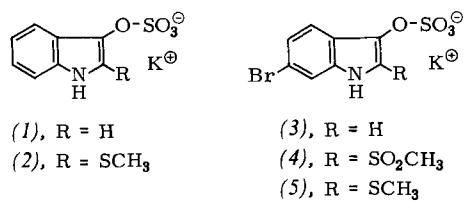


M. trunculus L. (Mittelmeer) ließ sich in ein bzw. zwei Pro-chromogene trennen, welche bei saurer Hydrolyse Sulfat oder Sulfat und ein Thiol sowie indigoide bzw. bromindigoide Farbstoffe lieferten^[6].

Wir^[7] haben nun in Methanolextrakten von *Murex trunculus* stets vier Chromogene [zusammen durchschnittlich 1.2 mg/Drüse im Verhältnis (1):(2):(3):(4) ≈ 4.5:0.5:3:2], in denjenigen von *M. brandaris*, *M. erinaceus* und *P. haemastoma* meist nur eines von diesen (bis 0.6 mg (4)/Drüse) festgestellt und durch Kombination von Gel- sowie Dünnschichtchromatographie rein isoliert. Die Konstitutionsaufklärung (Elementaranalysen, UV-, Massen- und NMR-Spektren) der farblosen, wasserlöslichen Kristallisate ergab die Strukturen (1) bis (4). Der in dieser Reihe fehlende Verbindungstyp (5) wurde unabhängig bei *Dicathais orbita* (Stiller Ozean) aufgefunden^[8].

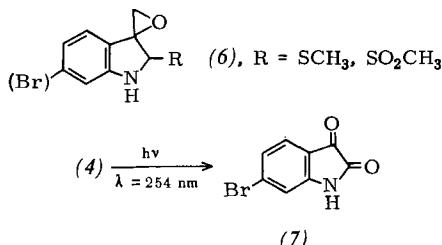
(2) und (4) werden durch Raney-Nickel in Äthanol direkt bzw. über (3) in (1) umgewandelt. Sie liefern bei salzsaurer Hydrolyse Sulfat [wie (1) und (3)] und Methan-



thiol (als Hg-thiolat und gaschromatographisch nachgewiesen), was dem bei Phalloidin bzw. α -Amanitin beobachteten Verlauf der Spaltung^[91] entspricht. Außer Indigo bzw. 6,6'-Dibrom-indigo entstehen dabei die analogen Indirubine und weitere bekannte, rote 2,3'-verknüpfte indigoide Farbstoffe.

Die Chromogene (1) und (3) bilden anaerob im Dunkeln bei pH = 7.4 unter der Einwirkung der als Arylsulfatase erkannten Purpurase Indoxyl bzw. 6-Brom-indoxyl (als Indolinone), welche aerob im Dunkeln nur Indigo bzw. 6,6'-Dibrom-indigo unter Aufnahme von 1 mol O₂/mol Farbstoff liefern. Die Chromogene (2) und (4) ergeben dagegen aerob im Dunkeln mit der Arylsulfatase grüne ätherlösliche Chinhhydrone (entsprechend *Letelliers* Chlorolapillin) aus 2-Methylthio-indol bzw. 2-Methansulfonyl-6-brom-indoxyl und den zugehörigen Oxidationsprodukten (Indoleninonen). Letztere lassen sich analog^[7] mit Diazomethan zum Epoxid vom Typ (5) abfangen. Die

grünen Zwischenstufen geben bei Tageslicht unter photolytischer Abspaltung der S-Komponente (zu Dimethyldisulfid bzw. sekundär entstehendem Methanthiol) ausschließlich dieselben Farbstoffe wie (1) und (3). Insgesamt werden bei dieser kombinierten Dunkel- und Lichtreaktion nur 0.5 mol O₂/mol Farbstoff verbraucht. Führt man die Umsetzungen der Chromogene in Gegenwart des auch in den Purpurdrüsen aufgefundenen Isatins bzw. 6-Brom-isatins [(7), Letelliers Xantholapillin] aus, so kommt es zusätzlich zur Bildung der entsprechenden Indirubine.



Bestrahlung des Chromogens (4) in fester Phase mit $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ ergibt durch Photooxidation quantitativ (7), während das Chromogen (2) hierbei nicht angegriffen wird.

Aufgrund vorliegender Befunde läßt sich aussagen, daß die antike Purpura *blatta* vorherrschend aus dem Chromogenen (4), d. h. aus Purpurschnecken vom Brandaris-Typ stammt. Purpura *hyacinthina* rührte bevorzugt aus (1) und (3), d. h. vom Trunculus-Typ her, und Purpura *dubia* aus den Chromogenen beider Typen durch Doppelfärbung. Die unterschiedliche Lichtechnik wurde durch das Ausmaß entstandener Indirubine bestimmt.

[GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg, am 2. Juli 1971 in Tübingen]
[VB 315]

- [1] *A. de Negri u. G. de Negri*, Gazz. Chim. Ital. 1875, 473.
 - [2] *P. Friedländer*, Angew. Chem. 22, 992, 2494 (1909).
 - [3] *Zusammenfassung bei O. v. Fürt*: Vergleichende chemische Physiologie der niederen Tiere. G. Fischer-Verlag, Jena 1903, S. 373f.
 - [4] *V. Erspamer*, Pubbl. Staz. Zool. Napoli 20, 91 (1941).
 - [5] *A. Letellier*, Arch. Zool. Exper. 8, 361 (1890).
 - [6] *S. Bouchilloux u. J. Roche*, Bull. Inst. Oceanogr. [Monaco] Nr. 1054 (1955).
 - [7] *H. Fouquet*, Dissertation, Universität Saarbrücken 1970; vgl. auch *J. Malaszkiewicz*, Dissertation, Universität Saarbrücken 1967.
 - [8] *J. T. Baker u. M. D. Sutherland*, Tetrahedron Lett. 1968, 43.
 - [9] *H. Faulstich u. Th. Wieland*, Liebigs Ann. Chem. 713, 186 (1968); *Th. Wieland u. U. Gebert*, ibid. 700, 157 (1966).

RUNDSCHAU

Neue Erkenntnisse zur Erdölgenese teilen *A. Shimoyama* und *W. D. Johns* mit. Tonminerale katalysieren die Decarboxylierung von Fettsäuren und Crackreaktionen der n-C₂₁H₄₃COOH und Ca-Montmorillonit, liefern neben einem kerogen-ähnlichen Hauptprodukt alle n-Paraffine zwischen C₁₆ und C₂₈ (andere ließen sich mit der gewählten Analysenmethode nicht nachweisen). Eine grobe kinetische Analyse der Versuche ergab, daß in geologischen Zeiträumen diese Reaktion zu erdölgünstigen Produkten führt.

ren kann. [Catalytic Conversion of Fatty Acids to Petroleum-like Paraffins and their Maturation. Nature Phys. Sci. 232, 140-144 (1971); 15 Zitate, 3 Tabellen, 4 Abb.]

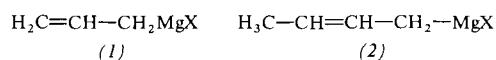
[Rd 408 -H]

delt das Grundsätzliche der Rechenmethoden, die Modellvorstellungen, auf denen sie beruhen, und das Ausmaß, in dem sie auf empirische Ergebnisse zurückgreifen. Dann werden Berechnungen der Elektronenzustände von Übergangsmetallverbindungen verschiedener Symmetrie gezeigt; zum Schluß folgt eine kurze Betrachtung der mehr oder weniger kovalenten Natur der Metall-Ligand-Bindung. [Molecular Orbital Calculations on Transition Metal Compounds. Coord. Chem. Rev. 6, 95–146 (1971); 267 Zitate, 10 Abb., 10 Tabellen]

[Rd 412 -H]

Die Chemie der Allyl- und Crotyl-Grignard-Verbindungen faßt R. B. Benkeser zusammen. Der Autor vergleicht speziell das unterschiedliche Reaktionsverhalten dieser beiden Typen von Organometallverbindungen, die außerordent-

lich reaktionsfähig sind. Allyl- und Crotyl-Mg-Halogenide erlauben die Einführung einer ungesättigten C_3^- - und C_4^- -Kette.



Eine sterische Hinderung der Reaktionspartner hat häufig keinen Einfluß auf den Verlauf der Umsetzung. Behandelt werden: Herstellung von Allyl- und Crotyl-Grignard-Reagentien (1) bzw. (2), Konstitution von (2), Reaktionen von (1) und (2) mit Carbonylverbindungen sowie Austauschreaktionen, ferner Additionen von (1) an Azomethine und von (2) an Olefine. [Synthesis 1971, 347–358; 93 Zitate, 8 Tabellen, viele Formeln]

[Rd 413 -M]

LITERATUR

Carboranes. Von R. N. Grimes. Academic Press, New York-London 1970. 1. Aufl., XIV, 272 S., zahlr. Formeln und Tab., geb. \$ 14.00.

Die Chemie der Carborane hat sich nach den ersten Mitteilungen über diese Stoffklasse (1953) in den letzten 12 Jahren sehr rasch entwickelt. Sie nimmt heute neben der Polyboran-Chemie einen eigenständigen Platz ein. Wie bei den Boranen sind die Synthesen, die verschiedenenartigen Strukturen sowie die Bindungsverhältnisse (Dreizentrenbindung, Metall- π -Bindungen) dieser Verbindungs-klasse für Anorganiker, Metallorganiker und Organiker gleichermaßen interessant. Das vorliegende Buch erscheint zu einer Zeit, in der ein Überblick über das Erarbeitete sehr nützlich ist.

Im Anschluß an die Betrachtung über die wichtigsten Raumstrukturen und Bindungsverhältnisse der verschiedenen Typen von Carboranen sowie über die neueste Nomenklatur werden *nido*- und *closo*-Carborane kleiner und mittlerer B-Zahl besprochen. Der Schwerpunkt der Erörterungen liegt auf präparativem Gebiet. Die Beschreibung von Darstellungen und Umwandlungen der

drei isomeren $C_2B_{10}H_{12}$ -Carborane und ihrer Derivate sowie von Eigenschaften der Carboran-Polymeren nimmt den Hauptteil des Buches ein. Anschließend werden die wechselseitigen Umwandlungen der $C_2B_{10}H_{12}$ in Dicarballide $C_2B_9H_{11}^{\ominus}$ sowie die Gewinnung von Monocarbapolbyboraten erörtert. Ein Abschnitt ist den abgebauten $C_2B_{10}H_{12}$ -Carboranen mit integrierten Hauptgruppenelementen (Be, Al, Ga, Ge, Sn, P, As, Sb) und ein ausführliches Kapitel den π -Komplexen der verschiedenen Carboran-Anionen (Dicarballide $C_2B_9H_{11}^{2\ominus}$, Dicarbacanastide $C_2B_8H_{10}^{4\ominus}$, Dicarbazapide $C_2B_7H_9^{2\ominus}$) mit Übergangsmetallen gewidmet.

Die aktuelle Übersicht wird durch gut ausgewählte Literatur (472 Zitate) ergänzt. Ein ausführliches Autoren- und genügend detailliertes Sachverzeichnis sind dem Buch beigefügt. Der Wunsch des Autors wurde erfüllt: "to summarize the existing literature of carborane chemistry, and to introduce the field to organic chemists and others with little previous knowledge of the boranes".

Roland Köster [NB 992]

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: 694 Weinheim, Boschstraße 12; Telefon (0 6201) 40 36 und 40 37, Telex 465516 vchwh d.

© Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1971. Printed in Germany.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – 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, Weinheim/Bergstr. – Verantwortlich für den Anzeigenpart: W. Thiel, Weinheim/Bergstr. – Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3. Telefon (0 6201) 4031. Telex 465516 vchwh d – Gesamtherstellung: Zechnersche Buchdruckerei, Speyer/Rhein.