115 Seiten rund 14000 Stichworte bringt und so das Gesamtwerk zu einer unschätzbaren Informationsquelle macht. Auch diesmal beschließen ein Autoren- und Aufsatzregister der bisher erschienenen Bände das Buch, dessen Ausstattung wieder vorbildlich ist.

O. Schaumann [NB 753]

Chromatographisches Praktikum. Von G. Hesse. Band 6 der Reihe „Methoden der Analyse in der Chemie“, herausgeg. v. F. Hecht, R. Kaiser, H. Kriegsmann und W. Simon. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. 1968. 1. Aufl. 1967, 244 S., 50 Abb., 28 Tab., Ln. DM 39.—⁽¹⁾.

Das Buch gibt eine Einführung in die wichtigsten chromatographischen Verfahren und beschreibt in zwei Hauptkapiteln Chromatographie aus Lösungen (Säulen-, Dünnschicht- und Papierchromatographie) sowie Chromatographie in der Gasphase. Die genannten Verfahren mit ihren Abwandlungen werden an zahlreichen leicht nachzuarbeitenden Beispielen besprochen. Der Autor wendet sich vorwiegend an Schüler im Chemie- und Biologieunterricht in höheren Klassen des Gymnasiums und an Studenten in den ersten Semestern der Hoch- und Fachschulen. Die zusammenfassende Darstellung chromatographischer Verfahren und die Betonung ihrer Gemeinsamkeiten gefällt ganz besonders. Theoretische Erläuterungen werden nur soweit gegeben wie es zur Ausführung der Beispiele nötig ist. Wer die Versuche nachgearbeitet hat, wird auch in analogen Fällen Trennprobleme ohne Schwierigkeiten lösen können.

Bei dem angesprochenen Leserkreis ist es verständlich, daß auf zahlreiche für die Forschung wichtige Verfahren (z. B. Austauschchromatographie von Aminosäuren oder Nucleotiden, Gegenstromverteilung etc.) nur sehr kurz oder gar nicht hingewiesen wird. Bei dem für die Praxis so wichtigen Zusammenhang von Aktivität des Adsorbens, Polarität der Substanz und Laufmittel wäre neben der eluotropen Reihe (S. 27) ein Hinweis auf die „Mikrozirkulartechnik“ (E. Stahl) wünschenswert gewesen, die es oft erlaubt, auf einer Dünnschichtplatte die geeigneten Bedingungen für eine Säulentrennung zu finden. Die Ninhydrinreaktion (S. 103) ist nicht nur für α -Aminosäuren ein geeignetes Nachweisreagens.

Gemäß dem Untertitel „Eine Anleitung zur kritischen Durchführung chromatographischer Arbeiten“ werden in jedem Kapitel und besonders im Abschnitt über „Stoffveränderun-

gen bei der Chromatographie“ die Fehlermöglichkeiten anschaulich aufgeführt. So gefällt besonders die überzeugende Kritik an den R_f -Werten. Als Einführung in das Gebiet chromatographischer Trennverfahren scheint das Buch dem Rezensenten sehr geeignet.

W. Barz [NB 752]

Atlas of Electron Spin Resonance Spectra. Von B. H. J. Bielski und J. M. Gebicki. Academic Press, Inc., London-New York 1967. 1. Aufl., XIII, 664 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. \$ 27.00.

Eine Sammlung von ESR-Spektren ist ein langgehegter Wunsch der auf diesem Gebiet arbeitenden Forscher. Den Autoren gebührt ein Lob für die mühevolle Arbeit, Spektren aus weit verstreuten Veröffentlichungen gesammelt zu haben. Der Atlas enthält weit über tausend Reproduktionen von ESR-Aufnahmen, die von paramagnetischen Spezies in Lösungen, Gasen, Gläsern und Pulvern (nicht aber in Einkristallen) herrühren. Die Reproduktionen sind sauber ausgeführt und übersichtlich angeordnet. Die meisten Spektren wurden vor Ende 1964 veröffentlicht; nur wenige stammen aus später erschienenen oder unveröffentlichten Arbeiten. Eine gewisse Auswahl schränkt die Vollständigkeit ein, erhöht jedoch die Zuverlässigkeit. Im übrigen fehlt eine kritische Stellungnahme. Außer den ESR-Aufnahmen sind alle Angaben aufgeführt, die der Beschreibung der Spektren dienen, wie die paramagnetische Spezies, ihre Darstellung, Aufnahmebedingungen und Kopplungskonstanten.

Obwohl der Atlas den Erwartungen weitgehend entspricht (seine Nützlichkeit wurde im Laboratorium des Rezensenten mehrmals unter Beweis gestellt), dürfen die Mängel nicht außer acht gelassen werden, welche indessen in dem umfangreichen Werk nicht allzu stark ins Gewicht fallen sollten. Zunächst wäre zu bemerken, daß die Spektren nicht streng genug ausgewählt wurden. Dies gilt insbesondere für die Spektren eines Radikals, die unter ähnlichen Bedingungen aufgenommen wurden und sich nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Solche Spektren hätte man teilweise weglassen können, ebenso wie die meist überflüssigen, schematischen Hyperfeinstrukturen (Strichdiagramme). Unnötig sind auch die Spindichten, die aus den gemessenen Kopplungskonstanten mit einem zum Teil willkürlichen Proportionalitätsfaktor berechnet wurden.

Einem aufmerksamen Leser werden die gelegentlichen Fehler bei der Formulierung der paramagnetischen Spezies und der Bezeichnung der Kopplungskonstanten nicht entgehen. Beispielsweise wurden bei drei Spektren des Allyl-Radikals (S. 29 und 30) drei verschiedene Formeln verwendet: $\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$; $\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$; und $\text{H}_2\text{C}^{\cdot\cdot}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Sie täuschen verschiedene Spezies vor, abgesehen davon, daß in der mesomeren Schreibweise das Pluszeichen durch den üblichen Doppelpfeil (\leftrightarrow) zu ersetzen wäre. — Das Radikal-Kation, dessen Spektrum auf Seite 538 abgebildet ist, wurde aus 1,3,6,8-Tetraazapyren gewonnen, und nicht, wie angegeben, aus dem 4,5,9,10-Tetradeuterio-Derivat. — Für das Radikal-Anion des Pyrens wurde die Kopplungskonstante der beiden äquivalenten Protonen in den Stellungen 2 und 7 auf Seite 533 irrtümlicherweise zweimal angegeben ($a_{\text{H}}^2 = -1.09\text{G}$ und $a_{\text{H}}^7 = 1.05\text{G}$). Der erste Wert ist richtig, abgesehen vom negativen und dazu falschen Vorzeichen, das sich nicht aus dem angegebenen Spektrum bestimmen läßt. — Die Zahlenindices bei den Kopplungskonstanten des *p*-Nitrotoluol-Radikal-Anions (S. 628, oberes Spektrum) sind gegenstandslos, weil in der zugehörigen Formel die Numerierung fehlt. Bezieht man diese Zahlen auf die übliche chemische Numerierung des *p*-Nitrotoluols, so sind sie sogar irreführend.

Abschließend kann man sagen, daß der Atlas ein sehr nützliches und empfehlenswertes Hilfsmittel ist, welches in keinem ESR-Laboratorium fehlen sollte. Die Angaben sind jedoch kritisch zu benutzen, am besten mit gleichzeitigem Konsultieren der Originalliteratur.

F. Gerson [NB 757]

[1] Vgl. Angew. Chem. 79, 911 (1967).