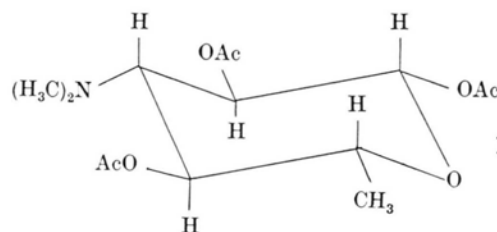


Abb. 1. Kernresonanzspektrum des Mycaminose-triacetats in CCl_4 . Interner Standard Tetramethylsilan (TMS). Aufgenommen mit Varian V 4302 bei 60 MHz.

pen, die sich in folgender Weise zuordnen lassen: 1. Bei 7,20 liefert das der Aminogruppe benachbarte Proton an C-3 ein Triplett durch Kopplung mit den 2 Nachbarprotonen an C-2 und C-4; $J_{3,4}$ und $J_{3,2}$ betragen jeweils 10,2 Herz. 2. Die Liniengruppe bei 6,43 ist das durch Kopplung mit den Methylprotonen und dem Proton an C-4 8-fach ausgesparte Signal des Protons an C-5; $J_{5,6} = 6,3$ Hz, $J_{5,4} = 9,7$ Herz. 3. Das Dublett bei 4,48 kann nur dem Proton an C-1 zugeschrieben werden, da nur dieses mit einem einzigen Nachbarproton koppelt. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei anderen Zuckeracetaten⁴ liegt es bei tiefstem Feld; $J_{1,2} = 8,0$ Herz. 4. Die um 5,02–5,26 liegende Liniengruppe läßt sich zerlegen in 2 Quartette der Protonen an C-2 (5,02) und C-4 (5,26), die durch Kopplung mit den Nachbarprotonen an C-3 ($J_{2,3} = 10,2$ Hz) und C-1 ($J_{1,2} = 8$ Hz), bzw. C-5 ($J_{4,5} = 9,7$ Hz) und C-3 ($J_{3,4} = 10,2$ Hz) entstehen. Die beiden inneren Linien des C-4 Protons fallen wegen der nahezu gleichen Kopplungskonstanten zu einer breiten Linie zusammen. Die für alle Spin-Spin-Kopplungen der Ringprotonen annähernd gleich großen Kopplungs-

konstanten von 8–10 Hz sind charakteristisch für eine *all-axiale Konformation*⁶. Das Triacetat der Mycaminose ist somit 1.2.4-Tri-0-acetyl-3-dimethylamino-3.6-didesoxy-glucopyranose (I).



Unsere Ergebnisse bestätigen die soeben von RICHARDSON⁷ auf Grund der Synthese und Vergleich der optischen Drehung sowie des chemischen Verhaltens mitgeteilten *D*-Glucose-Konfiguration für I.

Die Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt. Herrn H. FRIEBOLIN (Physik.-chem. Institut der Universität Freiburg i. Br.) danken wir für die Aufnahme des Kernresonanzspektrums und Dr. F. A. HOCHSTEIN (Pfizer Co. USA) für die Überlassung von Mycaminose.

⁶ H. CONROY, Adv. Org. Chem., Vol. 2, 265 ff., Interscience Publ., New York 1960.

⁷ A. C. RICHARDSON, Proc. chem. Soc. 1961, 430.

BESPRECHUNGEN

Destillier- und Rektifiziertchnik. 3. neubearbeitete Auflage. Von E. KIRSCHBAUM. Verlag Springer, Berlin 1960. XVI, 415 S. mit 327 Abb. und 4 Kurventafeln; Preis geb. DM 48,—.

Die Destillation bzw. Rektifikation ist das am häufigsten angewandte Verfahren unter den diffusionalen Trennprozessen. Es ist daher auch verständlich, daß auf diesem Gebiet der Verfahrenstechnik die meisten theoretischen und experimentellen Untersuchungen durchgeführt worden sind und immer noch werden. Will man ein solch umfangreiches Gebiet im Rahmen einer Monographie behandeln, so wird man gezwungen sein, Schwerpunkte zu bilden. Im genannten Werk liegen diese auf der betrieblichen Seite im weitesten Sinne dieses Begriffes.

Der Verfasser hat es in der 3. Auflage seines Buches vorbildlich verstanden, die Grundlagen der Destilla-

tion bzw. Rektifikation auf den neuesten Stand der Erkenntnisse zu bringen und sie in knapper, jedoch exakter Weise darzustellen. Dabei wurden die thermodynamischen Betrachtungen im Vergleich zur 2. Auflage oft weiter gefaßt. Eigene Untersuchungen über partielle Kondensation, im besonderen über den Stoff- und Wärmeaustausch bei der Kondensation von Dämpfen löslicher binärer Gemische führten zur Klärung der komplexen Zusammenhänge, die weitgehend analytisch erfaßt werden konnten. Diese Ausführungen stellen eine besondere Bereicherung dieses grundlegenden Kapitels dar. — Die anschließende Behandlung der Rektifikation mit allen betrieblichen Variationen und Konsequenzen bildet den Hauptbau des Werkes. Die Vorgänge in der Rektifiziersäule und deren Aufklärung mittels makroskopischer Methoden werden erläutert, die Einflüsse der Verfahrensbedingungen und die ap-

parativen Möglichkeiten systematisch erörtert sowie die numerischen Beziehungen für die Berechnung der Kolonnen angegeben. Auf die Gliederung dieses ausgedehnten Stoffgebietes ist bei der Besprechung der 2. Auflage* eingegangen worden. Erweitert bzw. neu aufgenommen wurden u. a. die Abschnitte über die zeitliche Veränderung der Vorgänge bei der Rektifikation im Falle diskontinuierlicher Betriebsweise, über die Trennwirkung von Austauschböden und die Bestimmung der Abmessungen von Kolonnen mit derartigen Böden, ferner das Kapitel über Sonderbauarten von Rektifizierböden sowie Beiträge zur Rektifikation in Füllkörpersäulen. Die hier verarbeiteten neuen Erkenntnisse verdanken wir vornehmlich den Forschungsergebnissen aus der Schule des Verfassers.

Es würde dem individuellen Charakter dieses Standardwerkes keinen Abbruch tun, wenn manchmal in noch stärkerem Maße auf das angelsächsische Schrifttum zurückgegriffen würde; hier sei beispielsweise auf dem Gebiet der Austauschböden auf die Arbeiten von W. L. BOLLES verwiesen. Dieses Anliegen schmälert die Bedeutung dieses Werkes für Forschung, Praxis und Ausbildung in keiner Weise.

K. KÜMMERLE, Frankfurt-Höchst.

Direct Methods in Crystallography. Von M. M. WOOLFSON. Verlag Oxford University Press, London 1961. VIII, 144 S. mit einigen Abb.; Preis geb. 30 s.

Der Titel dieses in der bekannten Reihe „Monographs on the Physics and Chemistry of Materials“ erschienenen Buches ist für die Fernerstehenden insofern irreführend, als es sich hier nicht um allgemeine kristallographische Methoden handelt, sondern um spezielle Verfahren zur Bestimmung der Phasen (Vorzeichen) von Fourier-Koeffizienten der Elektronendichte-Verteilung in Kristallen. Dieses Kardinalproblem der Strukturanalyse ist in den letzten 10 Jahren mit wesentlich neuen Methoden angegangen worden, welche vom Verfasser, der an der Entwicklung des Gebietes durch eigene Arbeiten beteiligt ist, sehr sorgfältig und auch kritisch vorgetragen werden. Die Bezeichnung „direkte Methoden“ bringt gegenüber den bisher hauptsächlich geübten Verfahren des „trial and error“ sowie der Interpretation von Patterson-Synthesen zum Ausdruck, daß hier das Ziel ohne eine wesentliche subjektive Anteilnahme des Strukturforschers auf einem formal festgelegten Wege angestrebt wird. Dabei werden die zwischen den Fourier-Koeffizienten existierenden Beziehungen in Form von Ungleichungen (HARKER-KASPER) und vor allem von statistischen Aussagen herangezogen. — Der Verfasser gibt in den ersten Abschnitten eine Begründung der Beziehungen und zeigt die Anwendung an mehreren instruktiven Beispielen, die z. T. von Hand bewältigt werden können. Ein zweiter Teil ist entsprechenden wirkungsvolleren Rechenmaschinenmethoden gewidmet. Die Leistungsfähigkeit und die Grenzen der Methoden sowie deren Vorteile gegenüber anderen Verfahren fin-

den auch im Hinblick auf die zukünftige Entwicklung eine besondere Beachtung. Einige weitere ausgesuchte Übungsbeispiele mit Lösungen erlauben dem Leser eine unmittelbare Prüfung seines Verständnisses.

Gemessen an dem nicht einfachen Thema ist der Stil bemerkenswert knapp, klar und eindringlich gehalten. Die wertvolle Monographie ist hauptsächlich für den mit der Strukturforschung beschäftigten Kristallographen geschrieben, dem sie einen unmittelbaren Zugang zu diesen neuen und sehr fruchtbaren Methoden verschafft. Sie wird daher in jedem kristallographischen Laboratorium durch Anregung und Belehrung einen sicheren Nutzen stiften.

S. HAUSSÜHL, Tübingen.

Structure Reports for 1954 Vol. 18. Von A. J. C. WILSON. N. V. A. Oosthoek's Uitgevers Mij Utrecht 1961. VIII, 845 S. mit einigen Abb.; Preis geb. 120 hfl.

Der 18. gegenüber seinen Vorgängern um 30% stärkere Band berichtet über die Untersuchungen von knapp 2000 Autoren, die im Jahre 1954 zur Aufklärung der Atomstruktur der Stoffe beigetragen haben. Unter den vielfältigen Themen ragen besonders hervor die Ausarbeitung des strukturellen Verhaltens der Actiniden, die Aufklärung des Baus der Ferroelektrika und die Bemühungen um die Struktur empfindlicher organischer Stoffe. Die drei Themen reflektieren wirtschaftliche bedeutungsvolle Entwicklungen in Kerntechnik, Informationstechnik bzw. Chemotechnik. Der Einblick in die Atomstruktur verschiedener Stoffe ist offenbar nützlich bei der Auffindung sinnvoller technischer Entschlüsse. — Der größere Umfang des Berichts ist natürlich z. T. durch die Intensivierung der Forschung in allen Ländern verursacht; z. T. jedoch auch dadurch, daß der Kreis der zu referierenden Arbeiten breiter gefaßt worden ist, was von den vielen Forschern, denen die Structure Reports unersetzliches Werkzeug bedeuten, zweifellos begrüßt werden wird. Es wird mehr über Konstitutionsforschung (Phasendiagramme usw.) berichtet, mehr über Sekundärstruktur (Ausscheidung, Baufehler) und mehr über Elektronenbeugung. Alle diese Themen sind für die Frage nach der Struktur der Stoffe von Bedeutung und helfen dem Benutzer bei seiner Arbeit. Die Qualität der Referate ist wieder gut, wenngleich einige Doppelreferierungen (z. B. Ta-S), Referatlücken (z. B. Ag₃Mg) und Druckfehler (z. B. 361 statt Z. Naturforsch. lies: Naturwiss.) nicht fehlen, wie in einem so umfangreichen Unternehmen nicht anders zu erwarten ist. Einige Verbesserungswünsche sollen hier noch erwähnt werden: 1. Referate von Strukturbestimmungen, die nicht neu sind, sondern nur (vielleicht) Verbesserungen vorhandener Bestimmungen darstellen, sollten durch Zitierung der ersten richtigen Bestimmung ergänzt werden. 2. Die Frage der Strukturtypen-Bezeichnung sollte in Ordnung gebracht werden. 3. Das eigentümliche und oft durchbrochene System der Schreibweise chemischer Formeln sollte durch ein den allgemeinen Normen besser entsprechendes ersetzt werden. 4. Die in der Berichtszeit veröffentlichte und für die Strukturforschung wichtige Buchliteratur sollte kurz erwähnt werden.

K. SCHUBERT, Stuttgart.

* Z. Naturforsch. 6 a, 59 [1951].

Problems in Photosynthesis. A Monograph in the Bannerstone Division of American Lectures in Biochemistry and Biophysics. Von W. BLADERGROEN. Verlag Charles C. Thomas, Springfield/Illinois 1960. XIII, 198 S. mit mehreren Abb.; Preis geb. US-\$ 10,50.

Nach der Lektüre des Buches von BLADERGROEN erscheint es dem Referenten sehr schwer verständlich, warum der Streit über den Charakter der Primär-Reaktion der biologischen Photosynthese noch immer mit Beharrlichkeit andauert. In dieser ausgezeichneten Monographie sind alle Tatsachen mit Sorgfalt zusammengetragen und kritisch untersucht, die für diese wichtige Frage von Bedeutung sind. Das Ergebnis ist eindeutig. Es gibt O. WARBURG recht, der gefunden hat, daß die Primär-Reaktion nicht eine Photolyse des Wassers ist, sondern die photosynthetische Reduktion des CO_2 , das in einem aus Chlorophyll und einem energie-reichen Produkt der induzierten Atmung bestehenden Photolyten gebunden ist. Zur Reduktion einer CO_2 -Molekel in diesem Photolyten zur Kohlenhydratstufe wird unter Freisetzung von einem Molekel O_2 nur ein Lichtquant benötigt. Die Entdeckung dieser 1-Quanten-Reaktion der Photosynthese verdanken wir DEAN BURK und O. WARBURG gemeinsam. Sie ist die Primär-Reaktion. Diese Reaktion bezieht also ihre Energie weder durch Energieleitung über größere Entfernungen noch bedarf sie eines langlebigen angeregten Zustandes. Das Licht wirkt chemisch in demselben Molekel-Komplex, in dem es absorbiert wird. Nur durch einen solchen Reaktionsmechanismus ist die hohe Energieausbeute der Photosynthese, die unter günstigen Bedingungen für rotes Licht (6800 Å) über 90% betragen kann, überhaupt realisierbar.

Die Bruttoreaktion der biologischen Photosynthese, die Reduktion des CO_2 zu Kohlehydrat unter Freisetzung von O_2 erfordert 112 kcal/Mol CO_2 . Sie kann durch Licht bewirkt werden, dessen Quantenenergie nur 40 kcal/Mol beträgt. Es werden also mindestens drei solcher Quanten für die Assimilation einer CO_2 -Molekel benötigt.

Solange man annahm, daß für die photosynthetische Primär-Reaktion die Energie dieser drei Quanten auf einmal benötigt werde, war man auf theoretische Spekulationen angewiesen, die entweder mit sehr langlebigen Anregungszuständen des Chlorophylls (besonders bei kleinen Lichtintensitäten) oder mit Energieleitungs-Prozessen über größere Entfernungen rechneten, damit die benötigten drei Quanten „eingesammelt“ werden können. Eine hohe Quantenausbeute der Photosynthese erschien vom Standpunkt dieser Hypothesen als sehr unwahrscheinlich. Nun haben aber WARBURG und NEGELEIN schon 1922 nachgewiesen, daß für die

Bruttoreaktion vier Quanten genügen. Dies Ergebnis erschien aber späteren Untersuchern aus „theoretischen“ Gründen so unwahrscheinlich, daß sie prompt Quantenbedarfszahlen von 12 und mehr experimentell feststellten. Für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus photochemischer Reaktion ist es aber ganz unerheblich, wie klein die Quantenausbeute ist, wenn das Licht noch auf andere Weise verbraucht werden kann. Allein bedeutungsvoll ist die experimentell gesichert maximale Quantenausbeute.

Man kann bei BLADERGROEN, dessen Bericht sich übrigens durch seine Einfachheit und Klarheit wohl-tuend von mancher anderen Arbeit unterscheidet, Argument für Argument nachlesen und schließlich erkennen, wie die vorurteilsfreie klassische Methodik — im Experimentellen wie in der theoretischen Ausdeutung — den wunderbar einfachen Tatbestand herausarbeitet, der die Natur dazu befähigt, Lichtenergie mit höchster Ausbeute in chemische Energie zu transformieren. Nach der Entdeckung der 1-Quanten-Primär-Reaktion durch BURK und WARBURG war die Entdeckung der induzierten Atmung der zweite entscheidende Schritt. Durch diese Reaktion werden zwei Drittel des gebildeten O_2 wieder verbraucht und in CO_2 zurückverwandelt. Die Reaktionsenergie aber dient zum Aufbau des energie-reichen Photolyten, des für die Photosynthese unent-behrlichen Zwischenproduktes. In einer schnellen Lichtreaktion kann aus dem Photolyten genau 1 Mol O_2 je Mol Chlorophyll freigesetzt werden, im Dunklen andererseits durch Fluorid ein Mol CO_2 je Mol Chlorophyll. In gut „erzogenen“ und gut ernährten *Chlorella*-Zellen kann der Quantenbedarf für die Bruttoreaktion bis nahe an den theoretischen Mindestwert 3 herangebracht werden.

An WARBURGS Ergebnissen wurde lange Zeit von vielen gezweifelt — auch an der Zuverlässigkeit der Experimente; insofern kein Wunder, als diese Experimente einige theoretische Gebäude zum Einsturz brachten, die bereits von ihren Erbauern eine mit Liebe ausgeschmückte Fassade erhalten hatten. Auch BLADERGROENS Buch hat deshalb Widerspruch hervorgerufen. Aber der Widerstand ist im Schwinden begriffen angesichts des Photolyten und unter dem Druck der neuen 1-Gefäßmethoden. Es wird nicht mehr lange dauern, bis „Problems in Photosynthesis“ als die erste Umkehr auf 20-jährigen Irrwegen gefeiert werden wird. „Partisanship in Photosynthesis“ ist das Urteil eines Rezensenten über das Buch von BLADERGROEN. Das Urteil ist zutreffend, aber unvollständig. Vollständiger müßte es heißen: „Partisanship for Truth in Photosynthesis“.

R. HAVEMANN, Berlin.