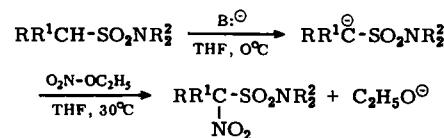
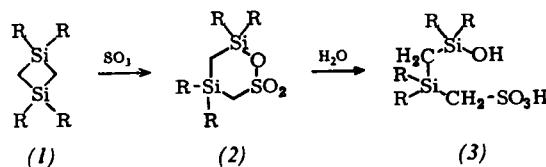


Die basen-induzierte  $\alpha$ -Nitrierung von Sulfonamiden beschreiben *W. E. Truce* und *L. W. Christensen*. Benzylsulfonamide und sehr viele *N,N*-Dialkylalkansulfonamide lassen sich mit Basen in ein sulfonamidstabilisiertes Carbanion überführen, das mit Alkylnitrat zum  $\alpha$ -Nitrosulfonamid reagiert. Bei



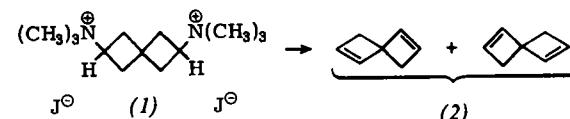
Benzylerivaten eignet sich als Base zur Anion-Bildung K-tert.-Butanolat, während bei aliphatischen Sulfonamiden n-Butyllithium notwendig ist. Die Ausbeuten liegen zwischen 21 und 66 %.  $\alpha$ -Nitrosulfonamide mit freiem  $\alpha$ -Wasserstoff lassen sich leicht bromieren. / Tetrahedron 25, 181 (1969) / -Ma. [Rd 990]

Eine Ringerweiterung durch  $\text{SO}_3$ -Einschiebung beobachteten H. Schmidbaur, L. Sechser und M. Schmidt an 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclobutan (1), das dabei in 2,2,4,4-Tetramethyl-1-oxa-2,4-disila-6-thiacyclohexan-6,6-dioxid (2),  $\text{Fp} = 35\text{--}37^\circ\text{C}$ , Ausbeute 96%, übergeht. Die Einschiebung von  $\text{SO}_3$  in Metall-Kohlenstoff-Bindungen ist bereits bekannt.



(2) wird von Wasser zu einer Hydroxysilylsulfonsäure (3) zerlegt. / *Chem. Ber.* 102, 376 (1969) / —Kr. [Rd 983]

Die Synthese von Spiro[3.3]hepta-1,5-dien (2) beschreiben J. P. M. Houbiers, L. A. Hulshof und H. Wynberg. Einwirkung einer wäßrigen Suspension von  $\text{Ag}_2\text{O}$  auf das Spiran-derivat (1) und Pyrolyse bei  $150\text{--}160^\circ\text{C}/50$  Torr liefert (2)



in ca. 27% Ausbeute. Die Verbindung läßt sich gaschromatographisch reinigen;  $K_p = 71,6\text{ }^{\circ}\text{C}/762\text{ Torr.}$  (2) zeigt ein starres, dissymmetrisches 1,4-Dien-System ähnlich 5-Methylen-bicyclo[2.2.1]hept-2-en und muß in zwei optisch aktiven Formen existieren, deren Gewinnung aber bisher noch nicht gelang. / *Chem. Commun.* 1969, 91 / -Ma. [Rd 988]

Die Festkörperreaktion zwischen Zinkoxid und Eisen(III)-oxid verfolgten *R. Parker, C. J. Rigden und C. J. Tinsley* mit thermogravimetrischen und magnetischen Messungen. Da das  $Zn^{2+}$ -Ion diamagnetisch ist, können auf diese Weise Aussagen über die Natur der Zwischenprodukte gemacht werden. Erhitzt man  $ZnO$ - und  $Fe_2O_3$ -Pulver auf  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  und höher, so gibt das  $Fe_2O_3$  Sauerstoff ab, und an einer Korngrenze bildet sich ein Spinellgitter aus. Durch dieses Gitter diffundieren die Zinkionen relativ leicht; wenn man die Reoxidation verhindert, geht die Zinkdiffusion bis zur Bildung einer homogenen Spinellphase weiter, deren Verhältnis Zink:Eisen nur durch das Sauerstoffdefizit bestimmt ist. Die anschließende

Reoxidation liefert Zinkferrit und  $\gamma$ -Eisen(III)-oxid mit 21% Zink in fester Lösung. Die zuletzt genannte Phase zerfällt oberhalb 515 °C in Zinkferrit und  $\alpha$ -Eisen(III)-oxid. / Trans. Faraday Soc. 65, 219 (1969) / -Hz. [Rd 993]

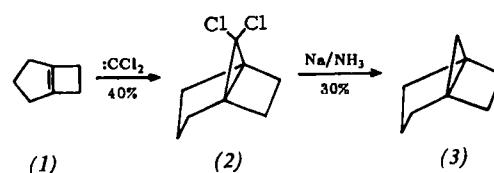
Die Kristallstruktur und den Atomradius des metallischen Radiums bestimmten *F. Weigel* und *A. Trinkl* an Radium-metallproben, die wie folgt erhalten wurden: In Mikrotiegel aus kohlenstoffarmem Eisen, die in das untere Ende von Röntgenkapillaren aus Quarz eingesetzt waren, wurde ein Gemisch aus  $\text{RaO}$  und Aluminium bei  $< 10^{-6}$  Torr induktiv auf  $1100-1200^\circ\text{C}$  erhitzt. Das nach



gebildete Radiummetall destillierte ab und kondensierte sich als stumpfgrauer Metallspiegel an den durch einen Luftstrom gekühlten Wandungen der Kapillaren oberhalb der Tiegel. Nach der Reaktion wurden die Kapillaren mit dem Mikrogebläse abgeschmolzen und zwecks Rekristallisation mehrmals mit der IR-Lampe aufgeheizt und mit flüssigem N<sub>2</sub> abgekühlt. Danach waren die Radiummetallspiegel hell und silberglänzend und lieferten auswertbare Röntgendiagramme. Die Auswertung ergab ein kubisch-raumzentriertes Gitter mit  $a_0 = 5,148 \pm 0,015 \text{ \AA}$  mit zwei Atomen in der Elementarzelle, isotyp mit Bariummetall. Aus der Gitterkonstante lassen sich bei zwei Atomen in der Zelle die Dichte zu 5,50 g/cm<sup>3</sup> und der Atomradius zu  $2,32 \pm 0,02 \text{ \AA}$  berechnen. / Radiochim. Acta 10, 78 (1968) - FW. [Rd 991]

Die Molekülgeometrie von Thiiran-S-oxid ermittelten *W. F. White* und *J. E. Wollrab* aus dem Rotationspektrum, besonders im Hinblick auf die Orientierung der SO-Bindung relativ zum  $C_2S$ -Ring. Das Molekül gehört, wie auch NMR- und Raman-Daten erweisen, zur Symmetriegruppe  $C_s$  (nur eine Symmetrieebene). Für die CS-Bindungslänge 1,821 Å und die Winkel CSC (48,47°) sowie CCS (65,76°) wurden die Werte für Thiiran übernommen, für die Bindungslänge CH wurden 1,09 Å und den Winkel HCH 110,0° angesetzt, ferner wurde angenommen, daß die HCH-Ebene den CCS-Winkel halbiert. Daraus ergaben sich die Bindungslängen CC zu  $1,494 \pm 0,003$  Å und SO zu  $1,473 \pm 0,005$  Å. Der Winkel  $\alpha$  zwischen SO-Bindung und Ringebene (oder Winkelhalbierender des CSC-Winkels) ist  $67,3 \pm 0,4$ °. Die Bindungslängen CC und SO entsprechen innerhalb der Fehlergrenzen denen in Thiiran bzw. Dimethylsulfoxid; die starke Vergrößerung des Winkels  $\alpha$  gegenüber Dimethylsulfoxid (hier ist  $\alpha \approx 45$ °) wird auf die Verringerung des CSC-Winkels durch die Ringbildung zurückgeführt. Das Dipolmoment von Thiiran-S-oxid beträgt 3,66 D. / Chem. Physics Letters 3, 25 (1969) / -Hz. [P. 102]

Tricyclo[3.2.1.0<sup>1,5</sup>]octan (3) stellten *K. B. Wiberg* und *G. J. Burgmaier* durch Anlagerung von Dichlorcarben an (1) und Entfernung des Chlors her. Die Struktur von (3) wurde

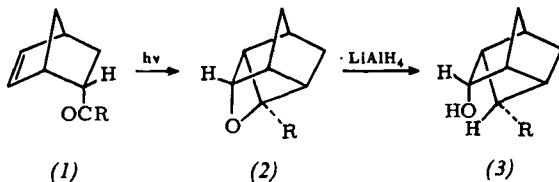


NMR-spektroskopisch und durch die Reaktion mit Essigsäure bewiesen, bei der (3) ausschließlich in Bicyclo[3.2.1]-oct-1-ylacetat übergeht. (3) ist thermisch bemerkenswert stabil; seine Halbwertszeit bei 195 °C beträgt mehr als 20 Std. / Tetrahedron Letters 1969, 317 / -Kr. [Rd 987]

Raumladungsschichten in oberflächennahen Bereichen von Zinkoxid-Einkristallen untersuchte B. Hoffmann durch Elektroreflexion. Dabei wird durch ein senkrecht zur Oberfläche des Kristalls orientiertes elektrisches Wechselfeld das Reflexionsvermögen der Kristalloberfläche für Licht aus dem Bereich der Grundgitterabsorption (nahes UV) periodisch verändert. Aus dem Vergleich der Phasenlagen des äußeren Feldes und der Wechselkomponente des Reflexionsvermögens folgt das Vorzeichen der Raumladung in Oberflächennähe. Bei Erhöhung des Sauerstoff-Partialdrucks in der Umgebung des Kristalls ließ sich mit dieser Methode der Umschlag von einer Anreicherungsschicht (Elektronenübergang Gas-Kristall) zu einer Verarmungsschicht (Elektronenübergang Kristall-Gas) beobachten. Der Sauerstoff-Partialdruck, bei dem dieser Umschlag stattfindet, hängt von der Bestrahlungsstärke und von der Konzentration an beweglichen Ladungsträgern im Kristall ab. / Z. Physik 219, 354 (1969) / -Hz. [Rd 994]

Californium(III)-oxidfluorid, CfOF, erhielten J. R. Peterson und J. H. Burns bei Versuchen zur Darstellung von Californium(III)-fluorid in Form eines hellgrünen Einkristalls, der auf einem Computer-Röntgendiffraktometer vermessen werden konnte. CfOF kristallisiert im Fluorittyp, Raumgruppe Fm3m, mit statistischer Verteilung der O- und F-Atome. Die Gitterkonstante hat den Wert  $a_0 = 5,561 \pm 0,004 \text{ \AA}$ ; der Cf-(O,F)-Abstand beträgt 2,408 Å. / J. inorg. nuclear Chem. 30, 2955 (1968) / - FW. [Rd 992]

Über die Photocyclisierung von 5-Acynnorbornenen berichten R. R. Sauers, W. Schinski und M. M. Mason. Das *endo*-Isomere (1), geht beim Bestrahlten in sauerstofffreiem Benzol wie andere  $\gamma,\delta$ -ungesättigte Ketone in das tricyclische „Oxetan“ (2) über, während das *exo*-Isomere statt der erwarteten



sigmatropen Umlagerung verharzt. Die reduktive Spaltung von (2) liefert den sek. Alkohol Tricyclo[3.3.0.0<sup>3,7</sup>]octan-2-ol (3), der sich leicht in das Keton und andere Derivate umwandeln lässt. Beispiele: (2), R = CH<sub>3</sub>, Kp = 60 °C/10 Torr; (2), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, Kp = 89–91 °C/0,75 Torr; (3), R = H, Fp = 134–135 °C; (3), R =  $\alpha$ -Naphthol, Fp = 174–175 °C. / Tetrahedron Letters 1969, 79 / -Kr. [Rd 984]

Die Isolierung von Proteaseinhibitoren mit wasserunlöslichen Enzymharzen beschreiben H. Fritz et al. Bei ihrem Verfahren werden Enzyme (Trypsin und Plasmin) an Copolymeren von Maleinsäureanhydrid und Äthylen gebunden. Die entstehenden polyanionischen Enzymharze eignen sich zur Isolierung von Inhibitoren mit isoelektrischen Punkten oberhalb 4–5. Polyamphotere Harze, die bei der Bindung von Bis(methylamino)äthan an die noch intakten Anhydrid-Gruppen der Enzymharze entstehen, zeigen ein wesentlich höheres spezifisches Bindungsvermögen gegenüber Inhibitoren und eignen sich auch zur Isolierung von Inhibitoren mit niedrigen isoelektrischen Punkten. Außerdem werden diese Inhibitoren von polyamphoteren Enzymharzen bei wesentlich höherem pH-Wert abgelöst als von den entsprechenden polyanionischen Harzen. Das Bindungsvermögen der Harze bleibt bei Lagerung zwischen 0 und 4 °C und Chloroform- oder Phenolzusatz über mehrere Monate konstant. Isoliert wurden: Trypsininhibitoren aus Schweinepankreas, Schafspankreas, Samenblasen von Meerschweinchen, Sojabohnen; Trypsin-Kallikrein-Inhibitor aus Rinderlunge. / Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 350, 129 (1969) / -He. [Rd 996]

Einige Arten von Schimmelpilzen erzeugen auf Lebensmitteln Aflatoxin B, wie E. Hanssen nachweisen konnte. Da Aflatoxin B hepatotoxische und tödliche Wirkungen bei Menschen und Tieren zeigt und auf menschliche Leberzellen carcinogen wirkt, muß vor dem Genuß von Lebensmitteln gewarnt werden, die von Schimmel befallen sind. Auch nach Ausschneiden des Mycels können die Lebensmittel nicht gefahrlos genossen werden, da die Giftstoffe zu wandern vermögen. Sie ließen sich noch in beträchtlicher Entfernung vom Mycel nachweisen. / Naturwissenschaften 56, 90 (1969) / -He. [Rd 997]

Zur Charakterisierung von t-RNS und Aminoacyl-t-RNS-Synthetase übertrugen V. Neuhoff et al. die bekannte zweidimensionale Chromatographie von Dansyl-Aminosäuren<sup>[1]</sup> in den pico-mol-Maßstab. Mit ihrem Verfahren ist es möglich, 10<sup>-12</sup> bis 10<sup>-13</sup> mol dansyierte Aminosäure (radioaktiv markiert) qualitativ und quantitativ zu bestimmen. Zu den denkbaren Anwendungsmöglichkeiten zählen die Charakterisierung von t-RNS und Aminoacyl-t-RNS-Synthetase, die Reinheitsprüfung spezifischer t-RNS (in einem Versuch kann ein Minimum von 5% jeder beliebigen t-RNS in einem spezifischen t-RNS-Präparat erfaßt werden) und kommerzieller radioaktiv markierter Aminosäurepräparate. / Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 350, 121 (1969) / -He. [Rd 998]

[1] Dansyl = 1-Dimethylaminonaphthalin-5-sulfonyl.

## LITERATUR

**Arzneimittel. Entwicklung, Wirkung, Darstellung.** Von G. Ehrhart und H. Ruschig. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1968. 1. Aufl., 2 Bde. mit insges. XX, 3020 S., 90 Abb., 277 Tab., Ln DM 248,--.

Eine sinnvolle Bearbeitung arzneimittelchemischer Probleme ist heute ohne umfassende Literaturinformation nicht mehr möglich. Dabei sind für den Chemiker Kenntnisse der pharmakologischen und medizinischen Grundbegriffe und Methoden ebenso unerlässlich wie für den Mediziner und Pharmakologen diejenigen der Chemie und Biochemie. Es ist deshalb schwierig, ein Übersichtswerk zu konzipieren und herauszubringen, das den Bedürfnissen dieser vielfältigen Wissenschaften entsprechend eine umfassende Information über Arzneimittel gibt. Vielleicht fehlte aus diesem Grund bis heute ein solches Werk in der modernen deutschen Literatur, und es mußte sich erst ein Team erfahrener Industriewissenschaftler mit allen technischen und informatorischen Hilfsmitteln zusammenfinden, um ein solches Vorhaben in Angriff zu

nehmen. G. Ehrhart und H. Ruschig, beide in jahrzehntelanger Arbeit an leitender Stelle eines großen Forscherteams geschult, haben sich dieser Aufgabe unterzogen und sie, das sei vorweg schon gesagt, mit großem Erfolg gelöst. Ihr Übersichtswerk liegt in zwei Bänden vor, deren erster sich den Pharmakodynamica und deren zweiter sich den Chemotherapeutica widmet.

Einheitlich in beiden Bänden ist die Unterteilung der 29 nach Indikationsgebieten eingeteilten Kapitel in jeweils vier Abschnitte, die naturwissenschaftlichen und medizinischen Interessen gerecht wird.

Eine *Einführung* macht mit den allgemeinen praktischen und theoretischen Grundlagen bekannt, schildert die historische Entwicklung der Medikamentengruppe und trägt viel zum Verständnis der folgenden Einzelheiten bei. Damit wird auch beim „Laien“ Interesse und Neugierde geweckt. Diese Einführung ist zum Teil sehr ausführlich und informativ. Im Kapitel 10 – Psychopharmaka – ist sie zum Beispiel in