

jedoch ohne 14 $\beta$ -OH-Gruppe, werden nicht in Cardenolide umgewandelt.

Hydroxypregnenon spielt in der Biogenese anderer Pflanzensteroiden ebenfalls eine bedeutende Rolle.

So konnte beispielsweise die Bildung von Hellebrigenin, einem herzwirksamen Bufadienolid aus der Christrose, und Conessin, einem Steroidalkaloid, aus radioaktivem Hydroxypregnenon nachgewiesen werden. Diese Vorstufe kann in der Pflanze wie in der tierischen Zelle aus Cholesterin gebildet werden. In der Biogenese von Pflanzensteroiden mit 27 Kohlenstoffatomen spielt das Cholesterin eine große Rolle. Steroidsaponine, wie die Spirostanole, Tigogenin, Diosgenin und Gitogenin, werden aus angebotem radioaktivem Cholesterin aufgebaut. Auch die Alkaloide mit Steroidstruktur, Tomatidin sowie Solanidin entstehen aus Cholesterin.

Bei diesem Einbau werden vergleichsweise gute Ausbeuten beobachtet, so daß man wohl ausschließen kann, daß es sich um einen Nebenweg handelt. Die gute Metabolisierung des Hydroxypregnenons sowie des Cholesterins in pflanzlichem Gewebe und der Aufbau von Phytosterinen aus diesen typischen Zoosterinen zeigten, daß Cholesterin und Hydroxypregnenon in der Biogenese der höheren Pflanzen eine große Rolle spielen.

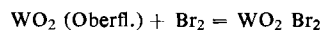
[GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden, am 18. Juni 1970 in Mainz] [VB 245]

[\*] Dr. H. Hulpke  
Farbenfabriken Bayer AG,  
Labor für Meß- und Trennmethode  
56 Wuppertal-Elberfeld

[\*\*] Früher „Pregnenolon“ genannt.

## RUNDSCHAU

Zur Chemie der Halogen-Glühlampe lieferte E. G. Zubler durch eine Untersuchung der Kinetik der Reaktion von Wolfram mit Sauerstoff und Brom einen neuen Beitrag. Er verfolgte den Gewichtsverlust einer Wolframprobe in einem Durchfluß-Reaktionsraum mit  $10^{-4}$ – $10^{-2}$  Torr  $O_2$  und 0.3 bis 2.7 Torr  $Br_2$  bei 600–950 °C; Stickstoff diente als Trägergas. Die Reaktion war nullter Ordnung bezüglich Brom und erster Ordnung bezüglich Sauerstoff. Das Brom hat die Funktion, das Oxidationsprodukt durch Bildung von flüchtigem  $WO_2Br_2$  zu entfernen, vermutlich durch die Reaktion

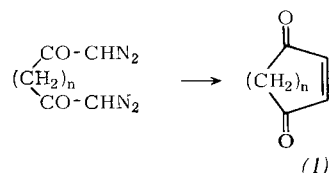


Diese Reaktion ist vom Dissoziationszustand des gasförmigen Broms unabhängig und läßt die Oxidation ebenso ablaufen wie bei höherer Temperatur, bei der das Oxid flüchtig ist. Es wurde eine empirische Geschwindigkeitsgleichung mit einer scheinbaren Aktivierungsenergie von 31.0 kcal mol $^{-1}$  aufgestellt; diese Aktivierungsenergie stimmt mit Daten gut überein, die für die Oxidation von Wolfram bei ähnlichen Drucken, aber höheren Temperaturen gefunden wurden. / J. phys. Chem. 74, 2479 (1970) / —Hz. [Rd 228]

Über Kernresonanzmessungen am System 2,6-Lutidin/Wasser im kritischen Bereich berichten Y. Arata und T. Fukumi. In diesem System gibt es einen unteren kritischen Mischungspunkt bei 33.93 °C und 29.94 Gew.-% Lutidin. Unterhalb der kritischen Temperatur ändert sich die chemische Verschiebung der Wasserprotonen fast linear mit steigender Temperatur nach größerem Feld; am kritischen Punkt springt sie scharf um etwa 2 Hz nach niedrigerem Feld. Dies wird als Folge besonders starker Zunahme des Verhältnisses von über

Wasserstoffbrücken gebundenem zu freiem Wasser gedeutet. Bei Zugabe von etwa 0.2 % Tris(1,3-pentandionato)chrom(III) geht die Linienbreite der NMR-Signale des Wassers bei derselben Temperatur (33.02 °C) durch ein scharfes Maximum, bei der die kritische Opaleszenz auftritt (die kritische Temperatur wird durch die Chrom-, „Verunreinigung“ erniedrigt). Diese Ergebnisse zeigen, daß Kernresonanzmessungen bei der Untersuchung kritischer Erscheinungen in binären Flüssigkeitsgemischen von Nutzen sein können. / Molecular Physics 19, 135 (1970) / —Hz. [Rd 229]

Die intramolekulare Cyclisierung von Bis( $\alpha$ -diazoketonen) zu Cycloalk-2-en-1,4-dionen (1) gelingt nach J. Font, F. Serratos und J. Valls durch katalytische Zersetzung in inerten Lösungsmitteln beim Arbeiten nach dem Verdünnungsprinzip. Beispielsweise liefert 1,7-Bis(diazo)heptan-2,6-dion in



siedendem Toluol mit Cu-Bronze als Katalysator Cyclohept-2-en-1,4-dion in 20 % Ausbeute, mit löslichen Cu-Chelaten als Katalysator in 32 % Ausbeute. 1,7-Bis(diazo)-4-chlorheptan-2,6-dion geht bei Zersetzung mit Cu-Pentandionat in 6-Chlor-cyclohept-2-en-1,4-dion über (15 %), aus dem durch Abspaltung von HCl mit schwachen Basen in 70–75 % Ausbeute 4-Hydroxytropion ( $\gamma$ -Tropolon) entsteht. / Chem. Commun. 1970, 721 / —Ma. [Rd 222]

## LITERATUR

**Grundzüge der anorganischen Kristallchemie.** Mit einer Einführung in die Theorie der chemischen Bindung. Von H. Krebs. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1968. 1. Aufl., XII, 376 S., 254 Abb., 41 Tab., geb. DM 45.—.

Dieses Buch bietet einem breiten Leserkreis eine ausgezeichnete und empfehlenswerte Einführung in die Problematik der Kristallchemie. Der Untertitel charakterisiert den breiten Rahmen (ein Drittel des Buchumfanges), in den der Autor das bunte Bild kristallchemischer Fakten eingefaßt sieht. Gewiß erscheint in diesem Rahmen vieles anders als bei den bisher üblichen Darstellungen, aber die konsequente Übertragung quantenchemischer Betrachtungen auf wenige Strukturtypen ist für den Interessierten sehr wertvoll. Die folgerichtige stoffliche Straffung dient dem Ordnen und Verstehen des uferlosen Faktenmaterials und ist ein Gewinn. Anord-

nung und Gestaltung der einzelnen Abschnitte (Atombau; Bindungssysteme und deren Anwendung; Beschreibung und Deutung der Strukturen von Elementen, binären und ternären Verbindungen, Legierungen und Gläsern) sind neu konzipiert und ganz der chemischen Problematik Strukturgeometrie — Stöchiometrie — Bindung mit ihren wechselseitigen Bedingungen untergeordnet.

Ein Mangel ist in der knappen Behandlung der Metalle und intermetallischen Phasen zu sehen. Vollständig fehlen auch die Komplexverbindungen im engeren Sinne. Die Strukturen dieser Stoffe wären aber gerade im Hinblick auf den gewählten Rahmen von wesentlicher Bedeutung. Und: Dem von der Quantenchemie beflügelten Leser erscheinen die Fakten geklärt und verständlich! Aber ist das wirklich so?

H.-G. v. Schnering [NB 891]