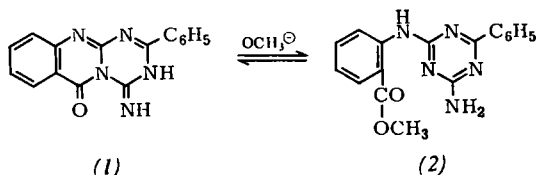


$\text{Fe}(\text{PF}_3)_2\text{Fe}(\text{PF}_3)_3$, $\text{Co}_2(\text{PF}_3)_8$ und $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$. Kokondensation von Cr und Benzol führt mit 60% Ausbeute zu Dibenzolchrom, von Fe und Ni mit Cyclopentadien zu Ferrocen bzw. π -Cyclopentadienyl- π -cyclopentenyl-nickel. Fe und Benzol ergeben ein bei -50°C explodierendes, hochreaktives Produkt, das in Gegenwart von H_2 zu Cyclohexan, von Cyclopentadien zu Ferrocen abreagiert. / Chem. Commun. 1969, 1033 / —HB [Rd 103]

Das Triazino[2,1-*b*]chinazolin-System synthetisierten erstmals J. T. Shaw und J. Ballentine. Die säurekatalysierte Cyclisierung von K-Dicyanbenzamidin mit Anthranilsäuremethylester (Erhitzen in trockenem Methanol in Gegenwart von Pyridin und Benzolsulfonsäure unter Rückfluß) liefert

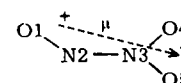


Verbindung (1), ein Derivat des neuen Ringsystems, $\text{Fp} = 342\text{--}343^\circ\text{C}$ (DMF). NaOCH_3 spaltet (1) zum Ester (2), der durch Erhitzen über seinen Festpunkt wieder in (1) übergeht. Von (1) sind mehrere Tautomere möglich. NH- und Phenylgruppe könnten vertauscht sein. / Chem. Commun. 1969, 1040 / —Ma. [Rd 111]

Fluoreszenz und Phosphoreszenz von Blacetyl im Dampfzustand bei kleinen Drucken untersuchten C. S. Parmenter und H. M. Poland, um Aufschluß über die Kinetik des Singulett-Triplett-Übergangs zu erhalten. Die Quantenausbeuten der beiden Emissionen waren bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 4358 Å zwischen 0.1 und 40 Torr unabhängig vom Druck; daraus folgt, daß unter diesen Bedingungen Stöße nicht zum Übergang ins Triplett-System beitragen. Die Phosphoreszenz-Quantenausbeute fiel unterhalb 0.1 Torr ab; es wurde nachgewiesen, daß dies weitgehend oder ausschließlich auf strahlungsloser Desaktivierung von Triplettmolekülen durch Wandstöße beruht. Die nicht durch Fluoreszenz desaktivierten angeregten Singulett-Moleküle gehen mit einer Geschwindigkeitskonstanten von 10^{-8} s^{-1} sämtlich in den Triplett-Zustand über; direkte strahlungslose Desaktivierung des angeregten Singulett zum Grundzustand ist zu vernachlässigen. / J. chem. Physics 51, 1551 (1969) / —Hz. [Rd 105]

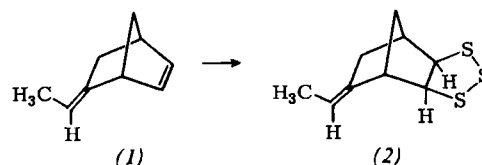
Die Molekülgeometrie von Distickstofftrioxid ermittelten A. H. Brittain, A. P. Cox und R. L. Kuczkowski aus dem Mikrowellenspektrum. Die Hauptschwierigkeit der Messungen lag darin, daß N_2O_3 bei den in der Mikrowellenspektro-

skopie verwendeten Drucken von 10^{-2} bis 10^{-1} Torr noch bei -78°C zu etwa 99.5% in NO und NO_2 dissoziiert ist. Aus den Spektren von zum Teil ^{15}N - und ^{18}O -haltigem N_2O_3 wurden folgende Daten erhalten: $\text{N}_2\text{--N}_3 = 1.864\text{ Å}$;



$\text{N}_2\text{--O}_1 = 1.142\text{ Å}$; $\text{N}_3\text{--O}_4 = 1.202\text{ Å}$; $\text{N}_3\text{--O}_5 = 1.217\text{ Å}$; $\text{O}_1\text{--N}_2\text{--N}_3 = 105.1^\circ$; $\text{O}_4\text{--N}_3\text{--N}_2 = 112.7^\circ$; $\text{O}_5\text{--N}_3\text{--N}_2 = 117.5^\circ$. Das Molekül ist eben, die Frequenz der Torsionsschwingung um $\text{N}_2\text{--N}_3$ beträgt $124 \pm 25\text{ cm}^{-1}$. Das Dipolmoment beträgt 2.12 D und ist um 9.1° gegen die Richtung $\text{N}_2\text{--N}_3$ geneigt; das negative Ende des Dipols liegt bei der Nitrogruppe. / Trans. Faraday Soc. 65, 1963 (1969) / —Hz. [Rd 109]

Eine selektive, stereospezifische Einführung von Schwefel in Olefine wie Norbornen beschreiben T. C. Shields und A. N. Kuriz. Wird Schwefel durch NH_3 oder Anilin in Gegenwart eines Amids wie DMF als Promotor aktiviert und anschließend mit Norbornen, 5-Äthylidennorbornen (1) oder ähn-



lichen Verbindungen auf 110°C erhitzt, so erhält man *exo*-3,4,5-Trithiatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan bzw. das 8-Äthyliden-derivat (2) in 86- bzw. 71-proz. Ausbeute. Als Solvens können bis zu 99-proz. DMSO oder überschüssiges Amid dienen. Die Addition verläuft ausschließlich an der Doppelbindung des Ringes. / J. Amer. chem. Soc. 91, 5415 (1969) / —Ma. [Rd 112]

Über neue Lumineszenzexperimente an Azulen berichtet P. M. Rentzepis. Azulen und seine Derivate nehmen unter allen organischen Verbindungen insofern eine Sonderstellung ein, als sie unter normalen Bedingungen nur aus dem zweiten angeregten Singulettzustand fluoreszieren. Durch Verwendung extrem kurzer Laserimpulse (einige 10^{-12} s) zur Anregung wurde nun auch Emission aus dem ersten angeregten Singulettzustand S_1 (Maximum bei ca. 750 nm) und dem niedrigsten Triplettzustand T_1 (Maximum bei ca. 1100 nm) gefunden. Die Fluoreszenz aus S_1 hat eine Abklingdauer unter 10^{-10} s und eine Quantenausbeute von etwa 10^{-7} . Die Phosphoreszenz aus T_1 war nur bei 77°K mit einer Abklingdauer von 10^{-6} s zu beobachten. / Chem. Physics Letters 3, 717 (1969) / —Hz. [Rd 117]

LITERATUR

Photoluminescence of Solutions. Von C. A. Parker. Elsevier Publishing Co., Amsterdam-London-New York 1968. 1. Aufl., XVI, 544 S., 188 Abb., 53 Tab., geb. Dfl. 85,—.

Anders als bei der Absorptionsspektrophotometrie sind Emissionsmethoden auf dem Gebiet der Molekülspektroskopie längst noch nicht zum Allgemeingut des Analytikers geworden. Diese Tatsache ist offenbar durch den vergleichsweise größeren experimentellen Aufwand (besonders im Hinblick auf quantitative Aussagen) bedingt. Während durch die Verwendung von Lasern die Messung von Raman-Spektren einem breiteren Interessentenkreis zugänglich werden wird, sind die Anwendungsmöglichkeiten der Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Spektroskopie in der Analytik

und zur Molekülstrukturbestimmung noch weitgehend ungenutzt. Diesem Nachteil kann das vorliegende Buch abhelfen.

Das Werk ist in folgende Kapitel gegliedert: 1. Basic Principles and Definitions (68 S.). Es werden die Grundzüge der Fluoreszenz und Phosphoreszenz, Polarisationserscheinungen und Streueffekte beschrieben. 2. Kinetics of Photoluminescence (58 S.). Im wesentlichen werden Abkling- und Lösprozesse sowie die verzögerte Fluoreszenz behandelt. 3. Apparatus and Experimental Methods (174 S.). In diesem Kapitel gibt der Autor eine vorbildliche und ausführliche Darstellung der zur Lumineszenzmessung erforderlichen Meßmethodik. Es werden eingehend sämtliche apparativen Elemente von Lumineszenz-Spektrometern besprochen. Im

methodischen Teil stehen die Verfahren zur Lichtstrommessung, die Korrektur von Lumineszenzspektren und die Messung von Lebensdauer und Quantenausbeute im Vordergrund. 4. Special Topics and Applications (93 S.). Hier sind einige Problemkreise ausgewählt worden, die dem Autor besonders vertraut sind, wie „Intersystem Crossing Efficiency“ protolytische Reaktionen im angeregten Zustand, Excimere und verzögerte Fluoreszenz; Lösungsmittelleffekte und Anwendung von Polarisationsmessungen werden kurz angeschnitten. 5. Application to Analytical Chemistry (105 S.). Die Anwendung von Lumineszenz-Methoden bei der Molekülstrukturbestimmung wird besprochen, ferner die qualitative und quantitative Untersuchung von organischen und anorganischen Verbindungen und Elementen einzeln und im Gemisch. — Ein Literaturverzeichnis sowie ein umfassendes Stichwortregister beschließen das Werk.

Laut Vorwort soll das Buch einen doppelten Zweck erfüllen: einmal dem Studenten die Grundlagen nahebringen, zum anderen dem Fachmann als Nachschlagewerk dienen. Der zweite Punkt erscheint in den Kapiteln 3 bis 5 erfüllt. Bei der Darstellung der methodischen und apparativen Aspekte macht sich die große Erfahrung des Autors nutzbringend bemerkbar. Beispielsweise wird die noch nicht allgemein übliche Korrektur von Emissions- und Anregungsspektren ausführlich beschrieben. Beim Lesen der dargestellten Ergebnisse der Lumineszenzspektroskopie darf man keinen Überblick über den heutigen Stand erwarten, da sich der Autor bewußt auf ihm vertraute Teilgebiete bezieht.

Als Einführung in die Grundlagen ist das Werk nur mit Einschränkung zu empfehlen. Daß der Autor auf quantenmechanische Betrachtungen verzichtet, ist kein prinzipieller Nachteil, weil dafür Spezialwerke existieren. Der Verzicht wird aber teilweise zu weit getrieben, so daß einige Grundlagen wie das Franck-Condon-Prinzip nicht klar dargestellt werden können. Eine Reihe von quantenchemischen Begriffen wie Charge-transfer-Zustand, Knotenebene, Übergangsmoment werden ohne nähere Erläuterungen verwendet. Überdies bleibt in der Systematik der Darstellung grundlegender Zusammenhänge eine Reihe von Wünschen offen. So werden z.B. die Polarisierungseffekte und der Zusammenhang von Lebensdauer und Quantenausbeute sehr pauschal beschrieben. Auch dem Lösungsmittelinfluß sollte in einer Behandlung der „Luminescence of Solutions“ doch wohl ein breiterer Raum gewidmet sein.

Die Vorzüge des Buches liegen unbestreitbar in seinen apparativen und methodischen Abschnitten. Als monographische Darstellung füllt es in dieser Hinsicht eine Lücke; es kann Chemikern, Biologen und anderen an der Anwendung der Lumineszenz-Spektroskopie interessierten Kreisen wärmstens empfohlen werden.

H. Stegemeyer [NB 835]

Clinical Pharmacology. Von M. Shepherd, M. Láder und R. Rodnight. Aus der Reihe „Modern Medicine“. The English University Press, Ltd., London 1968. 1. Aufl., XI, 306 S., geb. 50s.

Ein Psychiater, ein Pharmakologe und ein Biochemiker haben sich zur Aufgabe gemacht, ein Gebiet darzustellen, das in den letzten 15 Jahren die Therapie von psychisch Kranken

und zugleich das äußere Bild der psychiatrischen Krankenhäuser grundlegend gewandelt hat. Die einzelnen Abschnitte des Werkes sind offensichtlich von den drei Autoren gemeinsam verfaßt worden, was der Geschlossenheit des Werkes sehr zugute gekommen ist.

Im ersten Teil werden die Methoden beschrieben, mit denen psychotrope Medikamente im Tierversuch und beim Menschen untersucht werden können, um Rückschlüsse auf ihre klinische Wirksamkeit ziehen zu können. Im folgenden werden dann die einzelnen Medikamente besprochen, wobei Resorption, Verteilung im Organismus, Stoffwechsel, Pharmakologie im eigentlichen Sinne, Einflüsse auf das Verhalten, klinische Wirkungen und Nebenwirkungen diskutiert werden. Nach einer knappen Behandlung der schon lange im Gebrauch befindlichen Sedativa, Schlafmittel und zentralerregenden Mittel und dem im Laufe der letzten Jahre zur Behandlung der Manie häufiger eingesetzten Lithium befällt sich ein umfangreiches Kapitel mit den Tranquillizern, insbesondere den Phenothiazinen, Rauwolfiaalkaloiden und Butyrophenon-Derivaten. Bei den antidepressiv wirkenden Medikamenten werden die theoretisch recht interessanten Monoamin-Oxidase-Hemmer bevorzugt behandelt, während die klinisch wesentlich bedeutenderen tricyclischen Verbindungen vom Imipramintyp kürzer besprochen werden.

Weitere Kapitel befassen sich dann noch mit neuen Entwicklungen auf dem Gebiet der Sedativa und Schlafmittel, der Stimulantien und der Anti-Parkinson-Mittel. Kurz wird auch auf die Chemikalien eingegangen, die einen psychoseähnlichen Zustand hervorrufen, z.B. Lysergsäure-diäthylamid und Mescaline, wobei der Begriff der psychotomimetischen Medikamente erläutert wird. Ein großes Kapitel ist den biochemischen Wirkungen der psychotropen Medikamente gewidmet, wobei auf die Hypothesen auf diesem Gebiet eingegangen wird. Abschließend wird noch diskutiert, in welcher Weise die Forschung sich auf dem Gebiet der Psychopharmakologie in Zukunft zu orientieren hat.

Bemerkenswert ist am vorliegenden Werk, daß sich die Autoren strikt an das gehalten haben, was erwiesen ist; Hypothesen, die auf diesem Gebiet reichlich vorliegen, wurden von ihnen wohl diskutiert, ohne daß sie sich aber auf eine Hypothese festlegten. Nahezu 1300 Literaturzitate eröffnen dem Leser den Zugang zum Gesamtgebiet der Psychopharmakologie, allerdings vorwiegend soweit hierüber in englischer Sprache berichtet wurde.

Der Titel des Werkes könnte zur Annahme verleiten, es handle sich hier um ein klinisches Werk oder es wende sich vorwiegend an Kliniker. Dies ist nicht der Fall. Es enthält den Stoff, den der Kliniker, der mit diesen Medikamenten umgeht, wissen sollte. Das Werk ist aber so klar und allgemein verständlich geschrieben, daß auch der gebildete Laie sich über das Gesamtgebiet der Psychopharmakologie ohne Schwierigkeiten informieren kann. Es mag als Ironie des Schicksals betrachtet werden, daß die Autoren die Strukturformel von Chlorpromazin, d.h. der Verbindung, welche die moderne Psychopharmakologie praktisch ins Leben gerufen hat, bei der ersten Darstellung falsch angeben.

G. Quadbeck [NB 830]

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: 6900 Heidelberg 1, Ziegelhäuser Landstraße 35; Ruf: (06221) 45075; Fernschreiber 461855 kemia d.

© Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1969. 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: Dipl.-Chem. Gerlinde Kruse, Heidelberg. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel. — Verlag Chemie, GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 6940 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher (06201) 3635, Fernschreiber 465516 vchwh d — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg.