

CHIMIA

HERAUSGEBER: SCHWEIZERISCHER CHEMIKER-VERBAND

ÉDITEUR: ASSOCIATION SUISSE DES CHIMISTES

EDITORE: ASSOCIAZIONE SVIZZERA DEI CHIMICI

Redaktionskommission / Comité de Rédaction / Comitato di Redazione

Prof. Dr. H. AMMANN, Fribourg
Prof. Dr. C. BOISSONAS, Neuchâtel
Prof. Dr. E. BRANDENBERGER, Zürich
Prof. Dr. L. CHARDONNENS, Fribourg
Prof. E. CHERBULIEZ, Dr ès sc., Genève
Prof. Dr. W. FEITKNECHT, Bern
Dr. A. GEIGER, Zürich/Winterthur
Prof. Dr. C. GROB, Basel
Dr. E. JAAG, Biel
Prof. Dr. P. LERCH, Lausanne
Prof. Dr. H. NITSCHMANN, Bern
Prof. Dr. H. SCHMID, Zürich
Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH, Zürich
Prof. Dr. R. SIGNER, Bern
Dr. E. STIRNEMANN, Basel
Dr. P. URECH, Neuhausen

Redaktor: Prof. Dr. H. NITSCHMANN, Bern

Redaktion des Januarheftes «Farbenchemie»: PD Dr. W. JENNY, Basel



VOL. 15 · 1961

VERLAG H. R. SAUERLÄNDER & CO. AARAU

Druckerei H. R. Sauerländer & Co. Aarau

Originalarbeiten / Liste des publications originales

	Heft Fasc.	Seite Page
BACH R. / N. C. MEHTA: Katalytische Wirkung von Cellulose bei der Chromatographie mit Äthylacetat	9	462
BARNER R. / J. BORGULYA / G. PROCTOR / H. SCHMID: Umwandlung von Phenolen in allylierte <i>para</i> - Dienone durch direkte Allylierung	10	492
BAUMANN H. / J. DEHNERT: Neue Synthesen für Diazastyrylfarbstoffe	1	163
BAYER J.: Beitrag zur spektrophotometrischen Untersuchung von Vitamin-B ₁₂ -Präparaten	12	555
BRADLEY W. / J. D. THOMPSON: Reactions of Diazonium Salts with Phenols and Amines in Non- Aqueous Media	1	147
BRAUNWALDER A. / A. GRUBENMANN / F. HÜGLI: Zur Entwicklung einer Oberflächenpolarographie	9	461
CHERBULIEZ E.: Sur les esters phosphoriques	5	327
CURTI R. / S. LOCCHI / V. RIGANTI: Chemische und röntgenographische Untersuchungen an Silber- mesoperjodat	12	557
CZEKALLA J.: Zwei elektro-optische Methoden zur Bestimmung von Dipolmomenten angeregter Moleküle	1	26
DEMOLE E. / H. WUEST: Description d'un micro-ozoniseur de laboratoire	3	286
DIMROTH K.: Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Farbe organischer Verbindungen	1	80
BROOKER L. G. S.: Discussion on the Paper Presented by Professor K. Dimroth	1	87
DORMAEL A. VAN: La dégénérescence mésomérique des colorants polyméthaniques	1	67
DÖRR F.: Ursachen der Eigenschaften von Farbstoffen als Faserschädiger und -nichtschrädiger, Modellvorstellungen zur Primärreaktion	1	63
EGGERS J.: Chemie der photographischen Farbentwicklung	11	499
EGGERT J.: Die Photographie als Teilgebiet der Photochemie	3	283
EGGERT J. / K. Pflister: Methoden der Bildaufzeichnung mit Ausnahme der klassischen photographi- schen Verfahren	4	295
ERHARD K.: The Effect of Iron Pentacarbonyl on Gas Phase Explosions	7	400
ESCARFAIL J. P. / W. SIMON: Programmgesteuerte Berechnung von Säure-Basen-Gleichgewichten in nichtwässerigen Medien	8	435
EUGSTER C. H. / K. ALLNER / RUTH ELLEN ROSENKRANZ: Zur Kenntnis der Chemie einfacher β - Hydroxyfurane	11	516
EUGSTER C. H. / P. BOSSHARD: Abnormale Diels-Alder-Reaktionen zwischen 2-Acetylbenzochinon und Furanen	11	528
EUGSTER C. H. / P. BOSSHARD: Umsetzungen am 2-Acetyl-3-(α -Furyl)-1,4-Benzochinon	11	530
EUGSTER C. H. / A. HOFMANN: Diels-Alder-Reaktionen mit einem aktivierten Furan: 3,4-Dimethoxy- furan	11	518
FABRYCY A.: Über die Reaktionsfähigkeit der 4-Methyl-dihydrofuryliumsalze	12	552
FEITKNECHT W. / A. Ludi: Über die Lichtabsorption der Hydroxide, Halogenide und Hydroxid- halogenide von Co ²⁺ , Ni ²⁺ und Cu ²⁺	11	533
FERRERO P.: La chromatographie en phase gazeuse et l'étude des goudrons	5	333
FICKEN G. E. / J. D. KENDALL: The Influence of Bridging on the Colour of Polymethin and Aza- methin Dyes	1	110
GROB E. C. / W. EICHENBERGER / R. P. PFLUGSHAUPT: Zur Bildung der Carotinoide in Blättern, Blüten und Früchten	12	565
GROB E. C. / K. KIRSCHNER / F. LYNEN: Neues über die Biosynthese der Carotinoide	4	308
GUGERLI U.: Zur Bestimmung relativer Farbstoffstärken auf farbmatischem Wege	1	39
HABERMANN W. / M. MATTENHEIMER / H. SKY-PECK / H. SINOHARA: Über die Abspaltung eines Glyko-makropeptides bei der Einwirkung von Pepsin auf Casein bei pH 6,8	5	339
HÄRING M.: Die Umlagerung von Indigodianil zu einem Derivat des Chindolins	12	555
HEILBRONNER E.: Über benzologe Tropylium-Kationen: ein Beitrag zur Kenntnis der Zusammen- hänge zwischen Konstitution und Farbe aromatischer Systeme	1	35

	Heft Fasc.	Seite Page
HÖGL O.: Das Problem der fremden Beimischungen in Lebensmitteln	6	351
HOPFF H.: Über fluorsubstituierte Farbstoffe	1	193
HOPFF H. / H.-G. ELIAS: Stereospezifische Polymerisation	10	479
HUBER K. / I. BAUNOK: Über zwei neue Oxidchloride des 5-wertigen Niobs	6	365
HUDSON R.F.: The Mechanism of Acylation	7	394
HÜNIG S.: Neue Wege in die Azochemie	1	133
ISLER O. / R. RÜEGG / P. SCHUDEL: Synthetische Carotinoide zur Färbung von Lebensmitteln	1	208
ISLER O. / R. RÜEGG / U. SCHWIETER: Sterisch gehinderte Raumformen der Vitamine A und A ₂	3	288
JAAG E.: Der heutige Stand der Waschmittelchemie	9	450
JUCKER E.: Chemie der psychotropen Pharmaka	3	267
KNOTT E.B.: Merocyanines and Cyanines Derived from 2-Hydroxy- and 2-Mercaptothiazoles. Their Synthesis and Absorption Properties	1	106
KUHN H.: Analogiebetrachtungen und Analogrechner zur quantenmechanischen Behandlung der Lichtabsorption der Farbstoffe	1	53
LABHART H.: Methoden der Zuordnung von Absorptionsbanden von Farbstoffen zu berechneten Übergängen	1	20
LAPIN H. / A. HOREAU: Nouvelle action du réactif de Reformatsky sur les nitriles-esters et les diesters	12	551
LARDON A. / T. REICHSTEIN: Umlagerungen an 14-Hydroxysteroiden	4	310
LARIVE H. / R. DNNILAULER: Structure et propriétés chimiques de la «base méthylène» dérivée du 2-méthyl benzothiazole	1	115
LERCH P. / L. KREIENBÜHL: Die Anwendung radiochemischer Analysenmethoden zur Bestimmung von Zink- und Calciumspuren in Gallium	11	519
LERCH P. / M. QUIJANO / G. BANNA: Détermination de faibles quantités de radiostrontium dans les os humains	11	524
LERCH P. / A. VOGEL-LUDIN: Auto-atténuation de la radiation β dans les sources radioactives épaisses	11	522
LOCCHI S. / H. BÜRKI / W. NOWACKI: Zur Kristallstruktur der β -Form des Zinkhydroxyd-(2,4)-Dinitrophenolates	12	561
LUDI A. / S. LOCCHI / Y. IITAKA: Über die Kristallstruktur von CoOHBr	11	532
MAURON J. / J.E. FOLK / T. SHIOTA: L'inhibition de la croissance bactérienne par la S-(β -aminoéthyl)-cystéine. Rôle privilégié des dipeptides ayant la lysine ou son analogue en position N-terminale	8	426
MONNIER D.: Analyse par activation aux neutrons des isotopes à courtes périodes	11	512
MORET R. / G. BRUNISHOLZ: Perfectionnement de l'analyse des terres rares par chromatographie de déplacement sur échangeurs d'ions	4	313
NAKATEN H.: Kontinuierliche Herstellung von Azofarbstoffpigmenten	1	156
NOWACKI W.: Probleme der modernen Kristallographie und Strukturlehre	8	411
NOWACKI W. / M. H. MLADECK: Die Molekül- und Kristallstruktur von Cyclodecylamin·HCl·1½ H ₂ O	11	531
OSWALD H.R.: Die Anwendung der Feinbereichs-Elektronenbeugung bei der Strukturermittlung feinkristalliner Stoffe	8	420
PARIS R.: Les métaux d'actualité. Les espoirs et les déceptions qu'ils suscitent	9	443
PESTEMER M.: Über die Infrarotabsorptionsspektren von Polymethinfarbstoffen	1	31
PORTER G.: The Role of the Triplet State in Dye Photochemistry	1	63
PORTMANN P. / G. GERFAUX: Purification et propriétés de la phosphatase alcaline rénale de cheval	8	428
PORTMANN P. / C. D. SCHOELLER: L'influence des rayons X sur l'activité enzymatique de la moelle osseuse du rat	8	431
PRESTON C. / A.S. FERN: The Fixation of Dyes, Containing a Dichloro-s-Triazinyl Group, on Cellulose	1	177
PULLMAN B.: Quelques aspects de la relation entre la structure moléculaire et les spectres ultra-violetts	1	4
RIESTER O.: Über Neutroxyanine	1	75
RODEWALD H.J.: Neues über die schwedische Diamantsynthese und andere metallkatalysierte polymorphe Umwandlungen	2	251
RODEWALD H.J.: Neues über die südafrikanische Diamantsynthese im Rahmen der Mehrstoffpolymorphie	6	358
SCHEIBE G.: Die energetische Lage angeregter Zustände bei Molekeln und Farbstoffen und ihre Beziehung zu chemischen und photochemischen Eigenschaften	1	10

	Heft Fasc.	Seite Page
SCHENKEL H.: Zur Darstellung der Leukoschwefelsäureester von Küpenfarbstoffen	1	203
SCHINDLER P. / M. REINERT: Das Potential der Pb(-Hg), PbF ₂ -Elektrode in KF-KNO ₃ -Lösungen konstanter Ionenstärke	11	534
SCHUMACHER E.: Untersuchungen an eingefrorenen, reaktionsfähigen Substanzen	10	471
SCHWYZER R. / W. RITTEL / H. KAPPELER / B. ISELIN: Synthese von Peptiden mit hoher corticotroper Wirkung	4	312
SEIDEL C. F. / M. STOLL: Konstitution und Synthese des Oxyds C ₁₀ H ₁₈ O aus bulgarischem Rosenöl .	4	311
SIEGWART Y.: Die glasfaserverstärkten Kunststoffe	12	543
STAMM O. A. / H. ZOLLINGER: Untersuchungen der Azosynthese von Suckfüll und Dittmer mit Hilfe von schwerem Stickstoff	11	535
SUCKFÜLL F. / H. DITTMER: Synthese unsymmetrischer Azoverbindungen	1	137
SUREAU R.: Relation entre constitution, couleur et solidités à la lumière dans la série des colorants indazoliques basiques	1	195
TESTA E. / A. BONATI / G. PAGANI: Pyridoxyhydrazine und Derivate	4	314
THOMMEN H.: Recherches sur le Métabolisme de l'Apo-8'-caroténal	8	433
VOLTZ J.: Azamethine	1	168
WAHL H.: Nouveaux colorants azoïques dérivés des composés à méthyle réactif	1	126
WIZINGER R.: Die Inversion der Auxochrome	1	89
WILLI A. V.: Entropie-Energie-Beziehungen bei Reaktionen in Lösung und Strukturänderungen der Übergangszustände	12	558
WILLI A. V.: Kinetik und Mechanismen elektrophiler aromatischer Substitutionen durch Wasserstoff- ionen	2	239
ZAHN H.: N,O-Peptidylverschiebung, Disulfidaustausch und Lanthioninbildung in Wolle und anderen cystinhaltigen Proteinen	7	378
ZOLLINGER H.: Untersuchungen über den Färbemechanismus von Reaktivfarbstoffen	1	186
ZWICKY H.: Über die spektrale photographische Sensibilisation	4	300

Autorenverzeichnis / Table des auteurs

Autoren von Originalarbeiten, Chronik (C), Informationen (N), Mitteilungen (M), Versammlungen (V) und von besprochenen Büchern (B)

A

Ackermann H. V 578
 Adams R. B 325
 Adamson A. W. B 293
 Aebi H. V 405
 Ahrens L. H. B 469
 Allais A. B 440
 Allner K. 516; V 573
 Ammann-Braß A. C 401
 Amstutz E. V 368
 Anner G. V 575
 Arias I. M. B 263
 Arn H. V 578
 Asselineau, B 293
 Aten A. H. jr. B 237
 Aten A. H. W. B 291
 Avery D. G. B 467
 Azaroff L. V. B 441

B

Bach R. 462
 Baddenhausen H. B 291
 Baer D. R. B 292
 Balaceanu J. C. B 497
 Banna G. 524; V 576
 Barltrop J. A. B 582
 Barner R. 492
 Barrier P. V 322
 Basolo F. B 582
 Baudet P. C 228; V 321
 Baumann H. 163
 Baunok I. 365
 Bayer J. 555
 Belcher R. B 236
 Bell R. P. B 263
 Bergmann E. D. B 325
 Bergström S. B 293
 Berliner R. W. B 468
 Bernard S. A. B 497
 Bernauer Karl, V 320, 571
 Bernauer Klaus, V 576
 Bernhard K. V 404, 406
 Bezzegh M. V 539
 Bickel M. H. V 404
 Bijvoet J. M. B 291
 Bjerrum J. B 266
 Black W. B 542
 Blanc J. V 574
 Bloch K. B 293
 Böhm W. B 467
 Boissonnas R. A. V 575
 Bonati A. 314
 Bonnard M. V 322
 Borgström, B 293
 Borgulya J. 492

Born H.-J. B 291
 Borrmann G. B 291
 Boßhard P. 528, 530; V 578
 Bradley W. 147
 Bragg W. L. B 291
 Brandenberger E. B 348; V 232
 Bransom S. H. B 439
 Brauer G. B 265
 Brauns D. A. und F. E. B 373
 Braunwalder A. 461
 Brenner N. B 409
 Brooker L. G. S. 87
 Bossi A. V 575
 Brown J. B. B 263
 Brunisholz G. 313
 Brunner M. V 322
 Bunbury H. M. B 542
 Bunnett J. F. B 497
 Burger A. B 466, 469
 Bürki H. 561
 Buser Therese, V 346, 539
 Butenandt A. B 261

C

Candardjis B. V 539
 Carruthers W. B 582
 Cherbuliez E. 327
 Chilton C. B 325
 Chovin P. B 293
 Coates V. J. B 409
 Collie B. B 542
 Colmant P. B 467
 Conn G. K. T. B 467
 Cook J. W. B 582
 Cooper D. G. B 440
 Cope A. C. B 292
 Coryell C. D. B 294
 Costa E. B 265
 Courtel R. V 322
 Curti R. 557
 Custer R. L. B 292
 Czekalla J. 26

D

Dailey B. P. B 325
 Dall'Asta L. V 572
 Dal Nogare S. B 441
 Dane E. B 261
 D'Arcy P. F. B 466
 Darmois E. und G. B 293
 Dean J. A. B 262
 Decker K. B 325
 Dehnert J. 163
 Demole E. 286
 Dennilauler R. 115

Desvignes A. B 293
 Desvillers P. B 293
 Devoe J. R. B 468
 D'Eye R. W. M. B 264
 Dimroth K. 80
 Dittmer H. 137
 Dodge B. F. B 439
 Domange L. B 264
 Donaruma L. G. B 292
 Dormael A. van, 67
 Dörr F. 63
 Doty P. B 468
 Ducas G. V 322
 Dünkelberg E. A. M 230
 Dupond M. V 322
 Dussy P. V 578

E

Eaborn C. B 237
 Eggers J. 499
 Eggert J. 283, 295
 Eichenberger W. 565
 Eidelberg E. B 265
 Eley D. D. B 372
 Elias H.-G. 479
 Ellis G. P. B 466
 Eloy F. V 574
 Engel L. L. B 439
 Epprecht W. B 348
 Erhard K. 400
 Escarfail J. P. 435
 Estèbe P. V 322
 Eugster C. H. 516, 518, 528,
 530; V 320, 573, 575, 578
 Euler U. S. v. B 468
 Ewald P. P. B 291
 Exer B. V 404
 Eysenck H. J. B 265

F

Fabrycy A. 552
 Fagerson I. S. B 409
 Fallab S. V 576
 Fava M. V 322
 Feigl F. B 468
 Feitknecht W. 533; V 578
 Fern A. S. 177
 Ferrario P. V 572
 Ferrero P. 333
 Ferry J. D. B 409
 Ficken G. E. 110
 Finger G. C. B 581
 Fitts D. D. B 292
 Flammersfeld A. B 291
 Flatt R. B 293

Foerst W. B 409
 Folk J. E. 426
 Foster H. B 441
 Fraenkel G. K. B 325
 Frey A. J. V 575
 Fried J. B 439
 Frieß S. L. B 497
 Frisch O. R. B 291
 Fromherz H. B 326
 Frost A. A. B 372
 Fuchs O. B 348

G

Gale E. F. B 326
 Gastambide B. V 574
 Gauthier J. A. B 293
 Gay R. B 467
 Gaze R. M. B 265
 Gentner W. B 291
 Gerber A. V 232
 Gerfaux G. 428
 Ginsburg D. B 325
 Ginsburg M. B 466
 Girwood R. H. B 263
 Gmeindl P. B 580
 Gmünder J. V 573
 Goetschel J.-D. V 404
 Gold A. M. V 322
 Götte H. B 291
 Govaerts J. B 325
 Govindachari T. R. V 321
 Graddon D. P. B 441
 Graf E. B 409
 Graf P. M 319; V 368
 Grampoloff A. V. V 321
 Gräsbeck R. B 263
 Graßmann P. B 348
 Grigull U. B 580
 Grimley T. B. B 372
 Grob E. C. 308, 565; V 321
 Grohn H. B 373
 Grubenmann A. 461
 Grütter W. F. V 576
 Gugerli U. 39
 Guinier A. B 291
 Gutowsky H. S. B 325
 Guttmann S. V 575

H

Habermann 339
 Hachihama Y. B 373
 Hais I. M. B 236
 Haïssinsky M. B 467
 Halter J. V 539
 Hamann K. B 262

- Häring M. 555
 Harper C. A. B 580
 Hartmann H. V 346
 Hedge N. B 581
 Heilbronner E. 35
 Heitler W. B 291
 Heldt W. Z. B 292
 Heller H. B 466
 Heller W. B 292
 Hemmerich P. V 405
 Herber R. H. B 236
 Herz A. B 265
 Heusler K. V 575
 Hevesy G. v. B 291
 Heyrovsky J. B 262
 Higgins J. B 497
 Hiller L. A. B 236
 Hirschhausen H. v. B 582
 Hoarau J. B 467
 Hofmann A. 518; V 573
 Hofmann H. B 264
 Högl O. 351
 Hokin L. E. und M. R. B 265
 Hopff H. 193, 479
 Hoppe W. B 291
 Horeau A. 551; V 574
 Hosemann R. B 291
 Huber K. 365
 Huber P. V 539
 Hudson R. F. 394
 Huggins M. L. B 441
 Hügli F. 461
 Hügli H. M 319; V 368
 Hünig S. 133
 Hutchinson E. B 467
- I**
- Iitaka Y. 532
 Imhof A. B 467
 Imhoff K. B 292
 Iselin B. 312; V 321
 Isler O. 208; 321
 Isliker H. V 405
- J**
- Jaag E. 450
 Jaag O. V 539
 Jacot-Guillarmod H. V 405
 Jagodzinski H. B 291
 Jakob J. V 437
 Jander G. B 264
 Jecklin L. B 409
 Jeunet F. V 405
 Josien L. B 467
 Jost A. B 468
 Jucker, B 466
 Jucker E. 267, 573
 Jucker H. V 539
 Jungens J. C. B 497
- K**
- Kalberer F. V 406
 Kalvoda J. V 575
 Kappeler H. 312; V 321
 Karlik B. B 291
 Karlson P. B 373
 Karrer P. V 577
 Kaufmann H. B 409
 Ke B. B 441
 Kendall J. D. 110
 Kende A. S. B 292
 Kingery W. D. B 348
 Kirk R. E. B 292
 Kirschner K. 308, 321
 Klages F. B 580
 Klyne W. B 292
 Knott E. B. 106
 Koch P.-A. B 261
 Koch R. C. B 294
 Kölbel H. B 236
 Koller P. M 319
 Kolthoff I. M. B 441
 Kompaneets A. S. B 409
 Krc J. jr. B 441
 Kreienbühl L. 519; V 576
 Kreis W. V 406
 Kückler L. B 291
 Kuhn H. 53
 Kurth H. B 263
 Kyburz E. V 575
- L**
- Labhart H. 20
 Lacombe P. M 319; V 368
 Lapin H. 551; V 574
 Lardon A. 310; V 321
 Larive H. 115
 Lauber E. V 405
 Laue M. v. B 469
 Laves F. B 291
 Lederer, B 293
 LeFèvre C. G. und R. J. W. B 292
 Lehmann G. B 292
 Le Moan G. B 293
 Lenaers R. V 574
 Lerch P. 519, 522, 524; V 576
 Leuthardt F. B 373
 Lewis E. S. B 497
 Liebhafsky H. A. B 237
 Liebmann H. B 261, 266, 372
 Lindenmann A. V 573
 Linder A. B 97, 293
 Livingston R. B 497
 Locchi S. 532, 557, 561
 Lohr M. V 346
 Lonsdale Kathleen, B 291
 Loudon J. D. B 582
 Louis R. V 539
 Luck W. V 537
 Lucquin M. B 467
 Ludi A. 532, 533; V 578
- Ludwig F. B 237
 Lumbroso M. B 467
 Lüscher E. F. V 320, 570
 Lüthi Max, M 230; V 232
 Lynen F. 308; B 325; V 321
- M**
- Maccoll A. B 497
 Macek K. B 236
 MacNichol E. F. B 497
 Majer J. R. B 581
 Manegold E. B 262
 Mardones J. B 265
 Mariani L. V 577
 Marmier P. M 319; V 368
 Martin A. J. B 441
 Marvel C. S. B 468
 Mathieu J. B 440
 Mattenheimer H. 339; B 497
 Mauron J. 426
 Mayer-Kaup H. B 264
 Mead J. F. B 293
 Mehta N. C. 462
 Meier-Cattani H. V 437
 Meites L. B 325
 Melander L. B 439
 Merewether J. W. T. B 373
 Messikommer B. H. V 576
 Meystre Ch. V 575
 Michelsen E. V 539
 Mießner H. B 580
 Mitchell J. jr. B 441
 Mladeck M. H. 531
 Mohler H. B 348; V 538
 Moilliet J. L. B 542
 Mondain-Monval P. B 467
 Monnier D. 512; V 538, 571
 Moore C. V. B 468
 Moore D. H. B 325
 Moore F. L. B 469
 Moret R. 313
 Morse B. K. B 497
 Moussebois C. V 574
 Müller O. H. B 325
- N**
- Nakaten H. 156
 Naves Y.-R. V 321
 Neilands J. B. B 441
 Neunhoeffler O. B 292
 Newman M. S. B 294
 Nicolaus B. V 577
 Nitschmann H. M 231
 Noebels H. J. B 409
 Noller C. R. B 264
 Noll W. B 440
 Nordstrand R. A. van, B 372
 Nowacki W. V 407, 411, 531, 561
 Nozoe T. B 582
 Nutten A. J. B 236
 Nyburg C. S. B 441
- O**
- Olah G. B 468
 Olsen H. B 291
 O'Reilly D. E. B 372
 Orgel L. E. B 581
 Oster G. B 292
 Oswald H. R. 420
 Othmer D. F. B 292
 Ott E. V 574
 Otto J. B 292
- P**
- Pagani G. 314
 Paneth F. A. B 291
 Pappas A. C. B 291
 Pappo R. B 325
 Pâris R. 443
 Parker A. C. B 292
 Parkes M. W. B 466
 Parmarter S. M. B 325
 Pacault A. B 467
 Pascal P. B 467
 Paterson D. A. B 266
 Patrick C. R. B 581
 Paulus W. V 575
 Pearson R. G. B 372, 582
 Pease D. C. B 263
 Peet C. S. B 266
 Percheron P. B 293
 Pestemer M. 31
 Pfeiffer C. C. B 265
 Pfeiffer H. G. B 237
 Pfister K. 295
 Pflugshaupt R. P. 565
 Phillips R. R. B 325
 Pincus G. B 439
 Pines H. B 372
 Planta C. v. V 575
 Plattner G. V 232
 Porter G. 63
 Portmann P. 428, 431
 Fowler J. G. B 292
 Prabucki A. L. V 538
 Prelog V. V 322
 Preston C. 177
 Prins D. A. V 321
 Proctor G. 492
 Proskauer E. S. B 441
 Przibram K. B 291
 Puck T. T. B 468
 Pullman B. 4
 Putnam F. W. B 262
- Q**
- Quijano M. 524; V 576
- R**
- Radmacher W. B 497
 Rahn R. B 468
 Reichstein T. 310; V 321

VIII

- Reinert M. 534
 Reinhold J. C. B 263
 Renner U. V 321
 Rentschler H. V 537
 Ricketts C. R. B 582
 Riehl N. B 291
 Riestler O. 75
 Riganti V. 557
 Rittel W. 312; V 321
 Roberts E. B 265
 Robinson R. B 373
 Robinson R. A. B 372
 Rodewald H. J. 251, 358
 Rogers N. A. J. B 582
 Rondestvedt C. S. jr. B 292
 Rosbaud P. B 291
 Rosenblum S. B 291
 Rosenkranz Ruth Ellen 516;
 V 573
 Rüegg R. 208, 288; V 321
 Rutschmann J. V 406
 Ryselberghe P. van, B 467
- S
- Safranski L. W. B 441
 Salomon T. V 322
 Sandorfy C. B 582
 Saunders B. C. B 581
 Saunders W. S. B 497
 Scheibe G. 10
 Schenkel H. 203
 Scheraga H. A. B 292
 Schindler P. 534; V 578
 Schlapfer H. V 437
 Schmeder J. V 322
 Schmid H. 492; V 234, 577
 Schmutz J. V 321
 Schoeller C. D. 431
 Schramm W. B 236
 Schudel P. 208
 Schueler F. W. B 265
 Schuhknecht W. B 439
 Schulze J. B 236
 Schumacher E. 471
- Schwarz H. A. B 263
 Schwarzenbach G. B 265, 266
 Schwed P. V 406
 Schwieter U. 288; V 321
 Schwyzer R. 312; V 321
 Seaborg G. T. B 291
 Seidel C. F. 311; V 321
 Seligson D. B 497
 Selwood P. W. B 325, 372
 Sharpe A. G. B 581
 Shedlovsky T. B 325
 Shiota T. 426
 Siegwart Y. 543
 Signer R. B 292
 Sillén L. G. B 266
 Simon W. 435
 Sinohara H. 339
 Siri W. E. B 325
 Spiro M. B 325
 Spring F. V 233
 Sky-Peck H. 339
 Slater J. D. H. B 466
 Smith P. A. S. B 292
 Smith W. G. B 466
 Smithies J. H. B 265
 Smyth C.-P. B 292
 Sobotka H. B 263
 Sourisseau M. G. B 467
 Stacey M. B 581
 Stadler P. A. V 575
 Stamm O. A. 535
 Stammler H. A. B 261
 Stas J. B 292
 Staudinger H. B 292, 440
 Stauffacher D. V 322
 Steiner H. B 373
 Stephan P. B 264
 Stewart C. P. B 263
 Stewart D. W. B 325
 Steyermark A. B 581
 Stokes R. H. B 372
 Stoll M. 311; V 321
 Suckfüll F. 137
 Sureau R. 195
 Surrey A. R. B 466
- T
- Talbot G. V 322
 Tassford C. B 325
 Tatlow J. C. B 581
 Taylor E. P. B 466
 Taylor S. R. B 469
 Tedder J. M. B 581
 Testa E. 314; V 577
 Thommen H. 433
 Thompson J. D. 147
 Tobolsky A. V. B 580
 Tolbert B. M. B 325
 Trautzi K. V 233
 Trefzer R. V 407
 Tricerri S. V 572
 Troxler F. V 575
 Trumbull E. R. B 292
 Türler H. V. 232, 233
- U
- Urech J. V 573
- V
- Valls J. B 440
 Vasil'ev V. P. B 266
 Vischer E. V 573
 Vogel J. 538
 Vogel-Ludin A. 522; V 576
 Vollmer E. P. B 439
 Voltz J. 168
 Vuilleumier J.-P. V 404
- W
- Wahl H. 126
 Wagner G. N 568
 Wait E. B 264
 Walaszek E. J. B 265
 Wall R. F. B 409
 Waring C. E. B 292
 Warozonek S. B 325
 Waters W. A. B 582
 Weidele O. V 234
- Weiß P. B 468
 Weißberger A. B 261, 292, 325,
 441, 497
 Weißmann Ch. V 577
 Weisz P. B. B 372
 Wergeland H. B 291
 West G. R. B 466
 West W. B 292
 Wettstein A. V 573, 575
 Wheland G. W. B 264
 Wieland P. V 575
 Wieland Th. V 320
 Wieland W. M 319; V 368
 Wien R. B 466
 Wiesner L. B 291
 Wikén T. B 373
 Wille F. B 261
 Willi A. V. 239, 558
 Winnacker K. B 291
 Winslow E. H. B 237
 Wittenberger W. B 440
 Wizinger R. 89
 Woggen H. B 292
 Wolkenstein Th. B 372
 Wotherspoon N. B 292
 Wu C. S. B 291
 Wuest H. 286
 Wyckoff R. W. G. B 265
- Y
- Yates D. H. C. B 372
 Yatsimirskii K. B. B 266
- Z
- Zäch C. V 539
 Zahn H. 378
 Zamojski A. V 322
 Zehender F. V 346, 437
 Zehnder K. V 406
 Zeldovich I. B. B 409
 Zemany P. D. B 237
 Zimen K. E. B 291
 Zollinger H. 186, 535
 Zwicky H. 300

Sachverzeichnis / Table de matières

B = Buchbesprechungen / C = Chronik / M = Mitteilungen / N = Informationen / V = Vortragsreferate

Titel ohne Bemerkungen weisen auf Originalarbeiten

- A**
2. Abfluß- und Wasserbehandlungs-Ausstellung und -Konferenz, in London, 31. Oktober bis 3. November 1961, N 318
- Absorption, X-Ray - and Emission in Analytical Chemistry, B 237
- Absorptionsbanden von Farbstoffen, Methoden der Zuordnung von - zu berechneten Übergängen, 20
- Abwasser, Gifte und radioaktive Substanzen im -, B 266
- Abwasser-Biologie; Handbuch der Frischwasser- und -, Band II, Lfg. 5 und 6, B 261; Lfg. 7, B 372
- Abwasserbiologische Kurse, in München, 2. bis 6. Oktober 1961, N 318; 5. bis 9. März, N 567
- Abwasserfachleute, Verband Schweizerischer -, V 346, 437
- Abwasserreinigung; Tagung über -, in Zürich, 24. März 1961, V 346, 437
- Accademia Nazionale dei XL, Roma, C 567
- Academic Press, New York/London, N 567
- 2-Acetylbenzochinon, Abnormale Diels-Alder-Reaktionen zwischen - und Furanen, 528; V 578
- 2-Acetyl-3-(α -Furyl)-1,4-Benzochinon, Umsetzungen am -, 530; V 578
- Achema-Jahrbuch 1959/1961, N 228
- Achema 1961, in Frankfurt am Main, 9. bis 17. Juni, N 367
- acide N-benzoyl-p-amino-salicylique (BPAS), Sort de l'- dans l'organisme de la souris et du rat, V 405
- Acrylnitril, Broschüre über -, N 403
- Activation Analysis Handbook, B 294
- activation aux neutrons des isotopes à courtes périodes, Analyse par -, 512; V 571
- α -Acylaminozimtsäure, Untersuchungen über ungesättigte Oxazolone-(5) und Derivate der -, V 572
- Acylation, The Mechanism of -, 394
- Advanced Organic Chemistry, B 264
- Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. XII, B 372
- Advances in Clinical Chemistry, Vol. 3, B 263
- Advances in Fluorine Chemistry, Vol. 2, B 581
- Aerosol-Kongreß; 3. Internationaler -, in Luzern, 4. bis 6. Oktober 1961, N 289, 463
- Agfa Aktiengesellschaft, Leverkusen, 75, 499; C 401; N 367, 494
- Akademie der Rumänischen Volksrepublik, Bukarest; Organisch-chemische Forschungslaboratorien, N 228
- akademischen Ingenieurberufe, Die -, B 467
- aktivierte Essigsäure, Die -, B 325
- Alkaloide aus einer afrikanischen Apocynaceae, Über die -, V 322
- Alkaloide und Antibiotika, V 321
- Alkaloiden, Korrelationsreaktionen bei Calceen- und Strychnos- und Versuche zu ihrer Nachahmung an Modellverbindungen, V 571
- Allylierung, Umwandlung von Phenolen in allylierte *para*-Dienone durch direkte -, 492
- Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft, Neuhausen am Rheinfl, Forschungsinstitut, 251, 358
- Zürich, M 231
- Amanita phalloides*, Giftstoffe des Grünen Knollenblätterpilzes (-), V 320
- American Chemical Society, C 536; N 463, 494
- American Cyanamid Company, Cologny-Genève, C 366
- Amines, Liquid-Liquid Extraction with High-Molecular-Weight -, B 469
- Amines, Reactions of Diazonium Salts with Phenols and - in Non-Aqueous Media, 147
AMMANN H. C 317; M 319; N 536
- Analogiebetrachtungen und Analogrechner zur quantenmechanischen Behandlung der Lichtabsorption der Farbstoffe, 53
- analyse bromatologique, Mises au point de chimie analytique pure et appliquée et d' -, 8^e série, B 293
- analyse des terres rares, Perfectionnement de l'- par chromatographie de déplacement sur échangeurs d'ions, 313
- Analyse par activation aux neutrons des isotopes à courtes périodes, 512; V 571
- Analyse, Qualitative -, B 264
- analyse qualitative, Précis d' -, B 293
- Analysenmethoden, Die Anwendung radiochemischer - zur Bestimmung von Zink- und Calciumspuren in Gallium, 519; V 576
- Analysenmethoden von Pflanzenschutzmitteln; Orientierung über Aufgaben und Ziele der CPAC (Europäische Arbeitsgruppe für -), V 539
- Analysis Handbook, Activation -, B 294
- Analysis, Organic -, Vol. IV, B 441
- Analysis of Organic Structures, X-Ray -, B 441
- Analysis, Quantitative Inorganic -, B 236
- Analysis, Spectrochemical -, B 469
- Analysis, Spot Tests in Organic -, B 468
- Analytical Chemistry, X-Ray Absorption and Emission in -, B 237
- analytische Chemie und angewandte Spektroskopie; 13. Kongreß über -, in Pittsburgh, 5. bis 9. März 1962, N 436
- Analytische Trennung und Identifizierung organischer Substanzen, B 292
- analytische und angewandte Chemie, Schweizerische Gesellschaft für -; Jahresversammlung in Lugano, 1./2. September 1961, N 403; V 537
- Angewandte Chemie*, englische Ausgabe, N 436
- Angst & Pfister AG, Zürich, Mitteilungen 326
- anorganisch-chemische Praktikum, Lehrgang für das -, B 265
- anorganischen Chemie, Grundlagen der -, B 409
- Anorganischen Chemie, Handbuch der Präparativen -, Band I, B 265
- Antibiotika, Alkaloide und -, V 321
- Antibiotika in Futtermitteln, Nachweis der -, V 539
- Apo-8'-caroténal, Recherches sur le Métabolisme de l' -, 433
- Apocynaceae, Über die Alkaloide aus einer afrikanischen -, V 322
- Apotheker, Fortbildungskurs für - an der Universität Basel, 267
- Apothekerverein des Kantons Bern, Stiftung zur Förderung des pharmazeutischen Nachwuchses an der Universität Bern, C 402
- Applied Thermodynamics, B 439
- Arbeitserinnerungen, B 440
- Arbeitsschutz, Internationales Informationszentrum für -, N 258
- ARIGONI D. C 344, 494
- aromatischer Substitutionen, Kinetik und Mechanismen elektrophiler - durch Wasserstoffionen, 239
- aromatischer Systeme; Über benzolige Tropylium-Kationen: ein Beitrag zur Kenntnis der Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe -, 35
- Aspidosperma*, Phytochemische Betrachtungen zum Genus -, V 321
- Association des Chimistes de Genève, N 228, 258, 318
- Äther, Broschüre über -, N 289
- Äthylacetat, Katalytische Wirkung von Cellulose bei der Chromatographie mit -, 462
- Atlas Chemical Industries, Inc. (früher Atlas Powder Company), Wilmington (USA), N 494
- «Atome für den Frieden», Preis -, C 289

X

- «Atoms for Peace», 3. Konferenz – in Genf, August 1963, N 258
- Atomenergie, Eidgenössische Kommission für –, C 228
- Atomenergie, Einführung in die –, N 258
- Atomenergie, Katalog der Kurse über –, N 536
- Atomenergie-Organisation, Internationale –, N 228, 289
- Atomenergie, Schweizerische Vereinigung für –, C 402; M 319; V 346, 368, 539
- Atomkerns, Ein neues Bild des –, N 403
- Atomwissenschaft, Schweizerische Kommission für –, C 366
- Ausstellung für Verpackungswesen, in London, 5. bis 15. September 1961, N 367, 403
- Auto-atténuation de la radiation β dans les sources radioactives épaisses, 522; V 576
- Auxochrome, Die Inversion der –, 89
- Azamethine, 168
- Aza-methin, The Influence of Bridging on the Colour of Polymethin and – Dyes, 110
- Azochemie, Neue Wege in die –, 133
- Azofarbstoffpigmente, Kontinuierliche Herstellung von –, 156
- azoïques, Nouveaux colorants – dérivés des composés à méthyle réactif, 126
- Azosynthese von SUCKFÜLL und DITTMER, Untersuchung der – mit Hilfe von schwerem Stickstoff, 535
- Azoverbindungen, Synthese unsymmetrischer –, 137
- B**
- BACK G. C 317
- Bacterial Cell, Synthesis and Organisation in the –, B 325
- BADDILEY J. N 344
- Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein, 163
- Baeyer-Denkstätte, Adolf-von- –, C 401
- BAMBAUER H.-U. C 436
- barbiturique, Répartition et dégradation d'un – chez le rat et le chien, V 404
- BARNSTEDT G. N 367
- «base méthylène», Structure et propriétés chimiques de la – dérivée du 2-méthylbenzothiazole, 115
- Basler Chemische Gesellschaft, 351, 471; N 228, 258, 289, 318, 344, 367, 536, 567
- BATTERSBY A. R. N 228
- BATZER H. M 464
- BAUER B. C 228
- BAUM E. C 344
- Baustoffe, Materialprüfstelle für –, C 228
- Bayer AG; Farbenfabriken –, Leverkusen, Azo-Laboratorium, 137
– Wissenschaftliches Hauptlaboratorium, 31; M 464
- Bayer-Medaille, Dr.-Carl-Joseph- –, C 463
- Bayrische Biologische Versuchsanstalt, München, N 318, 567
- BECKETT A. H. N 318, 436
- Beimischungen in Lebensmitteln, Das Problem der fremden –, 351
- Beiträge zur Physik und Chemie des 20. Jahrhunderts, B 291
- BEKESY G. v. C 536
- BÉNÉ G. N 318, 366
- Benoist-Stiftung, Marcel- –, C 366, 567
- 1,4-Benzochinon, Umsetzungen am 2-Acetyl-3-(α -Furyl)- –, 530; V 578
- benzologe Tropylium-Kationen, Über –: ein Beitrag zur Kenntnis der Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe aromatischer Systeme, 35
- Berechnung von Säure-Basen-Gleichgewichten in nichtwässrigen Medien, Programmgesteuerte –, 435
- BERG W. F. C 463; N 228, 494, 536
- BERGEN W. v. C 436
- III. Bericht über die physikalisch-chemische Untersuchung des Rheinwassers 1956–1958 der Internationalen Kommission zum Schutze des Rheins gegen Verunreinigung, B 264
- BERNAUER KARL, C 289
- Berner Biochemische Vereinigung, N 228, 258
- Berner Chemische Gesellschaft, 411; N 228, 258, 344, 367, 567
- BERNHARD K. C 366
- BETHE H. C 436
- BEYER O. C 258
- BICKEL G. C 366
- BIGLER N. N 536
- Bildaufzeichnung, Methoden der – mit Ausnahme der klassischen photographischen Verfahren, 295
- Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler, Kurzes Lehrbuch für –, B 373
- Biochemische Aspekte der Blutstillung, V 570
- Biochemische Laboratorium, Mikromethoden für das Klinisch-Chemische und –, B 497
- Bio-Chemistry, N 463
- Biochemistry Series, Ciba Lectures in Microbial –, Vol. 3, B 326
- Biochimiques, VI^{es} Journées – Latines 1961 à Genève, 426, 428, 431, 433; V 404
- Biological Activities of Steroids in Relation to Cancer, B 439
- Biologie; Handbuch der Frischwasser- und Abwasser- –, Band II, Lfg. 5 und 6, B 261; Lfg. 7, B 372
- biologische Laboratorien, Chemische und –, B 236
- Biophysik-Kongreß, Internationaler –, in Stockholm, 31. Juli bis 4. August 1961, N 318
- Biosynthese der Carotinoide, Neues über die –, 308; V 321
- BIRR E. J. N 344
- Blattpigmente, Neue chinoide –, V 320
- Blättern, Blüten und Früchten; Zur Bildung der Carotinoide in –, 565
- BLINNE K. M 464
- BLOCH E. C 402
- Blutspendedienst des Schweizerischen Roten Kreuzes, Bern, C 289, 436
- Blutstillung, Biochemische Aspekte der –, V 570
- Blüten und Früchten; Zur Bildung der Carotinoide in Blättern, –, 565
- BOER J. H. DE, N 567
- BOHR N. C 402, 436
- BOOTHE J. H. N 318
- BOOTHE J. H. N 318
- BORBELY F. C 228
- BOVERI W. C 228
- BRETSCHNEIDER H. N 228
- BRIDGEMAN P. W. C 536
- BROCKMANN H. N 344
- bromatologique, Mises au point de chimie analytique pure et appliquée et d'analyse –, 8^e série, B 293
- BRUN R. C 317
- Brüsseler Mustermesse; 34. Internationale –, 29. April bis 11. Mai 1961, N 318
– 35. –, 28. April bis 9. Mai 1962, N 403, 463
- BUCHER H. N 567
- Bücher, Weitere eingegangene –, B 237, 266, 294, 326, 349, 373, 409, 441, 469, 497, 542, 582
- Bücherbesprechungen, B 236, 261, 291, 325, 348, 372, 409, 439, 466, 497, 542, 580
- Bücherrezensenten:
- AEBI H. 237, 263, 468
- AMMANN H. 409, 581
- ARN H. 409
- BERNHARD K. 293
- BLOM A. V. 467
- BLONDEL B. 263
- BORTH R. 293
- BROCHON R. 293
- BÜRGIN A. 292
- BUSSMANN GERTRUD, 236
- CHARDONNENS H. 440
- COLOMBO J. P. 497
- DAH N. 263
- EUGSTER C. H. 292, 325
- FALLAB S. 262
- GISIGER L. 263
- GROB E. C. 325, 326
- GRÜN F. 293, 542
- GÜBELI O. 264
- GÜNTARD H. H. 439
- GUYER A. 292, 580
- GUYER P. 348, 372
- HELD F. 237, 440, 580
- HOPFF H. 291, 440
- HUBER K. 262, 440, 581
- HÜGI T. 469
- IBL N. 293, 439
- JAGGI H. 348
- KELLENBERGER E. 263
- KISTLER P. 236

Bücherrezensenten (Fortsetzung)

- KUHN W. 409
 LERCH P. 294, 325, 468, 469
 MARKER A. 466, 469
 MESSIKOMMER B. 497
 MONNIER D. 467
 MONNIER R. 348
 MOSIMANN H. 580
 MÜLLER A. 266
 MÜLLER J. 441
 MÜLLER R. 373
 NEF W. 326
 NITSCHMANN H. 262, 373, 497
 NOWACKI W. 265, 441, 469
 OSWALD H. R. 264, 265
 PFISTER H. R. 325
 PHILIPSBORN W. v. 441
 PREIS H. 237
 PRIMAS H. 582
 REY E. 261, 262, 409, 467
 RICHTERICH R. 265, 497
 RUF H. 373
 RUTISHAUSER M. 373
 SCHALTEGGER H. 264, 294, 580
 SCHINDLER P. 265, 293, 440, 582
 SCHNEIDER W. 236, 441, 581
 SCHÖNIGER W. 581
 SCHRADER J. 237
 SCHUMACHER E. 236
 SCHWARZENBACH G. 266
 SIGNER R. 441, 468
 STAMM O. 264, 468, 582
 TAGMANN E. 236
 TAMM C. 439
 TAVEL P. v. 467
 TRAUTZL K. 409
 WEIBEL J. 261
 WILLI A. V. 372, 439
 WIZINGER R. 468
 ZEHENDER F. 261, 266, 292, 372
 ZOLLINGER H. 261, 292, 325, 372, 497
- BÜHLER H. C 228
 Bühler Ltd., Evanston (USA), N 536
 Bühle & Co., Werkzeugmaschinenfabrik
 Oerlikon, M 230; V 232, 233
 bulgarischem Rosenöl, Konstitution und
 Synthese des Oxyds $C_{10}H_{18}O$ aus -, 311;
 V 321
 BURCKHARDT J. C 289
 BURGER, N 436
 BURRI W. M 319
 BUSER THERESE, M 331
 BUSER W. M 231
 Buser-Fonds, Wilhelm-, M 319
 2,3-Butylenglykol, Kritische Betrachtungen
 zum Nachweis eines Zucker- und Spritzzu-
 satzes zu Wein aus dem Gehalt an Glyce-
 rin und - (Verfahren Rebelein), V 537
- C
 $C_{10}H_{18}O$, Konstitution und Synthese des
 Oxyds - aus bulgarischem Rosenöl, 311;
 V 321
 Cahiers de synthèse organique, Vol. VII et
 VIII, B 440
 Calciumspuren in Gallium, Die Anwendung
 radiochemischer Analysenmethoden zur
 Bestimmung von Zink- und -, 519; V 576
 Calebassen- und Strychnos-Alkaloiden, Kor-
 relationsreaktionen bei - und Versuche zu
 ihrer Nachahmung an Modellverbindun-
 gen, V 571
 CALVIN M. C 536
 Cancer, Biological Activities of Steroids in
 Relation to -, B 439
 Caprolactam, N 436
 carène, Sur les produits obtenus à partir de
 de l'ozonolyse du (+)- Δ_3 - -, V 321
 caroténal, Recherches sur le Métabolisme de
 l'Apo-8'- -, 433
 Carotinoide in Blättern, Blüten und Früch-
 ten, Zur Bildung der -, 565
 Carotinoide, Neues über die Biosynthese der
 -, 308; V 321
 Carotinoide zur Färbung von Lebensmit-
 teln, Synthetische -, 208
 Casein, Über die Abspaltung eines Glyko-
 makropeptides bei der Einwirkung von
 Pepsin auf - bei pH 6,8, 339
 Catalysis, Advances in - and Related Sub-
 jects, Vol. XII, B 372
 CATHALA J. N 228, 494
 CELIO N. C 567
 Cellulose, Katalytische Wirkung von - bei
 der Chromatographie mit Äthylacetat,
 462
 Cellulose; The Fixation of Dyes, Containing
 a Dichloro-s-Triazinyl Group, on -, 177
 Cellulosefabrik Attisholz, N 567
 Centraal Laboratorium T. N. O., Delft, N 536
 Ceramics, Introduction to -, B 348
 CERN, Meyrin-Genf, Forschungsabteilung,
 C 317, 463
 Chelsea College of Science and Technology,
 School of Pharmacy, London, N 318
 Chemical and Petroleum Engineering Exhi-
 bition; Second -, in London, 20. bis 30.
 Juni 1962, N 463
 Chemical Institute of Canada, C 536
 Chemical Technology, Encyclopedia of -,
 2. Ergänzungsband, B 292
 Chemie der Kunststoffe, Die -, B 262
 Chemie der photographischen Farbentwick-
 lung, 499
 Chemie der psychotropen Pharmaka, 267
 Chemie einfacher β -Hydroxyfurane, Zur
 Kenntnis der -, 512; V 573
 Chemie, Repetitorium der -, B 497
 Chemie und Technologie der Silikone, B 440
 Chemie-Dissertationen 1960, 341
 Chemie-Ingenieur-Technik, Physikalische
 Grundlagen der -, B 348
 Chemie-Ingenieur-Wesen; Europäische Fö-
 deration für -, Jahresbericht 1959, N 258
 - 3. Kongreß, in London, 20. bis 25. Juni
 1962, N 258
 - 4. Internationales Gaschromatogra-
 phisches Symposium, in Hamburg,
 13. bis 16. Juni, N 344
 - 1. Europäisches Symposium «Süßwasser
 aus dem Meer», N 463
 Chemiker-Coloristen, Schweizerischer Ver-
 ein der -, C 317
 Chemiker schweizerischer Techniken, Ver-
 einigung diplomierter -, V 234, 407
 Chemikertreffen in Wien, 12. bis 14. Okto-
 ber 1961, N 436
 Chemiker Zeitschrift / Chemische Apparatur,
 C 344
 Chemiker-Zeitung, C 344
 Chemische Buch- und Zeitschriften-Ausstel-
 lung, in Mailand, 4. bis 9. November 1961,
 N 463
 Chemische Gesellschaft, Schweizerische -,
 V 320, 570
 Chemische Gesellschaft Zürich, N 228, 258,
 318, 345, 367
 chemischen Industrie, Projektierung und
 Vorkalkulation in der -, B 236
 chemische Industrie, Schweizerische -,
 Wirtschaft 234, 260, 290, 323, 347, 371,
 407, 438, 465, 495, 540, 578
 Chemisches Praktikum, Kleines -, B 261
 chemischen Technik, Grundlagen der -,
 Band 1, B 348
 Chemische Technologie, Band 4: Organische
 Technologie II, B 291
 Chemisch-technisches und physikalisch-che-
 misches Rechnen unter Berücksichtigung
 der höheren Mathematik, B 440
 Chemische und biologische Laboratorien, B
 236
 chemischen und photochemischen Eigen-
 schaften, Die energetische Lage angereg-
 ter Zustände bei Molekeln und Farbstof-
 fen und ihre Beziehung zu -, 10
 Chemische und röntgenographische Unter-
 suchungen an Silber-mesoperjodat, 557
 Chemische Unkrautbekämpfung, B 263
 Chemistry of Lignin, The -, Supplement
 Volume, B 373
 Chemistry, Principles of -, B 236
 CHERBULIEZ E. C 228; N 228
 cheval, Purification et propriétés de la phos-
 phatase alcaline rénale de -, 428
 chimie analytique pure et appliquée, Mises
 au point de - et d'analyse bromatologi-
 que, 8^e série, B 293
 Chimie générale et abrégé de chimie miné-
 rale, B 467
 chimie générale, Précis de - et de chimie
 minérale, Tome II, B 264
 chimie minérale, Nouveau traité de -, Tome
 XIII, B 467
 Chimie Nucléaire, Introduction à la -, B 325
 Chimie Organique, Symposium Internatio-
 nal de -, N 403
 Chindolins, Die Umlagerung von Indigo-
 dianil zu einem Derivat des -, 555

XII

- Chinon, Abnormale Diels-Alder-Reaktionen zwischen 2-Acetylbenzo- und Furanen, 528; V 578
- Chlorpyrimidinverbindungen, Nucleophile Substitutionsreaktionen an -, V 578
- CHOISY, C 402
- chromatographie de déplacement sur échangeurs d'ions, Perfectionnement de l'analyse des terres rares par -, 313
- Chromatographie, Katalytische Wirkung von Cellulose bei der - mit Äthylacetat, 462
- Chromatographie, La - en phase gazeuse et l'étude des goudrons, 333
- Chromatography, Gas -, B 409
- Chronik, C 228, 258, 289, 317, 344, 366, 401, 436, 463, 494, 536, 567
- Chrysler Corporation, C 536
- Ciba Aktiengesellschaft, Basel, 20, 312; C 258, 344, 366, 402; M 230, 231, 464; N 536; Mitteilungen 238, 266, 294, 350, 410, 442, 470, 498, 542
- Forschungslaboratorium, V 573, 575, 576
- Ciba Lectures in Microbial Biochemistry Series, Vol. 3, B 326
13. CITCE-Tagung, in Rom, 24. bis 29. September 1962, N 436
- Clinical Chemistry, Advances in -, Vol. 3, B 263
- Clinical Chemistry, Standard Methods of -, Vol. 3, B 497
- COCKROFT J. B. C 289
- Colloque Franco-Suisse über aktuelle Schmiermittel-Probleme, in Zürich, 24. bis 27. Februar 1961, V 322
- colorants azoïques dérivés des composés à méthyle réactif, Nouveaux -, 126
- colorants indazoliques basiques, Relation entre constitution, couleur et solidités à la lumière dans la série des -, 195
- colorants polyméthiniques, La dégénérescence mésomérique des -, 67
- Colour Chemistry, Symposium on -, Basle 1960, 3
- Colour, The Influence of Bridging on the - of Polymethin and Aza-methin Dyes, 110
- Columbia University, New York, C 494
- Compagnie Française des Matières Colorantes, Laboratoire Central de Recherches, Saint-Denis, 195
- Complex Compounds, Instability Constants of -, B 266
- Conférence Internationale des Arts Chimiques, in Paris, 25. April bis 4. Mai 1962, N 258, 403
- Conseil Européen du Code alimentaire, C 402
- Contamination, Radioactive - of Materials Used in Scientific Research, B 468
- Co²⁺, Ni²⁺ und Cu²⁺; Über die Lichtabsorption der Hydroxide, Halogenide und Hydroxidhalogenide von -, 533
- CoOHBr, Über die Kristallstruktur von -, 532
- Co-ordinative Chemistry, An Introduction to -, B 441
- Cornell University, Laboratory of Nuclear Studies, Ithaca (N. Y.), C 436; Medical College, New York, C 366
- Corrosion Science, N 436
- corticotroper Wirkung, Synthese von Peptiden mit hoher -, 312; V 321
- Cost Engineering in the Process Industries, B 325
- COURVOISIER B. C 366
- CPAC (Europäische Arbeitsgruppe für Analysenmethoden von Pflanzenschutzmitteln), Orientierung über Aufgaben und Ziele der -, V 539
- croissance bactérienne, L'inhibition de la - par la S-(β-aminoéthyl)-cystéine, 426
- Crystal Structures, Supplement V, B 265
- Cu²⁺; Über die Lichtabsorption der Hydroxide, Halogenide und Hydroxidhalogenide von Co²⁺, Ni²⁺ und -, 533
- Curare-Alkaloide, C 289
- Cyanamid European Research Institute, Cologny-Genève, 394
- Cyanines, Merocyanines and - from 2-Hydroxy- and 2-Mercaptothiazoles. Their Synthesis and Absorption Properties, 106
- Cyclodecylamin · HCl · 1 1/2 H₂O, Die Molekül- und Kristallstruktur von -, 531
- cystinhaltigen Proteinen; N,O-Peptidylverschiebung, Disulfidaustausch und Lanthioninbildung in Wolle und anderen -, 378
- cytotoxisch wirksamen Substanzen, Synthetische Versuche in der Gruppe der -, V 572
- ### D
- DAHN H. N 318
- Dampfdrucktabellen nichtassoziierender Stoffe, N 463
- DEBYE, N 318
- Dechema, Frankfurt am Main, N 318, 436, 463
- Dechema-Erfahrungsaustausch, N 258, 463
- Dechema-Monographien, N 567
- dégénérescence mésomérique des colorants polyméthiniques, La -, 67
- Dehydrogriseofulvin, Eine neue Ringöffnung von -, V 575
- Desarrollo Quimico Industrial S. A., Sabanaigo (Spanien), N 567
- DESHUSSES J. C 344
- Detergentien in Oberflächen-, Grund- und Abwasser; Kurzmethode für den Nachweis anionaktiver -, V 539
- Detonation, Theory of -, B 409
- Deutsche Akademie der Wissenschaften, Ostberlin, C 436
- Deutscher Arbeitskreis Vakuum, Frankfurt am Main, N 567
- Deutsche Gesellschaft für Photographie, C 401
- Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft, C 536
- Dewey & Almy AG, Zürich, M 464
- Diamantsynthese, Neues über die schwedische - und andere metallkatalysierte polymorphe Umwandlungen, 251
- Diamantsynthese, Neues über die südafrikanische - im Rahmen der Mehrstoffpolymorphie, 358
- 1,5-Diazacyclooctanreihe, Reaktionen in der -, V 573
- Diazastyrylfarbstoffe, Neue Synthesen für -, 163
- Diazonium Salts, Reactions of - with Phenols and Amines in Non-Aqueous Media, 147
- Dichloro-s-Triazinyl Group; The Fixation of Dyes, Containing a -, on Cellulose, 177
- DIEHL P. C 567
- Diels-Alder-Reaktionen mit einem aktivierten Furan: 3,4-Dimethoxyfuran, 518; V 573
- Diels-Alder-Reaktionen, Abnormale - zwischen 2-Acetylbenzochinon und Furanen, 528; V 578
- para-Dienone, Umwandlung von Phenolen in allylierte - durch direkte Allylierung, 492
- diesters, Nouvelle action du réactif de REFORMATSKY sur les nitriles-esters et les -, 551; V 574
- 3,4-Dimethoxyfuran; Diels-Alder-Reaktionen mit einem aktivierten Furan: -, 518; V 573
- DIMROTH, Discussion on the Paper Presented by Professor K. -, 87
- dipeptides, Rôle privilégié des - ayant la lysine ou son analogue en position N-terminale, 426
- diplomierter Chemiker schweizerischer Techniken, Vereinigung -, V 234, 407
- Dipolmomenten, Zwei elektro-optische Methoden zur Bestimmung von - angeregter Moleküle, 26
- Dissertationen, Chemie- - 1960, 341
- Disulfidaustausch; N,O-Peptidylverschiebung, - und Lanthioninbildung in Wolle und anderen cystinhaltigen Proteinen, 378
- DOBLER F. C 258
- DOLD A. C 494
- Dow Chemical International, Ltd. N 228, 344
- Dregamin; Zur Struktur von Vobasin, Tarnbernaemontamin und -, V 321
- DREIDING A. S. C 289
- DUCHOSAL W. C 567
- Du Pont Chemie GmbH, Düsseldorf, N 567
- Du Pont de Nemours, Wilmington (USA), N 494, 567
- Genève, N 403
- Durand & Huguenin AG, Basel, 203
- DU VIGNEAUD V. C 366

- DVM-Tag, in Würzburg, 16./17. März 1961, N 258
- Dye Photochemistry, The Role of the Triplet State in -, 63
- Dyes; The Fixation of -, Containing a Dichloro-s-Triazinyl Group, on Cellulose, 177
- Dyes, The Influence of Bridging on the Colour of Polymethin and Aza-methin -, 110
- Dyers Research Medal, C 344
- E**
- Eastman Kodak Company, Rochester (N. Y.), Research Laboratories, 87
- échangeurs d'ions, Perfectionnement de l'analyse des terres rares par chromatographie de déplacement sur -, 313
- EGGERS J. N 367
- EGGERT J. N 401, 494
- EGLOFF E. C. N 318
- Eidgenössisches Amt für Maß und Gewicht, N 567
- Eidgenössisches Gesundheitsamt, Bern, 351; C 402; N 318, 367
- Eidgenössische Kommission für Atomenergie, C 228
- Eidgenössische Landwirtschaftliche Versuchsanstalt, Liebefeld-Bern, V 539
- Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, C 402; V 368
- Eidgenössische Pharmakopöekommission, C 366
- Eidgenössische Pulverfabrik Wimmis, V 232
- Eidgenössische Prüfanstalt für Brennstoffe, C 402
- Eidgenössische Strahlenschutzverordnung, Entwurf für eine -, N 568
- Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, C 258, 344, 366, 402, 436, 463, 494; M 319, 464; N 536; V 368
- Agrikulturchemisches Institut, 462
- Dissertationen, 343
- Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, V 539
- Gesellschaft zur Förderung der Forschung an der ETH, C 402
- Institut für Tierernährung, V 538, 539
- Laboratorium für anorganische Chemie, N 258, 344, 367
- Laboratorium für Organische Chemie, 35, 311, 435, 479
- Photographisches Institut, 283, 295; C 317, 401, 463
- Photographisches Kolloquium, 499; N 258, 318, 345, 367, 494, 536, 567
- Technisch-Chemisches Laboratorium, 186, 193, 535; N 258
- Vereinigung schweizerischer Betriebsingenieure, N 228
- WEHRLI CH. C 228
- Zentenerfonds, C 402
- Eidgenössische Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau, Wädenswil, V 407, 537, 539
- Einführung in die organische Chemie, B 580
- Einführung in die theoretische organische Chemie, Band I, B 468
- eingefrorenen, reaktionsfähigen Substanzen; Untersuchungen an -, 471
- Eisen; Farbe und Lichtabsorption von Hydroxokomplexen, festen Hydroxiden und Oxiden von dreiwertigem -, V 578
- Electrochimie théorique, B 293
- Electrolyte Solutions, 372
- Electron Microscopy, Histological Techniques for -, B 263
- Electronic Packaging with Resins, B 580
- elektrischen Isolierstoffe, Enzyklopädie der -, B 236
- Elektrode, Das Potential der Pb(-Hg), PbF₂- in KF-KNO₃-Lösungen konstanter Ionenstärke, 534
- Elektronenbeugung, Die Anwendung der Feinbereichs- - bei der Strukturermittlung feinkristalliner Stoffe, 420
- Elektronenmissionsmikroskop, Mitteilungen 410
- Elektronenmikroskopische Tagung, 6. Schweizerische - 1961 in Bern, 420
- Elektronenrechner, Programmierkurse für -, N 258
- Elektronenspektren in der theoretischen Chemie, Die -, B 582
- elektro-optische Methoden zur Bestimmung von Dipolmomenten angeregter Moleküle, Zwei -, 26
- Elektrotechnische Ausstellung, in London, 5. bis 9. April 1961, N 228
- Element 103 (Lawrencium), C 344
- Elementarteilchen, Neues - des Atomkerns, N 494
- ELIAS H. G. C 258
- EMELÉUS H. J. N 436
- EMPA, Hauptabteilung B, Zürich, C 402; V 368
- Hauptabteilung C, St. Gallen, M 231
- Emser Werke AG, C 317; N 436
- Encyclopedia of Chemical Technology, 2. Ergänzungsband, B 292
- Encyklopädie der technischen Chemie, Ullmanns -, 12. Band, B 409; Band 2/1, B 581
- Energia e Industrias Aragonesas S. A., Madrid, N 567
- Engelhard Industries, Newark; Technical Bulletin der -, N 367
- Entropie-Energie-Beziehungen bei Reaktionen in Lösung und Strukturänderungen der Übergangszustände, 558
- Enzyklopädie der elektrischen Isolierstoffe, B 237
- enzymatique, L'influence des rayons X sur l'activité - de la moelle osseuse du rat, 431
- Enzymologia biologica et chimica, N 567
- EPR Spectroscopy, NMR & -, B 373
- Erdölkongreß; 6. Welt- -, in Frankfurt am Main, 19. bis 26. Juni 1963, N 494
- Errata, 402
- Erzen und anderen mineralischen Rohstoffen; 6. Internationaler Kongreß für die Aufbereitung von -, in Cannes, 26. Mai bis 2. Juni 1963, N 436
- Essigsäure, Die aktivierte -, B 325
- esters α -bromés; Réactions anormales entre les -, le zinc et certaines lactones ou esters, V 574
- esters phosphoriques, Sur les -, 327
- ETTER J.-C. C 463
- Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, Jahresbericht 1959, N 258
- 3. Kongreß, in London, 20. bis 25. Juni 1962, N 258
- Evans Chemetics Inc., New York, N 494
- Experimentelle Studien über die Distanzeffekte in bestrahlten vielzelligen Organismen, B 237
- Explosions, The Effect of Iron Pentacarbonyl on Gas Phase -, 400
- Extraction, Liquid-Liquid - with High-Molecular-Weight Amines, B 469
- F**
- Faculté des Sciences de Lyon, 443
- Farbe organischer Verbindungen, Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die -, 80
- Farbe und Lichtabsorption von Hydroxokomplexen, festen Hydroxiden und Oxiden von dreiwertigem Eisen, V 578
- Färbemechanismus von Reaktivfarbstoffen, Untersuchungen über den -, 186
- Farbenchemie, Symposium über -, Basel 1960, 1
- Farbenindustrie; 14. Technische Ausstellung der -, in London, 26. Februar bis 1. März 1962, N 494
- Farbentwicklung, Chemie der photographischen -, 499
- farbmetrischem Wege, Zur Bestimmung relativer Farbstoffstärken auf -, 39
- Farbstoffe, Analogiebetrachtungen und Analogrechner zur quantenmechanischen Behandlung der Lichtabsorption der -, 53
- Farbstoffe; Terpene, Terpenoide und Pflanzen-, V 320
- Farbstoffe, Über fluorsubstituierte -, 193
- Farbstoffe und Musterkarten, Neue -, 238, 266, 294, 349, 374, 410, 442, 470, 498, 542
- Farbstoffen, Die energetische Lage angeregter Zustände bei Molekeln und - und ihre Beziehung zu chemischen und photochemischen Eigenschaften, 10
- Farbstoffen, Methoden der Zuordnung von Absorptionsbanden von - zu berechneten Übergängen, 20
- Farbstoffen, Ursachen der Eigenschaften von - als Faserschädiger und -nichtsädiger. Modellvorstellungen zur Primärreaktion, 63

XIV

- Farbstoffstärken, Zur Bestimmung relativer
– auf farbmetrischem Wege, 39
- Farbtagung 1961; Internationale –, in Düs-
seldorf, 23. bis 26. Mai, N 318
- Färbung von Lebensmitteln, Synthetische
Carotinoide zur –, 208
- Faserschädiger und -nichtschrädiger, Ursa-
chen der Eigenschaften von Farbstoffen
als –. Modellvorstellungen zur Primär-
reaktion, 63
- Faserstoff-Laboratorien, Rezeptbuch für –,
B 261
- Fatipee-Kongreß, in Wiesbaden, 21. bis 25.
Mai 1961, N 228
- FEIGL F. C 494
- Feinbereichs-Elektronenbeugung, Die An-
wendung der – bei der Strukturermittlung
feinkristalliner Stoffe, 420
- Fermi-Preis, Enrico –, C 436
- Ferrania S. p. A., Ferrania-Savona, N 344
- FERRERO A. M 319
- FERRERO P. N 258
- FIALA F. C 366
- FICHTER R. N 536
- Firmenich & Cie, Genève, Laboratoire de
Recherche, 286, 311
- FISCH W. M 464
- FISCHBECK K. N 258
- Flame Photometry, B 262
- Flammenspektralanalyse, Die –, B 439
- Flavin-Ag-Komplexe als Modelle der Metall-
flavoenzyme, V 405
- Fluorine Chemistry, Advances in –, Vol. 2,
B 581
- fluorsubstituierte Farbstoffe, Über –, 193
- Fluor-Symposium; 2. Internationales –, in
Estes Park (Colorado, USA), N 494
- Flüssigkeitsmengen in Behältern, Messen
von –, N 258
- Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen;
Europäische –, Jahresbericht 1959, N 258
– 3. Kongreß, in London, 20. bis 25. Juni
1962, N 258
– 4. Internationales Gaschromatographi-
sches Symposium, in Hamburg, 13. bis 16.
Juni 1961, N 344
– 1. Europäisches Symposium «Süßwasser
aus dem Meer», N 463
- FOERST W. N 436
- Folkard Ltd. (England), J. S. & F. –, Mit-
teilungen 326
- FOLKERS K. N 536
- FORD H. und EDSEL, C 289
- Forschung, Die Anwendung radioaktiver
Isotope in der chemischen –, B 237
- Forschung, Schweizerischer Nationalfonds
zur Förderung der wissenschaftlichen –,
C 289, 317, 436; N 344
- Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke
e. V., Stuttgart, M 464
- Fortschritte der Verfahrenstechnik, Band 4,
1958/59, B 580
- Frieden, Preis «Atome für den –», C 289
- Frischwasser- und Abwasser-Biologie;
Handbuch der –, Band II, Lfg. 5 und 6,
B 261; Lfg. 7, B 372
- Früchten; Zur Bildung der Carotinoide
in Blättern, Blüten und –, 565
- FUCKS W. N 403
- Furan; Diels-Alder-Reaktionen mit einem
aktivierten –: 3,4-Dimethoxyfuran, 518;
V 573
- Furane, Zur Kenntnis der Chemie einfacher
 β -Hydroxy-, 516; V 573
- Furanen, Abnormale Diels-Alder-Reaktio-
nen zwischen 2-Acetylbenzochinon und –,
528; V 578
- Furyliumsalze, Über die Reaktionsfähigkeit
der 4-Methyl-dihydro-, 552
- Futter; Über die Wirkung von Kupfersulfat
im – auf Wachstum, Futtermittelverwertung
und Kupfergehalt der Gewebe beim
Schwein, V 539
- Futterfett, Die Beeinflussung des Körper-
fettes von wachsenden Küken durch das
–, V 538
- Futtermitteln, Nachweis der Antibiotika in
–, V 539
- G**
- GABLER R. M 464
- Gallium, Die Anwendung radiochemischer
Analysemethoden zur Bestimmung von
Zink- und Calciumspuren in –, 519; V 576
- GANDER R. N 536
- Gaschromatographisches Symposium; 4. In-
ternationales –, in Hamburg, 13. bis
16. Juni 1961, N 344
- Gas Chromatography, B 409
- Gas Phase Explosions, The Effect of – Iron
Pentacarbonyl on –, 400
- GÄUMANN E. C 366
- J. R. Geigy AG, Basel, C 258; V 404, 578;
M 230, 231; Forschungslaboratorien,
Farbstoffabteilung, 168
- Germanium Information Center, Kansas
City, N 463
- Geschoßlaborierung, V 233
- Gesellschaft für analytische und angewand-
te Chemie; Schweizerische –, Jahresver-
sammlung in Lugano, 1./2. September
1961, N 403; V 537
- Gesundheitsamt, Eidgenössisches –, Bern,
C 402; N 318, 367
- Gevaert; Services de Recherches Chimiques
de la S. A. Photo-Produits –, Mortsel
(Belgique), 67
- Gewässerverschmutzung mit Öl- und Teer-
produkten sowie Detergentien – wasser-
wirtschaftliche und fischereibiologische
Probleme, N 318
- GHIORSO A. C 344
- Gifte und radioaktive Substanzen im Ab-
wasser, B 266
- Giftstoffe des Grünen Knollenblätterpilzes
(*Amanita phalloides*), V 320
- glasfaserverstärkten Kunststoffe, Die –, 543
- Glashütte AG, Wauwil, C 494
- Glashütte Bülach AG, C 494
- Glaskongreß; 6. Internationaler –, in Wa-
shington, 8. bis 14. Juli 1962, N 567
- GLASSON B. C 228
- Glockner-Preis, Richard –, C 366
- Glycerin und 2,3-Butylenglykol, Kritische
Betrachtungen zum Nachweis eines Zuk-
ker- und Spritzzusatzes zu Wein aus dem
Gehalt an – (Verfahren Rebelein), V 537
- Glyko-makropeptides, Über die Abspaltung
eines – bei der Einwirkung von Pepsin
auf Casein bei pH 6,8, 339
- Gordon-Research-Konferenzen, N 344
- goudrons, La chromatographie en phase
gazeuse et l'étude des –, 333
- GRABAR P. N 228
- GRAHAM R. P. C 536
- GRÄNICHER H. C 436
- GRASSMANN P. N 403
- Griseofulvin, Eine neue Ringöffnung von
Dehydro-, V 575
- Grundlagen der anorganischen Chemie,
B 409
- Grundlagen der chemischen Technik, Band
1, B 348
- Grundriß der Kolloidchemie, B 262
- GRÜNENFELDER M. C 436
- GRÜTTER W. C 289
- GÜBELI O. C 463
- Gummi-Hansen, Hannover-Wülfel, Mittei-
lungen 470
- GUYER A. N 258
- GYSIN M. C 317
- H**
- HAASE G. N 536
- HAFNER S. C 463
- HAHN O. B 291; C 436
- Halogenide; Über die Lichtabsorption der
Hydroxide, – und Hydroxidhalogenide
von Co^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+} , 533
- HAMANN K. M 464
- Hämatologie, 8. Kongreß der Europäischen
Gesellschaft für –, in Wien, 28. August
bis 2. September 1961, N 403
- Handbuch der Frischwasser- und Abwasser-
Biologie, Band II, Lfg. 5 und 6, B 261;
Lfg. 7, B 372
- Handbuch der Papierchromatographie,
B 236
- Handbuch der Präparativen Anorganischen
Chemie, Band I, B 265
- Handel, Mitteilungen aus Industrie und –,
238, 266, 294, 326, 349, 374, 410, 442, 470,
498, 542
- Handliche Sammlung mathematisch-stati-
stischer Tafeln, B 497
- Hansen-Filterplatten, Mitteilungen 470
- HARDMEIER B. C 228
- Harpener Bergbau AG, Dortmund, N 318

- Harvard University, Cambridge (USA), C 536
- HARVEY A. Sir, C 402
- Harvey Lectures, The -, 1959-1960, B 468
- HÄSSIG A. C 436
- HAVINGA E. N 344
- HAYOZ C. C 402
- HEER E. C 366
- HEILBRONNER E. N 344, 367
- HEIMANN G. N 318
- HEINRICH F. C 366
- Helmholtz-Medaille, C 436
- Helvetica Chimica Acta*, C 228; V 320, 570, 575, 577, 578
- HERTZ G. C 436
- High Polymers, An Introduction to the Organic Chemistry of -, B 468
- High Polymers, Physical Chemistry of -, B 441
- HILDEBRAND J. H. C 536
- Histological Techniques for Electron Microscopy, B 263
- HOCHSTRASSER U. W. C 289
- Hoechst AG; Farbwerke -, Abteilung Farbforschung, 156
- F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, 571, 575; C 289; M 231; N 258, 344, 367
- Chemische Forschungsabteilung, 208, 288
- Département de Recherches sur les Vitamines et la Nutrition, 433
- HOFSTADTER R. C 536
- HÖGL O. C 402; N 318, 367
- HOPF H. C 366
- HOPFF H. M 464
- Hôpital Cantonal Universitaire, Lausanne, Institut de Radiophysique Appliquée, 522, 524; V 576
- Hormone, Über die Therapie mit sehr leicht in Wasser löslichen Salzen von Hemimalonaten der Steroid-, V 574
- HUBER P. C 228
- HUDSON R. F. N 318
- HUISGEN R. N 436
- HUMMLER F. C 289
- Hydroäthylcellulose, Broschüre über -, N 367
- Hydroxide; Über die Lichtabsorption der -, Halogenide und Hydroxidhalogenide von Co^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+} , 533
- Hydroxokomplexen; Farbe und Lichtabsorption von -, festen Hydroxiden und Oxiden von dreiwertigem Eisen, V 578
- β -Hydroxyfurane, Zur Kenntnis der Chemie einfacher -, 516; V 573
- 14-Hydroxysteroiden, Umlagerungen an -, 310; V 321
- Hygrostate HBC und HBCC, Mitteilungen 374
- I**
- ICI, N 436
- Ilford Limited, Renwick Laboratory, 110
- iminodibenzyle, Inhibition de la tyrosinase par des dérivés de l'-, V 404
- Imperial Chemical Industries Limited, Dye-stuffs Division, Manchester, 137
- indazoliques basiques, Relation entre constitution, couleur et solidités à la lumière dans la série des colorants -, 195
- Index chemicus, N 367
- Indigodianil, Die Umlagerung von - zu einem Derivat des Chindolins, 555
- Industrie, Projektierung und Vorkalkulation in der chemischen -, B 236
- Industrie, Schweizerische chemische -, Wirtschaft 234, 260, 290, 323, 347, 371, 407, 438, 465, 495, 540, 578
- Industrie und Handel, Mitteilungen aus -, 238, 266, 294, 326, 349, 374, 410, 442, 470, 498, 542
- Industrielle Chemie, XXXIII. Internationaler Kongreß über -, in Bordeaux, 28. September bis 8. Oktober 1961, N 289
- Informationen, N 228, 258, 289, 318, 344, 367, 403, 436, 463, 494, 536, 567
- Infrared Methods, B 467
- Infrarotabsorptionsspektren von Polymethinfarbstoffen, Über die -, 31
- Ingenieure; Statistische Methoden für Naturwissenschaftler, Mediziner und -, B 293
- Ingenieur- und Architekten-Verein, Schweizerischer -, V 368
- Ingenieurberufe, Die akademischen -, B 467
- inhibition de la croissance bactérienne; L' -, par la S-(β -aminoéthyl)-cystéine. Rôle privilégié des dipeptides ayant la lysine ou son analogue en position N-terminale, 426
- Inorganic Analysis, Quantitative -, B 236
- Inorganic Reactions, Mechanisms of -, B 582
- Instability Constants of Complex Compounds, B 266
- Institut Pasteur, Paris, N 228
- Institut de Recherches Européens de la Cyanamide, Cognac-Genève, N 318
- Institute of Technology, Cambridge (Massachusetts, USA), N 344, 367
- Institute of Technology, Pasadena (Kalifornien), C 317
- Instrumente und Apparate für das chemische Laboratorium, Ein Katalog über -, N 567
- International Business Machines (IBM), Neubau eines Forschungslaboratoriums der Extension Suisse, N 344
- International Packaging Exhibition, in London, 5. bis 15. September 1961, N 367, 403
- International Review of Neurobiology, Vol. 2, B 265
18. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie, in Montreal, 6. bis 12. August 1961, N 228, 289
- Interplas 61, in London, 21. Juni bis 1. Juli 1961, N 318
- Introduction à la Chimie Nucléaire, B 325
- Introduction to Ceramics, B 348
- Introduction to Co-ordinative Chemistry, An -, B 441
- Introduction to the Organic Chemistry of High Polymers, An -, B 468
- Introduction to Petroleum Chemicals, B 373
- Introduction to Solids, B 441
- Introduction to Transition-Metal Chemistry; An -: Ligand-Field Theory, B 581
- Inversion der Auxochrome, Die -, 89
- Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions, Part I, B 497
- Ionisationsphänomene bei Gasen; 5. Internationaler Kongreß über -, in München, 28. August bis 1. September 1961, N 403
- Iron Pentacarbonyl, The Effect of - on Gas Phase Explosions, 400
- ISINGS J. N 536
- isoagglutinines; Scission et réassociation des -: préparation d'anticorps «mixtes», V 405
- Isocyanate, Eine neue Fabrik für - in Frankreich, N 494
- Isolierstoffe, Enzyklopädie der elektrischen -, B 236
- Isotope Effects on Reaction Rates, B 439
- Isotope in der chemischen Forschung, Die Anwendung radioaktiver -, B 237
- Isotopen in der Materialprüfung, M 319; V 368
- isotopes, Analyse par activation aux neutrons des - à courtes périodes, 512; V 571
- Istituto Sieroterapico Milanese, Milano, V 572
- I. U. P. A. C. N 228, 258, 289, 403, 437, 494; 18. Konferenz 1861 in Montreal, 533
- J**
- JAAG O. C 436
- JAENICKE W. N 494, 536
- JENNY W. C 567; M 319
- JERNE N. C 567
- JOHNSON C. A. N 536
- Journal of Catalysis*, N 567
- Journal of Medicinal and Pharmaceutical Chemistry*, N 436
- VI^{es} Journées Biochimiques Latines, in Genf, 25. bis 28. Mai 1961, 426, 428, 431, 433; V 404
- Jura-Cement-Fabriken, Wildeggen, V 234
- JÜRGENS R. C 289
- JURI R. C 228
- K**
- KÄNZIG W. C 366
- Karger S., Verlag -, Basel/New York, N 567
- KARRER P. C 567
- Karrer-Medaille und -Vorlesung, Paul-, C 436
- Katalyse von Kupferphthalocyanintetra-sulfonsäure, Kinetik der homogenen Oxydations-, V 576

- katalytische Oxydation von Naphthalin, Die - als Beispiel für die Lösung eines reaktionstechnischen Problems mit Hilfe nichtlinearer Regression, V 576
- Katalytische Wirkung von Cellulose bei der Chromatographie mit Äthylacetat, 462
- KAUFMANN O. K. C 402
- Kautschuk-Daten, Ausgabe 1961, N 436
- Kautschuktagung; Internationale -, in Paris, 14. bis 18. Mai 1962, N 494
- KENNER G. W. N 367
- KERN W. M 464
- Kernelektronik, Internationale Konferenz über -, in Belgrad, Mai 1961, N 228
- Kernenergie für Ingenieure, Einführung in die Probleme der -, N 289
- Kernenergie-Katalog 1960/61, N 228
- VI. Kernkongreß, in Rom, 12. bis 15. Juni 1961, N 318
- Kernresonanzspektroskopie und Röntgenbeugung, Vergleich von Vitamin-A- und -A₂-Verbindungen mittels -, V 575
- Kerntechnik, 2. Fortbildungskurs über - am Neuenburger Technikum, N 289
- KF-KNO₃-Lösungen konstanter Ionenstärke, Das Potential der Pb(-Hg), PbF₂-Elektrode in -, 534
- Kinetics and Mechanism, B 372
- Kinetik der homogenen Oxydationskatalyse von Kupferphthalocyanintetrasulfonsäure, V 576
- Kinetik und Mechanismus elektrophiler aromatischer Substitutionen durch Wasserstoffionen, 239
- KLAUDER J. R. C 463
- KLEIN E. N 494
- KLEINER E. M 464
- Kleines Chemisches Praktikum, B 261
- KLEMENT O. C 463
- Klinisch-Chemische und Biochemische Laboratorium, Mikromethoden für das -, B 497
- Knollenblätterpilzes (*Amanita phalloides*), Giftstoffe des Grünen -, V 320
- Kodak Limited, Harrow, Middlesex (England), Research Laboratory, 106; C 463; N 228
- Kodak-Pathé, Vincennes, Laboratoire de Recherches de Chimie Organique, 115; N 228
- Kohlenstoff-14, Halbwertszeit von - neu bestimmt, N 318
- Kolloidchemie, Grundriß der -, B 262
- Kongreß für Analytische Chemie, in Budapest, 1961, C 494
- Kongresse; Versammlungen, -, V 232, 320, 346, 368, 404, 437, 537, 570
- Konstitution und Synthese des Oxyds C₁₀H₁₈O aus bulgarischem Rosenöl, 311; V 321
- Konstitution von Narbomycin, Über die -, V 322
- Koordinationschemie, 7. Internationaler Kongreß über -, in Stockholm und Uppsala, 25. bis 29. Juni 1961, N 403
- Körperfettes, Die Beeinflussung des - von wachsenden Küken durch das Futterfett, V 538
- Korrelationsreaktionen bei Calebassen- und Strychnos-Alkaloiden und Versuche zu ihrer Nachahmung an Modellverbindungen, V 571
- Korrosion, Jahresbericht 1960 der Arbeitsgemeinschaft -, N 436
- Korrosions-Wortliste, N 258
- KOSDON J. C 536
- KRAMER F. N 567
- kristalliner Stoffe, Die Anwendung der Feinbereichs-Elektronenbeugung bei der Strukturermittlung fein-, 420
- Kristallographen, Tagung französischer -, in Bern, 1./2. Juni 1961, V 407
- Kristallographie und Strukturlehre, Probleme der modernen -, 411
- Kristallstruktur der β-Form des Zinkhydroxid-(2,4)Dinitrophenolates, Zur -, 561
- Kristallstruktur, Die Molekül- und - von Cyclodecylamin · HCl · 1½ H₂O, 531
- Kristallstruktur von CoOHBr, Über die -, 532
- Kuhlmann, Paris; Etablissements -, N 494
- KUHN W. C 366; N 567
- Küken, Die Beeinflussung des Körperfettes von wachsenden - durch das Futterfett, V 538
- Kunststoffe, Die Chemie der -, B 262
- Kunststoffe, Die glasfaserverstärkten -, 543
- Kunststoffe, 2. Internationale Konferenz über verstärkte -, in London, 20. bis 28. November 1962, N 494
- Kunststoff-Tagung; 9. Deutsche -, in Westberlin, 12. bis 14. April 1961, N 258
- Kunststofftagung, Internationale -, in Utrecht, 18. bis 25. Oktober 1962, N 436
- Kunz-Preis, Max - zur Förderung der textilchemischen Grundlagenforschung an schweizerischen Hochschulen, C 317
- Küpenfarbstoffen, Zur Darstellung der Leukoschwefelsäureester von -, 203
- Kupferphthalocyanintetrasulfonsäure, Kinetik der homogenen Oxydationskatalyse von -, V 576
- Kupfersulfat im Futter; Über die Wirkung von - auf Wachstum, Futtermittelverwertung und Kupfergehalt der Gewebe beim Schwein, V 539
- Kurze Mitteilungen, 286, 308, 339, 365, 400, 426, 461, 492, 512, 551
- L**
- Laboratoire de chimie organique des hormones, Paris, 551
- laboratoire, Description d'un microozoniseur de -, 286
- Laboratorien, Chemische und biologische -, B 236
- Laboratorien, Rezeptbuch für Faserstoff-, B 261
- Laboratorium, Mikromethoden für das Klinisch-Chemische und Biochemische -, B 497
- Lactobacillus casei*; Sur des peptides liés à des restes tétrahydroptéryles, isolés de -, V 321
- Lactonen, Reaktionen mit α-substituierten β-Propio- - III, V 577
- lactones; Réactions anormales entre les esters α-bromés, le zinc et certaines - ou esters, V 574
- Landwirtschaftliche Versuchsanstalt, Eidgenössische -, Liebefeld-Bern, V 539
- Lanthioninbildung; N,O-Peptidylverschiebung, Disulfidaustausch und - in Wolle und anderen cystinhaltigen Proteinen, 378
- LARSH A. C 344
- LATIMER R. C 344
- LÄUCHLI P. C 344
- LAUE M. v. B 291; C 436
- LAUES Gesammelte Schriften und Vorträge, B 469
- LAVES F. C 463
- LAWRENCE E. C 344
- Lawrencium (Element 103), C 344
- Lebensmittel, Bewertung getrockneter -, V 538
- Lebensmitteln, Das Problem der fremden Beimischungen in -, 351
- Lebensmitteln für den Export; Tagungen über die Verpackung von -, in London, September 1961, N 403
- Lebensmitteln, Synthetische Carotinoide zur Färbung von -, 208
- Lebensmitteltechnik, Erstes Europäisches Symposium über -, in Frankfurt am Main, Oktober 1961, N 258
- Lederle Laboratories, Pearl River, New York, N 318
- Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler, Kurzes -, B 373
- Lehrbuch der organischen Chemie, B 264
- Lehrgang für das anorganisch-chemische Praktikum, B 265
- Leipziger Frühjahrsmesse, 5. bis 14. März 1961, N 228
- Leipziger Herbstmesse, 3. bis 10. September 1961, N 403
- Lepetit S. p. A., Mailand, Forschungsabteilung, 314; V 577
- Leukoschwefelsäureester von Küpenfarbstoffen, Zur Darstellung der -, 203
- LEUTHARDT F. C 567
- LIEBMANN H. N 318, 567
- Lichtabsorption der Farbstoffe, Analogiebetrachtungen und Analogrechner zur quantenmechanischen Behandlung der -, 53

- Lichtabsorption; Über die – der Hydroxide, Halogenide und Hydroxidhalogenide von Co^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+} , 533
- Lichtabsorption; Farbe und – von Hydroxokomplexen, festen Hydroxiden und Oxiden von dreiwertigem Eisen, V 578
- Licht-Mikroskopie in der Technik; Neue Entwicklungen in der Anwendung der –, 275. Diskussionstag des Schweizerischen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik, in Zürich, 24. November 1961, N 536
- Ligand-Field Theory; An Introduction to Transition-Metal Chemistry: –, B 581
- Lignin, The Chemistry of –, Supplement Volume, B 373
- Lindauer Nobelpreisträgertagung; 11. –, 26. bis 30. Juni 1961, N 318
- Lipide Metabolism, B 293
- lipides hépatiques, Comportement des – chez le rat après intoxication au tétrachlorure de carbone et au phosphore, V 406
- Liquid-Liquid Extraction with High-Molecular-Weight Amines, B 469
- LKB Instruments Inc., Washington, N 567
- Lonza AG, Basel, C 289, 567; M 231
- Lösungsmittels, Über den Einfluß des – auf die Farbe organischer Verbindungen, 80
- LOTMAR W. N 567
- LUCK W. N 403
- Luft, Die Überwachung der Radioaktivität von – und Wasser in der Schweiz, V 539
- LÜSCHER E.F. C 289, 436
- LUSSEY A. C 289
- LÜTHI MAX, M 319
- LÜTHY H. C 567
- Luwa AG, Zürich, N 494
- LYNEN F. N 258, 289
- Lysergsäurederivaten in Stellung 2,3, Selektive Reduktion und Dehydrierung von –, V 575
- lysine, Rôle privilégié des dipeptides ayant la – ou son analogue en position N-terminale, 426
- M**
- Maag Zahnräder AG, Zürich, C 436
- «macro-Plastic», Internationale Kunststoffmesse in Utrecht, 18. bis 25. Oktober 1962, N 436
- MADDOCK A.G. N 463
- MAGET K. C 317
- Malein-anhydrid, Fabrik für – in Italien, N 367
- Malonaten der Steroidhormone, Über die Therapie mit sehr leicht in Wasser löslichen Salzen von Hemi- –, V 574
- MARINCEK B. C 366
- MARTIN E. C 366
- Maschinenfabrik Oerlikon, Abteilung Materialprüfung, Zürich, M 464
- Materialprüfstelle für Baustoffe, C 228
- Materialprüfung, Radioisotope in der –, M 319; V 368
- Materialprüfungen der Technik, Schweizerischer Verband für –, C 436; M 319; N 344, 463, 536; V 368
- Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Eidgenössische –, C 402; N 536; V 368
- mathematisch-statistischer Tafeln, Handliche Sammlung –, B 497
- Matières colorantes, Journées d'Etude sur les –, Bâle 1960, 2
- MCLAREN A.D. N 494
- Mechanism of Acylation, The –, 394
- Mechanism, Kinetics and –, B 372
- Mechanisms of Inorganic Reactions, B 582
- Medicinal Chemistry, B 469
- Medicinal Chemistry, Progress in –, B 466
- Medizin, Die Anwendung von Radioisotopen in der –, V 346
- Mediziner; Statistische Methoden für Naturwissenschaftler, – und Ingenieure, B 293
- Mediziner und Naturwissenschaftler, Kurzes Lehrbuch der Biochemie für –, B 373
- Mehrstoffpolymorphie, Neues über die südafrikanische Diamantsynthese im Rahmen der –, 358
- MEITNER LISE, B 291
- MELERA A. N 318
- Melleril[®], thioridazine, V 406
- Merck, Sharp & Dohme, Rahway (N.J., USA); Fundamental Research, N 536
- Merocyanines and Cyanines Derived from 2-Hydroxy- and 2-Mercaptothiazoles. Their Synthesis and Absorption Properties, 106
- Meson, Omega- –, N 494
- Messen von Flüssigkeitsmengen in Behältern, N 258
- MESSNER C.H.C. N 536
- Métabolisme de l'Apo-8'-caroténal, Recherches sur le –, 433
- Metal & Thermit International Corporation, New York, N 367
- Metallflavoenzyme, Flavin-Ag-Komplexe als Modelle der –, V 405
- metalkatalysierte polymorphe Umwandlungen, Neues über die schwedische Diamantsynthese und andere –, 251
- Metallkomplexbildung von Phthalocyanintetrasulfonsäure, Zum Mechanismus der –, V 576
- métaux d'actualité, Les –. Les espoirs et les déceptions qu'ils suscitent, 443
- METHÉE P.-D. C 567
- Methoden der Bildaufzeichnung mit Ausnahme der klassischen photographischen Verfahren, 295
- 2-méthyl benzothiazole, Structure et propriétés chimiques de la «base méthylène» dérivée du –, 115
- 4-Methyl-dihydrofuryliumsalze, Über die Reaktionsfähigkeit der –, 552
- méthyle réactif, Nouveaux colorants azo-liquides dérivés des composés à –, 126
- 3-méthylthio-10-[β -(1'-méthyl-2'-pipéridyl-éthyl)]-phénothiazine (thioridazine, Melleril[®]), étude du métabolisme chez le rat, V 406
- Metioskop, Mitteilungen 410
- MEYER H. C 402
- MEYER K.P. C 402
- Microanalysis, Quantitative Organic –, B 581
- Microbial Biochemistry Series, Ciba Lectures in –, Vol. 3, B 326
- micro-ozoniseur de laboratoire, Description d'un –, 286
- Microscope, Histological Techniques for Electron –, B 263
- Mikrobiologische Umwandlung eines 11,18-dioxygenierten Progesteron-Derivates, V 573
- mikrochemische Arbeitsmethoden, Internationales Symposium für –, in Philadelphia, 13. bis 18. August 1961, N 228
- Mikromethoden für das Klinisch-Chemische und Biochemische Laboratorium, B 497
- minérale, Chimie générale et abrégé de chimie –, B 467
- minérale, Nouveau traité de chimie –, B 467
- minérale, Précis de chimie générale et de chimie –, Tome II, B 264
- Mises au point de chimie analytique pure et appliquée et d'analyse bromatologique, 8^e série, B 293
- Mitteilungen aus Industrie und Handel, 238, 266, 294, 326, 349, 374, 410, 442, 470, 498, 542
- Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, M 230, 259, 290, 319, 367, 403, 464, 495, 569
- Mitteilungen, Kurze –, 286, 308, 339, 365, 400, 426, 492, 512, 551
- moelle osseuse du rat, L'influence des rayons X sur l'activité enzymatique de la –, 431
- MOESCHLIN S. C 366
- moléculaire, Quelques aspects de la relation entre la structure – et les spectres ultraviolets, 4
- Molekeln und Farbstoffen, Die energetische Lage angeregter Zustände bei – und ihre Beziehung zu chemischen und photochemischen Eigenschaften, 10
- Molekularspektroskopie, 5. Europäischer Kongreß über –, in Amsterdam, 29. Mai bis 3. Juni 1961, N 228
- Moleküle, Zwei elektro-optische Methoden zur Bestimmung von Dipolmomenten angeregter –, 26
- Molekül- und Kristallstruktur, Die – von Cyclodecylamin $\cdot \text{HCl} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, 531
- Monsanto Research S.A., Zürich, 400; C 463; M 464
- MONTHEATH ROBERTSON J. N 318

XVIII

- MÖSSBAUER R. C 536
 Mosse AG, Zürich-Basel, M 231
 Mostra delle Apparecchiature Chimiche, in Mailand, 2. bis 5. Oktober 1961, N 436
 MUGELI H. C 228
 MÜLLER A. C 289, 366
 MÜLLER J. C 366
 Müller & Krempel AG, Zürich, C 494
 Musterkarten, Neue Farbstoffe und -, 238, 266, 294, 349, 374, 410, 442, 470, 498, 542
 Mustermesse, Schweizer -, Basel, N 289
- N
- Nägeli-Preis, Otto- - zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, C 317
 Name Reactions in Organic Chemistry, B 466
 Naphthalin, Die katalytische Oxydation von - als Beispiel für die Lösung eines reaktionstechnischen Problems mit Hilfe nichtlinearer Regression, V 576
 Narbomycin, Über die Konstitution von -, V 322
 NASINI A. M 464
 National Bureau of Standards, Washington, N 318
 National Institute of Dental Research, National Institutes of Health, Bethesda (Md., USA), 426
 Nationale Akademie der Wissenschaften der USA, C 402
 Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Schweizerischer -, C 289, 317, 436; N 344
 Natural Rubber, Annual Report 1960, N 436
 Naturforschende Gesellschaft Luzern, C 436
 Naturforschende Gesellschaft, Schweizerische -, C 366; N 367
 Naturforschende Gesellschaft Zürich, 312
 Naturstoffe, 2. Internationales Symposium über die Chemie der -, in Prag, 27. August bis 2. September 1962, N 494
 Naturstoffe, Symposium «Chemie der -», V 320
 Naturwissenschaftler, Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und -, B 373
 Naturwissenschaftler; Statistische Methoden für Mediziner und Ingenieure; -, B 293
 Naturwissenschaftler und ihre Philosophie, Die -, B 467
 NENITZESCU C. D. N 228
 Nestlé, Vevey; Laboratoires de Recherche des Produits -, 426
 NEURATH H. N 463
 Neurobiology, International Review of -, Vol. 2, B 265
 Neutrocyanine, Über -, 75
 neutrons, Analyse par activation aux - des isotopes à courtes périodes, 512; V 571
 nichtwässrigen Medien, Programmgesteuerte Berechnung von Säure-Basen-Gleichgewichten in -, 435
 Ni²⁺ und Cu²⁺; Über die Lichtabsorption der Hydroxide, Halogenide und Hydroxidhalogenide von Co²⁺, -, 533
 Niobs, Über zwei neue Oxidchloride des 5-wertigen -, 365
 nitriles-esters et les diesters, Nouvelle action du réactif de REFORMATSKY sur les -, 551; V 574
 N,O-Peptidylverschiebung, Disulfid-austausch und Lanthioninbildung in Wolle und anderen cystinhaltigen Proteinen, 378
 NITSCHMANN H. M 319
 NMR & EPR Spectroscopy, B 373
 Nobelpreis für Chemie, C 536
 - für Medizin, C 536
 - für Physik, C 536
 NORDMANN A. J. N 228, 258
 NORTHROP J. H. C 436
 Nouveau traité de chimie minérale, Tome XIII, B 467
 Nucléaire, Introduction à la Chimie -, B 325
 Nuclear Reactor Chemistry; Joint Conferences on - and Analytical Chemistry in Nuclear Reactor Technology, in Gatlinburg (Tennessee), 10. bis 12. Oktober 1961, N 463
 Nucleon, N 403
 Nucleophile Substitutionsreaktionen an Chlorpyrimidinverbindungen, V 578
 Nylon-6-Polymerisat, N 436
- O
- Oak Ridge National Laboratory, N 318
 OBERER A. C 317
 Oberflächenpolarographie, Zur Entwicklung der -, 461
 Obst-, Wein- und Gartenbau; Eidgenössische Versuchsanstalt für -, Wädenswil, V 537, 539
 OEHLEY E. N 463
 O. E. C. E. N 344, 536
 - Symposium «Le contrôle de la criticité», in Karlsruhe, 2. bis 5. Mai 1961, N 289
 OLIVÉ G. und S. M 464
 OLSEN J. L. C 402
 Omega-Meson, N 494
 Omni Ray AG, Zürich, N 258
 Organic Analysis, Vol. IV, B 441
 Organic Analysis, Spot Tests in -, B 468
 Organic Chemistry, Advanced -, B 264
 Organic Chemistry, Name Reactions in -, B 466
 Organic Chemistry of High Polymers, An Introduction to the -, B 468
 Organic Chemistry, Physical Methods of -, B 261, 292, 325
 Organic Chemistry, Progress in -, Vol. 5, B 582
 Organic Microanalysis, Quantitative -, B 581
 Organic Reactions, Vol. X, B 325; Vol. XI, B 292
 Organic Structures, X-Ray Analysis of -, B 441
 Organic Syntheses, Vol. 40, B 294
 Organique, Cahiers de synthèse -, Vol. VII et VIII, B 440
 organische Chemie, Einführung in die -, B 580
 organische Chemie, Einführung in die theoretische -, Band I, B 468
 Organische Chemie in Frage und Antwort, B 497
 organischen Chemie, Lehrbuch der -, B 264
 organischer Substanzen, Analytische Trennung und Identifizierung -, B 292
 Organische Technologie II, Band 4 der Chemischen Technologie, B 291
 organischer Verbindungen, Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Farbe -, 80
 Organosilicon Compounds, B 237
 os humains, Détermination de faibles quantités de radiostrontium dans les -, 524; V 576
 OSWALD H. R. C 317
 1,2,4-Oxadiazols, Zur Synthese und Eigenschaften des - und dessen mono-substituierten Derivaten, V 574
 Oxazolone-(5), Untersuchungen über ungesättigte - und Derivate der α -Acylaminozimtsäure, V 572
 Oxiden von dreiwertigem Eisen; Farbe und Lichtabsorption von Hydroxokomplexen, festen Hydroxiden und -, V 578
 Oxidchloride des 5-wertigen Niobs, Über zwei neue -, 365
 Oxyds C₁₀H₁₈O, Konstitution und Synthese des - aus bulgarischem Rosenöl, 311; V 321
 Oxydation von Naphthalin, Die katalytische - als Beispiel für die Lösung eines reaktionstechnischen Problems mit Hilfe nichtlinearer Regression, V 576
 Oxydationskatalyse von Kupferphthalocyanintetrasulfonsäure, Kinetik der homogenen -, V 576
 oxytocine, Synthèse de nouveaux analogues de l'- et de la vasopressine, V 575
 ozoniseur de laboratoire, Description d'un micro -, 286
 ozonolyse du (+)- Δ^3 -carène, Sur les produits obtenus à partir de l'-, V 321
- P
- PALLMANN H. C 289, 402
 Palustrin, Nachbargruppeneffekte bei Umsetzungen am -, V 575
 Papierchromatographie, Handbuch der -, B 236
 PAULING L. C 317
 Pechiney; Compagnie de Produits Chimiques et Electro-Métallurgiques Alais, Forges et Camargue, Lyon, 443

- Pepsin, Über die Abspaltung eines Glykomakropeptides bei der Einwirkung von – auf Casein bei pH 6,8, 339
- Peptide, V 321
- peptides liés à des restes tétrahydroptéryles, isolés de *Lactobacillus casei*; Sur des –, V 321
- Peptiden, Synthese von – mit hoher corticotroper Wirkung, 312; V 321
- N,O-Peptidylverschiebung, Disulfidaustausch und Lanthioninbildung in Wolle und anderen cystinhaltigen Proteinen, 378
- Pergamon Press, Oxford, N 436, 463, 494
- Periodic Table, The –, B 440
- Perjodat, Chemische und röntgenographische Untersuchungen an Silber-meso –, 557
- PERRET A. C 344
- Petrochemie, Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, in Zürich, 30. Januar 1960, M 230
- Petrochemiewerk in Neapel, N 289
- Petroleum Chemicals, Introduction to –, B 373
- Petroleum Engineering Exhibition; Second Chemical and –, in London, 20. bis 30. Juni 1962, N 463
- PEYER-NILSSON G. C 402
- Pflanzenfarbstoffe; Terpene, Terpenoide und –, V 320
- Pflanzenschutzmitteln; Orientierung über Aufgaben und Ziele der CPAC (Europäische Arbeitsgruppe für Analysemethoden von –), V 539
- Pharmaka, Chemie der psychotropen –, 267
- Pharmakopöekommission, Eidgenössische –, C 366
- Phenolen, Umwandlung von – in allylierte *para*-Dienone durch direkte Allylierung, 492
- Phenols and Amins, Reactions of Diazonium Salts with – in Non-Aqueous Media, 147
- Phenylalanin, Darstellung von L- und DL-3-[di(β -chloräthyl)-amino]-4-hydroxy –, V 572
- Philadelphia College of Textiles and Science, C 436
- Philosophie, Die Naturwissenschaftler und ihre –, B 467
- phosphatase alcaline rénale de cheval, Purification et propriétés de la –, 428
- phosphoriques, Sur les esters –, 327
- Photochemie, Die Photographie als Teilgebiet der –, 283
- photochemischen Eigenschaften, Die energetische Lage angeregter Zustände bei Molekeln und Farbstoffen und ihre Beziehung zu chemischen und –, 10
- Photochemistry and Photobiology*, N 494
- Photochemistry, The Role of the Triplet State in Dye –, 63
- Photographie als Teilgebiet der Photochemie, Die –, 283
- Photographische Gesellschaft Wien, C 317
- photographische Sensibilisation, Über die spektrale –, 300
- photographischen Farbentwicklung, Chemie der –, 499
- photographischen Verfahren, Methoden der Bildaufzeichnung mit Ausnahme der klassischen –, 295
- Photometry, Flame –, B 262
- Phthalocyanintetrasulfonsäure, Zum Mechanismus der Metallkomplexbildung von –, V 576
- Phthalsäureanhydrid, N 318
- Physical Chemistry of High Polymers, B 441
- Physical Chemistry of Surfaces, B 293
- Physical Methods of Organic Chemistry, B 261, 292, 325
- Physik und Chemie des 20. Jahrhunderts, Beiträge zur –, B 291
- Physikalisch-chemisches Rechnen in Wissenschaft und Technik, B 326
- Physikalische Grundlagen der Chemie-Ingenieur-Technik, B 348
- Phytochemische Betrachtungen zum Genus *Aspidosperma*, V 321
- Pipelines, Materialprobleme der –, N 344
- Max-Planck-Institut für Zellchemie, München, 308
- Plasma Proteins, The –, Vol. 1 und 2, B 262
- Plastimira*, N 228
- Pb(-Hg), PbF₂-Elektrode, Das Potential der – in KF–KNO₃-Lösungen konstanter Ionenstärke, 534
- Pneumatische Handprogrammschalter, Mitteilungen 470
- polarographie à rayons cathodiques, Séparation et dosage de traces de zinc par –, V 538
- Polarographie, Zur Entwicklung der Oberflächen –, 461
- Polarographisches Praktikum, Band IV, B 262
- Polyadditionsprodukte, Symposium über – und ihre praktische Anwendung, 26./27. Oktober 1961, in Zürich, M 464
- Polyäthylen, Neues Forschungslaboratorium für – in Baar, N 536
- Polyfusion, Mitteilungen 326
- Polymer Corporation, Straßburg, N 318
- Polymere, Internationales Symposium über anorganische –, in Nottingham, 18. bis 21. Juli 1961, N 258
- Polymerisation, Stereospezifische –, 479
- Polymers, An Introduction to the Organic Chemistry of High –, B 468
- Polymers, Physical Chemistry of High –, B 441
- Polymers, Properties and Structure of –, B 580
- Polymers, Viscoelastic Properties of –, B 409
- Polymethin and Aza-methin Dyes, The Influence of Bridging on the Colour of –, 110
- Polymethinfarbstoffen, Über die Infrarotabsorptionsspektren von –, 31
- polymorphe Umwandlungen, Neues über die schwedische Diamantsynthese und andere metallkatalysierte –, 251
- Polymorphie, Neues über die südafrikanische Diamantsynthese im Rahmen der Mehrstoff –, 358
- PONSE KITTY, C 317, 567
- PORRET D. M 464
- Powder Photography, X-Ray – in Inorganic Chemistry, B 264
- Präparativen Anorganischen Chemie, Handbuch der –, Band I, B 265
- Précis d'analyse qualitative, B 293
- Précis de chimie générale et de chimie minérale, Tome II, B 264
- Preis «Atome für den Frieden», C 289
- Preis der amerikanischen Raketengesellschaft, C 536
- Preis für chemische Erziehung, C 536
- PRELOG V. C 402
- Priestley-Medaille, C 536
- PRIMAS H. C 402
- Principles of Chemistry, B 236
- Progesteron-Derivates, Mikrobiologische Umwandlung eines 11,18-dioxygenierten –, V 573
- Programmgesteuerte Berechnung von Säure-Basen-Gleichgewichten in nichtwässrigen Medien, 435
- Programmierkurse für Elektronenrechner, N 258
- Programmschalter, Pneumatische Hand –, Mitteilungen 470
- Progress in Medicinal Chemistry, B 466
- Progress in Organic Chemistry, Vol. 5, B 582
- Projektierung und Vorkalkulation in der chemischen Industrie, B 236
- Properties and Structure of Polymers, B 580
- Proteinen; N,O-Peptidylverschiebung, Disulfidaustausch und Lanthioninbildung in Wolle und anderen cystinhaltigen –, 378
- Proteins, The Plasma –, Vol. 1 und 2, B 262
- Proton in Chemistry, The –, B 263
- POURADIER J. N 228
- psychotropen Pharmaka, Chemie der –, 267
- Pulverfabrik Wimmis, Eidgenössische –, V 232
- 3-Pyrazolidinone, 4-Mono- und 4,4-disubstituierte –, V 577
- Pyridoxhydrazine und Derivate, 314
- Pyrochemie, Herbstatung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, in Zürich-Oerlikon, 29. Oktober 1960, M 230; V 232

Q

- Qualitative Analyse, B 264
- Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, N 436
- Quantitative Inorganic Analysis, B 236
- Quantitative Organic Microanalysis, B 581

R

- radiation β , Auto-atténuation de la – dans les sources radioactives épaisses, 522; V 576
- Radikale, 5. Internationales Symposium über freie –, in Uppsala, 5. bis 7. Juni 1961, N 288
- Radikalreaktionen, Über einige intramolekulare – und ihre Anwendung auf Steroide, V 575
- Radioactive Contamination of Materials Used in Scientific Research, B 468
- radioaktive Substanzen im Abwasser, Gifte und –, B 266
- radioaktiver Isotope, Die Anwendung – in der chemischen Forschung, B 237
- radioactives, Auto-atténuation de la radiation β dans les sources – épaisses, 522; V 576
- Radioaktivität von Luft und Wasser in der Schweiz, Die Überwachung der –, V 539
- Radiochemistry, N 463
- radiochemischer Analysenmethoden, Die Anwendung – zur Bestimmung von Zink- und Calciumspuren in Gallium, 519; V 576
- Radioisotope in der Materialprüfung, M 319; V 368
- Radioisotopen, Gefahrlose Handhabung von –, N 289
- Radioisotopen in der Medizin, Die Anwendung von –, V 346
- Radioisotopen in Medizin und Tierbiologie; Internationale Konferenz über die Anwendung von –, in Mexico City, 21. November bis 1. Dezember 1961, N 367
- radiostrontium dans les os humains, Détermination de faibles quantités de –, 524; V 576
- Raketentreibstoffe und Triebwerkkonstruktionen auf der Basis der festen Treibstoffe, V 232
- rat, L'influence des rayons X sur l'activité enzymatique de la moelle osseuse du –, 431
- Raumformen der Vitamine A und A₂, Sterisch gehinderte –, 288; V 321
- Raumforschung, C 366
- RAUTERKUS K. J. M 464
- rayons cathodiques, Séparation et dosage de traces de zinc par polarographie à –, V 538
- rayons X, L'influence des – sur l'activité enzymatique de la moelle osseuse du rat, 431
- réactif de REFORMATSKY, Nouvelle action du – sur les nitriles-esters et les diesters, 551; V 574
- Réactions anormales entre les esters α -bromés, le zinc et certaines lactones ou esters, V 574
- Reactions of Diazonium Salts with Phenols and Amines in Non-Aqueous Media, 147
- Reactions, Investigation of Rates and Mechanisms of –, Part I, B 497
- Reactions, Mechanisms of Inorganic –, B 582
- Reactions, Name – in Organic Chemistry, B 466
- Reaktionen in der 1,5-Diazacyclooctanreihe, V 573
- Reaktionen in Lösung, Entropie-Energie-Beziehungen bei – und Strukturänderungen der Übergangszustände, 558
- Reaktionen mit α -substituierten β -Propiolactonen III, V 577
- reaktionsfähigen Substanzen; Untersuchungen an eingefrorenen, 471
- Reaktionsfähigkeit der 4-Methyldihydrofuryliumsalze, Über die –, 552
- Reaktivfarbstoffen, Untersuchungen über den Färbemechanismus von –, 186
- Rechnen in der Chemie, 2. Teil, B 440
- Rechnen in Wissenschaft und Technik, Physikalisch-chemisches –, B 326
- Redifon-Analog-Digital-Rechensystem, N 228
- REEB H. C 317
- REICHLING, Nationalrat –, C 228
- REICHSTEIN T. C 567
- Reinstoffe in Wissenschaft und Technik; Internationales Symposium –, in Dresden, 30. November bis 2. Dezember 1961, N 494
- Repetitorium der Chemie, B 497
- REPPE W. C 258
- Resins, Electronic Packaging with –, B 580
- Review of Neurobiology, International –, Vol. 2, B 265
- Rezeptbuch für Faserstoff-Laboratorien, B 261
- Rheinwassers, III. Bericht über die physikalisch-chemische Untersuchung des – 1956–1958 der Internationalen Kommission zum Schutze des Rheins gegen Verunreinigung, B 264
- Richter AG, Budapest; Gedeon –, Analytische Abteilung, 555
- Rijks-Universität, Leiden; Organisch-Chemisches Laboratorium, N 344
- RILEM-Symposium, Internationales –, in Prag, 30. Juli bis 6. August 1961, N 228
- RINKE H. M 464
- ROBINSON Sir ROBERT, N 318, 494
- Röntgenbeugung, Vergleich von Vitamin-A- und -A₂-Verbindungen mittels Kernresonanzspektroskopie und –, V 575
- Röntgenographische Chemie, Band 2, B 348
- röntgenographische Untersuchungen an Silber-mesoperjodat, Chemische und –, 557
- Rosenöl, Konstitution und Synthese des Oxyds C₁₀H₁₈O aus bulgarischem –, 311; V 321
- ROSSET P. C 289
- Rotkreuz-Blutspendedienst, Zentrallaboratorium, Bern, C 289, 436
- Royal College of Science and Technology, Chemistry Department, Glasgow, 492
- RUF H. N 344
- RUTISHAUSER M. M 319
- RUZICKA I. N 318, 494
- Ruzicka-Preis 1961, C 494
- RYTZ A. C 366

S

- VI^e Salon International de la Chimie, in Paris, 25. April bis 4. Mai 1962, N 258
- Salzen von Hemimalonaten der Steroidhormone, Über die Therapie mit sehr leicht in Wasser löslichen –, V 574
- Sammlung mathematisch-statistischer Tafeln, Handliche –, B 497
- Sandoz AG, Basel, 575; M 230, 231; Mitteilungen 349, 350, 374, 410, 498
- 75 Jahre –, 375
- stellt aus, N 463
- Biochemisches Laboratorium, V 406
- Pharmazeutische Abteilung, V 573
- Pharmazeutisch-chemische Laboratorien, 267
- Physikalisch-chemisches Laboratorium des Farbendepartements, 39
- Sandviken-Stahlwerke in Schweden, N 536
- SAUERLÄNDER HANS REMIGIUS C 436
- SAUERLÄNDER HEINZ, M 231
- Säure-Basen-Gleichgewichten, Programmgesteuerte Berechnung von – in nichtwässrigen Medien, 435
- Sauter AG, Basel, Mitteilungen 374, 470
- Scandiumhydroxid, Die Löslichkeit von –, ein Beitrag zur Untersuchung komplizierter heterogener Gleichgewichte, V 578
- ScB-Bulletins für Chemie und Physik, für Biologie und Energie der Bookimpex, Scheveningen, N 344
- SCHAEFER A. N 536
- SCHERRER P. C 228
- SCHINDLER H. C 228
- SCHINZ H. R. C 366
- SCHLÄPFER P. C 402
- SCHMIDHEINY P. C 402
- SCHMIDT F. M 464
- Schmiermittel-Probleme; Colloque Franco-Suisse über aktuelle –, in Zürich, 24. bis 27. Februar 1961, V 322
- Schneider & Co., Bad Kreuznach; Optische Werke Jos. –, N 367
- Schnyder, Seifenfabrik, Biel, 450
- SCHÖBER H. N 258
- SCHRÖDINGER E. C 258
- SCHUMACHER EDGAR, N 228
- SCHUMACHER ERNST, N 344
- SCHUMANN W. C 366
- SCHÜRCH E. C 402
- SCHWANDER H. C 228
- SCHWARZENBACH G. N 258, 289, 344, 367
- Schwedische Chemische Gesellschaft, N 403
- S-(β -aminoethyl)-cystéine, L'inhibition de la croissance bactérienne par la –, 426
- Schwein; Über die Wirkung von Kupfersulfat im Futter auf Wachstum, Futterverwertung und Kupfergehalt der Gewebe beim –, V 539

- Schweizerischer Chemiker-Verband:
 Arbeitstagungen, M 230, 319
 Chemiker-Kammer, M 230
Chimia, Bericht über die -, M 231
 Diskussionstagung «Radioisotope in der Materialprüfung», in Zürich, 19. April 1961, M 319; V 368
 Generalversammlung, Protokoll der 42. -, M 319
 Generalversammlung in Basel, 3. Februar 1962, M 569
 Geschäftsstelle, Adreßänderung, M 464
 - Bericht der - über das Jahr 1960, M 230
 Herbsttagung 1960, in Zürich-Oerlikon, 29. Oktober, M 230; V 232
 ILMAC, in Basel 1959, M 230, 231, 319 - 1962, 15. bis 20. Oktober, M 319
 Mitglieder, Neue -, M 231, 259, 290, 320, 367, 403, 495, 569
 Mitteilungen, M 230, 259, 290, 319, 367, 403, 464, 495, 569
 Sommertagung 1959: Aktuelle Prüfmethoden der EMPA-C, M 231
 Statutenrevision, M 319
 Symposium über Farbenchemie, in Basel, 24. bis 29. Juni 1960, M 230
 2. Symposium über makromolekulare Stoffe, in Zürich, 27./28. Oktober 1961, M 319, 367, 464
 Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1960, Bericht über die -, M 230
 Wilhelm-Buser-Fonds, M 319
 Wintertagung, in Zürich, 30. Januar 1960: Petrochemie, M 230
 Wintertagung 1961, in Bern: Photographie, 283, 295, 300
 Wintertagung, in Basel, 3. Februar 1962: Silicone, M 569
- Schweizerische Chemische Gesellschaft:
 - Sommersammlung 1961, in Biel, 23. September, 512, 516, 518, 519, 522, 524, 528, 530, 551; V 570
 - Winterversammlung 1961, in Fribourg, 11. Februar, 288, 308, 310, 311, 312; C 289; V 320
 - Winterversammlung, in Bern, 17. Februar 1962, V 570
- Schweizerische chemische Industrie, Wirtschaft 234, 260, 290, 323, 347, 371, 407, 438, 465, 495, 540, 578
- Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, Jahresversammlung in Lugano, 1./2. September 1961, N 403; V 537
- Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie, Wirtschaft 234, 260, 290, 323, 347, 371, 407, 438, 465, 495, 540, 578
- Schweizerischer Ingenieur- und Architekten-Verein, V 368
- Schweizerische Kommission für Atomwissenschaft, C 366
- Schweizerische Naturforschende Gesellschaft, C 366; N 367
- Schweizerische Sprengstoff-Fabrik AG, Dottikon, V 233
- schweizerischer Techniken, Vereinigung diplomierter Chemiker -, V 234, 407
- Schweizerischer Verband für Materialprüfungen der Technik, C 436; M 319; N 345, 436, 536; V 368
- Schweizerischer Verein der Chemiker-Colonisten, C 317
- Schweizerische Vereinigung für Atomenergie, C 402; M 319; V 346, 368, 539
- SEIFERT R. C 366
- SELWOOD P. W. N 567
- Semiconductor Abstracts, Vol. V, B 266
- Sensibilisation, Über die spektrale photographische -, 300
- Shell Kunststoff-Laboratorien, Delft, M 464
- SICHER J. N 567
- Siegfried AG, Zofingen, Forschungsabteilung, 555
- Siemens-Ring, C 258
- SIGNER R. C 366
- SIKKELAND T. C 344
- Silber-mesoperjodat, Chemische und röntgenographische Untersuchungen an -, 557
- Silicone, Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, M 569
- Silikone, Chemie und Technologie der -, B 440
- SIMON W. C 366
- Société Chimique de Belgique, N 403
- Société Chimique de Genève, N 345, 367, 494, 536
- Société Suisse de Chimie, Assemblée d'été 1961 à Bienne, 512, 516, 518, 519, 522, 524, 528, 530, 551
- Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Lausanne, 443
- Society of Dyers and Colorists, London, C 344
- Solids, Introduction to -, B 441
- SOMOGYI H. K. C 436
- Sonning-Preis, C 402
- SONTHEIM R. C 228
- spectres ultra-violets, Quelques aspects de la relation entre la structure moléculaire et les -, 4
- Spectrochemical Analysis, B 469
- Spectrochemical Analysis with X-Rays, B 237
- Spectroscopy, NMR & EPR -, B 373
- SPEISER A. P. N 344
- SPEISER P. P. C 258
- spektrale photographische Sensibilisation, Über die -, 300
- Spektren in der theoretischen Chemie, Die Elektronen- -, B 582
- spektrophotometrischen Untersuchung von Vitamin-B₁₂-Präparaten, Beitrag zur -, 555
- Spektroskopie; 13. Kongreß über analytische Chemie und angewandte -, in Pittsburgh, 5. bis 9. März 1962, N 436
- Spektroskopie, Über die Bedeutung der - für die Chemie, V 537
- Spot Tests in Organic Analysis, B 468
- Sprengstoff-Fabrik AG, Dottikon; Schweizerische -, V 233
- Sprengstoffgebiet, Moderne Entwicklungen auf dem -, V 233
- Stability Constants, B 266
- STADLINGER H. C 344
- Stadtentwässerung, Taschenbuch der -, B 292
- STAEHELIN E. C 289
- STAEHELIN P. G. C 567
- STAEHELIN M. C 228, 402
- Stahlforschungslaboratorium in Schweden, N 536
- Standard Methods of Clinical Chemistry, Vol. 3, B 497
- Stanford University (Kalifornien), C 536
- Statistische Methoden für Naturwissenschaftler, Mediziner und Ingenieure, B 293
- statistischer Tafeln, Handliche Sammlung mathematisch- -, B 497
- STAUDINGER H. C 317
- Steel & Co. Ltd., Sunderland (England), N 494
- STEIN E. C 567
- STEINER E. C 228
- STEINER R. C 366
- Stereospezifische Polymerisation, 479
- Steroide, Über einige intramolekulare Radikalreaktionen und ihre Anwendung auf -, V 575
- Steroids, Biological Activities of - in Relation to Cancer, B 439
- Steroidhormone, Über die Therapie mit sehr leicht in Wasser löslichen Salzen von Hemimalonaten der -, V 574
- Steroid-Nomenklatur, N 258
- Stickstoff, Untersuchung der Azosynthese von SUCKFÜLL und DITTMER mit Hilfe von schwerem -, 535
- STILLI E. M 319
- STOLL A. C 537
- Strahleneffekte und Milieu, Symposium über -, in Montreux, 29. Mai bis 3. Juni 1961, N 344
- Strahlenschutzverordnung, Entwurf für eine Eidgenössische -, N 568
- STRANSKI I. N. N 318, 344
- STRAUMANN H. C 436
- STRIEBEL H. R. C 366
- Structure et propriétés chimiques de la «base méthylène» dérivée du 2-méthylbenzothiazole, 115
- structure moléculaire, Quelques aspects de la relation entre la - et les spectres ultra-violets, 4
- Structure of Polyalthic Acid, V 321
- Structure of Polymers, Properties and -, B 580
- Struktur von Vobasin, Tabernaemontamin und Dregamin; Zur, -V 321

- Strukturänderungen der Übergangszustände, Entropie-Energie-Beziehungen bei Reaktionen in Lösung und -, 558
- Strukturermittlung feinkristalliner Stoffe, Die Anwendung der Feinbereichs-Elektronenbeugung bei der -, 420
- Strukturlehre, Probleme der modernen Kristallographie und -, 411
- Strychanons, Über einige Umwandlungen des -, V 577
- Strychnos-Alkaloiden, Korrelationsreaktionen bei Calebassen und - Versuche zu ihrer Nachahmung an Modellverbindungen, V 571
- Styron, Polystyren der Dow Chemical International, N 344
- Substitutionsreaktionen an Chlorpyrimidinverbindungen, Nucleophile -, V 578
- SUCKFÜLL und DITTMER, Untersuchung der Azosynthese von - mit Hilfe von schwerem Stickstoff, 535
- Sulzer Aktiengesellschaft, Gebrüder -, Winterthur, M 231
- Surface Activity, B 542
- Surfaces, Physical Chemistry of -, B 293
- Süßwasser aus dem Meer; 1. Europäisches Symposium -, in Athen, 31. Mai bis 3. Juni 1962, N 463
- Susz B. N 567
- SUVAL, N 258
- SWAIN C. G. N 344, 367
- Symposium «Chemie der Naturstoffe», V 320
- Symposium über Farbenchemie, Basel 1960, I
- Symposium über Polyadditionsprodukte und ihre praktische Anwendung, 26./27. Oktober 1961, in Zürich, M 464
- Synthese des Oxyds $C_{10}H_{18}O$ aus bulgarischem Rosenöl, Konstitution und -, 311; V 321
- Synthesen für Diazastyrylfarbstoffe, Neue -, 163
- Synthese und Eigenschaften des 1,2,4-Oxadiazols und dessen monosubstituierten Derivaten, Zur -, V 574
- Synthese unsymmetrischer Azoverbindungen, 137
- Synthese von Peptiden mit hoher corticotroper Wirkung, 312; V 321
- Synthèse de nouveaux analogues de l'oxytocine et de la vasopressine, V 575
- synthèse organique, Cahiers de -, Vol. VII et VIII, B 440
- Syntheses, Organic -, B 294
- Synthesis and Organisation in the Bacterial Cell, B 326
- Synthetische Carotinoide zur Färbung von Lebensmitteln, 208
- Synthetische Versuche in der Gruppe der cytotoxisch wirksamen Substanzen. Darstellung von L- und DL-3- [Di(β -chloräthyl)-amino]-4-hydroxyphenylalanin, V 572
- T**
- Tabernaemontamin; Zur Struktur von Vorbasin, - und Dregamin, V 321
- TBTO-Datenblatt, N 367
- Tafeln, Handliche Sammlung mathematisch-statistischer -, B 497
- Tagung französischer Kristallographen, in Bern, 1./2. Juni 1961, V 407
- Tagung über Abwasserreinigung, in Zürich, 24. März 1961, V 346, 437
- Talanta-Medaille, C 494
- TAMM CH. C 402
- Taschenbuch der Stadtentwässerung, B 292
- Technik, Grundlagen der chemischen -, Band 1, B 348
- Technik, Schweizerischer Verband für Materialprüfungen der -, C 436; M 319; N 344, 463, 536; V 368
- Techniken, Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer -, V 234, 407
- Technikum Burgdorf, Chemie-Abteilung, C 436; V 234, 407
- Technikum in Locle, N 289
- Technikum Luzern, Zentralschweizerisches -, C 228
- Technikum Winterthur, 461; C 402; V 234, 407
- Technikums-Chemiker, Der -, B 467
- Techniques of Organic Chemistry, Part III, Vol. I, B 292; Part IV, Vol. I, B 325; Vol. VIII, B 497
12. Technische Ausstellung, in London, 15. bis 17. März 1961, N 228
- technische Chemie, Ullmanns Enzyklopädie der -, 12. Band, B 409; Band 2/1, B 581
- Technische Hochschule Aachen, Deutsches Wollforschungsinstitut, 378
- Technische Hochschule Darmstadt, N 567
- Technische Hochschule Karlsruhe, Physikalisch-Chemisches Institut, N 494, 536
- Technische Hochschule München, Institut für wissenschaftliche Photographie, N 318
- Physikalisch-Chemisches Institut, 10, 63
- Technische Hochschule Stuttgart, Institut für organische Chemie, V 574
- Technische Hochschule Wien, C 494
- Technische Universität Berlin, Max-Volmer-Institut für physikalische Chemie, N 318, 344
- Technisch-wissenschaftliche Mitteilungen der Emschergenossenschaft und des Lippe-Verbandes, N 494
- Technologie; Chemische -, Band 4: Organische Technologie II, B 291
- Technologie der Silikone, Chemie und -, B 440
- Technology, Encyclopedia of Chemical -, 2. Ergänzungsband, N 292
- Technorama, Schweizerisches Technisches Museum, N 344
- Tedlar-Polyvinylfluoridfolie, N 403
- Tellko Aktiengesellschaft für photographische Industrie, C 366
- Terpene, Terpenoide und Pflanzenfarbstoffe, V 320
- terres rares, Perfectionnement de l'analyse des - par chromatographie de déplacement sur échangeurs d'ions, 313
- textilchemischen Grundlagenforschung an schweizerischen Hochschulen, Max-Kunz-Preis zur Förderung der -, C 317
- theoretischen Chemie, Die Elektronenspektren in der -, B 582
- Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, B 468
- Theory of Detonation, B 409
- Therapie, Über die - mit sehr leicht in Wasser löslichen Salzen von Hemimalonaten der Steroidhormone, V 574
- Thermodynamics, Applied -, B 439
- Thiazoles, Merocyanines and Cyanines Derived from 2-Hydroxy- and 2-Mercapto-. Their Synthesis and Absorption Properties, 106
- Thiopropionsäure und Thiomilchsäure, Broschüren über -, N 494
- Thioridazine, Melleril®, V 406
- TISELIUS A. C 436
- Transition-Metal Chemistry; An Introduction to -: Ligand-Field Theory, B 581
- TRAUPEL W. C 436
- Treibladungspulver, Probleme bei der Fabrikation von -, V 232
- Tretax AG, Zürich, N 318
- Triatex AG, Zürich, N 318
- Triebwerkkonstruktionen, Raketentreibstoffe und - auf der Basis der festen Treibstoffe, V 232
- Triplet State in Dye Photochemistry, The Role of the -, 63
- Tritium, Bezugsmöglichkeiten für -, N 258, 318
- Tropylium-Kationen, Über benzologe -: ein Beitrag zur Kenntnis der Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe aromatischer Systeme, 35
- Trüb, Täuber & Co. AG, Zürich, C 402, Mitteilungen 410
- Technische Akademie, Prag, N 567
- TSCHUDI-STEINER IRMA, C 436
- Typon AG, Burgdorf, 300, M 319
- tyrosinase, Inhibition de la - par des dérivés de l'iminodibenzyle, V 404
- U**
- Uhrenforschungslaboratorium, Schweizerisches -, Neuenburg, C 228
- Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 2/1: Anwendung physikalischer und physikalisch-chemischer Methoden im Laboratorium, B 581; 12. Band, B 409
- Union Carbide International Company, New York, N 289, 367, 403, 436

- Università di Pavia, Istituto di Chimica generale, 557, 561
- Università di Torino, Istituto Chimico, C 402; M 464
- Universität Basel, 20, 267; C 228, 366, 436, 567; N 567; Dissertationen, 341
- Institut für anorganische Chemie, 576; V 405
- Institut für Farbenchemie, 89, 552; C 317
- Organisch-Chemisches Institut, 310; C 402
- Physiologisch-Chemisches Institut, V 404, 406
- Universität Berkeley (Kalifornien), C 536
- Universität Berlin, Physiologisch-Chemisches Institut der Freien –, 339
- Universität Bern, C 366, 402, 463, 536; Dissertationen, 342
- Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie, 365, 420, 532, 533, 534, 561; V 576, 578
- Institut für anorganische Chemie, Laboratorium für Elektronenmikroskopie, 420; C 317
- Radiochemisches Laboratorium des Instituts für anorganische, analytische und physikalische Chemie, 519
- Institut für organische Chemie, 565
- Medizinische Fakultät, C 436, 567
- Medizinisch-Chemisches Institut, V 405
- Mineralogisches Institut, 411, 531
- Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre des Mineralogischen Institutes, 561
- Theodor-Kocher-Institut, 565; V 570
- Universität Frankfurt am Main, Institut für Angewandte Physik der J. W. Goethe –, N 536
- Universität Göttingen, Organisch-Chemisches Institut, N 344
- Universität Hamburg, C 463
- Universität Heidelberg, C 463
- Universität Mainz, Organisch-Chemisches Institut, M 464
- Universität Marburg an der Lahn, Chemisches Institut, 80, 133
- Physikalisch-Chemisches Institut, 53
- Universität München, Institut für Biochemie, N 258, 289
- Institut für medizinische Optik, N 258
- Max-Planck-Institut für Zellchemie, N 258, 289
- Universität Tübingen, C 402
- Universität Würzburg, Institut für Physikalische Chemie, 26
- Universität Zürich, C 228, 289, 366, 436, 463, 494; Dissertationen, 343
- Anorganisch-Chemisches Institut, 471
- Chemisches Institut, N 344
- Organisch-Chemisches Institut, 492, 516, 518, 528, 530; C 289; N 536; V 573, 575, 577, 578
- Université de Besançon, C 228, 344
- Universität Freiburg, C 228, 366, 463; Dissertationen, 342
- Institut de chimie physiologique, 428, 431
- Université de Genève, C 228, 317, 344, 366, 567; N 258, 318, 567; Dissertationen, 342
- Ecole de Chimie, 512; V 538, 571
- Institut de chimie organique, N 228
- Laboratoire de chimie organique et pharmaceutique, 327
- Université de Lausanne, C 463, 567
- Institut de Biochimie, V 405
- Institut de Radiophysique Appliqué, 522, 524
- Laboratoire de chimie minérale et analytique, 313
- Laboratoire de chimie organique, N 318
- Université Laval, Quebec (Kanada), C 463
- Université de Louvain (Belgique), Faculté des Sciences, 67
- Université de Nancy, 126
- Université de Nantes, N 228, 258
- Université de Neuchâtel, Dissertationen, 342; C 228, 344, 366
- Université de Paris, N 228, 258
- Institut de Biologie Physico-chimique, 4
- Université de Toulouse, Institut du Génie chimique, N 228, 494
- Universitetet i Oslo Institutt for Geologi, 531
- University of Bristol, Department of Organic Chemistry, N 228
- University of California, Berkeley (USA), 436; C 344, 536; N 494
- Department of Soils and Plant Nutrition, N 494
- University of Cambridge (USA), C 536
- University of Durham, Department of Chemistry, King's College, N 344
- University of Glasgow (Scotland), Chemistry Department, N 318
- University of Hamilton (Kanada), McMaster –, C 536
- University of Illinois (USA), C 436
- Medical School, Chicago; Presbyterian-St. Luke's Hospital, Medical Department and Department of Biochemistry, 339
- University of Leeds, Clothworkers Research Laboratory, 147
- University of Liverpool, Department of Organic Chemistry, N 367
- University of New Brunswick, Canada; Organic Chemistry Laboratory, N 344
- University of Nottingham, N 258
- University of Sheffield, Department of Chemistry, 63
- Unkrautbekämpfung, Chemische –, B 263
- US-Atomenergiekommision, C 436
- U. S. Industrial Chemicals Co. International, Baar, N 536
- Utrechter Frühlings-, Herbst-, Lebensmittelmesse, 1962, N 567
- Machevo, Spezialmesse für Maschinen und Apparate, 21. bis 28. November 1962, N 567

V

- Vakuum, Deutscher Arbeitskreis –, Frankfurt am Main, N 567
- VANNOTTI A. C 366
- Varian AG, Zürich, N 318
- vasopressine, Synthèse de nouveaux analogues de l'oxytocine et de la –, V 575
- Verband Schweizerischer Abwasserfachleute, V 346, 437
- Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniken, V 234, 407
- Vereinigung für Atomenergie, Schweizerische –, C 402; M 319; V 346, 368, 539
- Verfahrenstechnik, Fortschritte der –, Band 4, 1958/59, B 580
- Verfahrenstechnische Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure, Jahrestreffen 1961 in Wien, 1. bis 4. Oktober, N 318, 403
- Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, C 344
- Verlag Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig, C 317
- Verreries de St-Prex S. A. C 494
- Versammlungen, Kongresse, V 232, 320, 346, 368, 404, 437, 537, 570
- Versuchsanstalt, Eidgenössische Landwirtschaftliche –, Liebefeld-Bern, V 539
- Versuchsanstalt, Eidgenössische Materialprüfungs- und –, C 402; N 536, V 368
- Versuchsanstalt für Obst, Wein- und Gartenbau; Eidgenössische –, Wädenswil, V 407, 537, 539
- Vieweg & Sohn, Braunschweig; 175 Jahre Verlag Friedrich –, C 317
- VIRTANEN, N 318
- Vitamine A und A₂, Sterisch gehinderte Raumformen der –, 288; V 321
- Vitamin-A- und -A₂-Verbindungen, Vergleich von – mittels Kernresonanzspektroskopie und Röntgenbeugung, V 575
- Vitamin-B₁₂-Präparaten, Beitrag zur spektrophotometrischen Untersuchung von –, 555
- Viscoelastic Properties of Polymers, B 409
- VISCONTINI M. F. A. N 536
- Vobasin, Tabernaemontamin und Dregamin; Zur Struktur von –, V 321
- VODOZ E. C 289
- VOGLER K. N 258, 344, 367
- Vorkalkulation in der chemischen Industrie, Projektierung und –, B 236
- Vorträge, N 228, 258, 289, 318, 344, 367, 494, 536, 567

XXIV

VUAGNAT M. C 344

Vulcathene, Mitteilungen 326

Vulkan-Verlag, Essen, N 494

W

WAHLI H. R. M 319

Wander AG, Dr. A. -, Bern, M 231

Waschmittelchemie, Der heutige Stand der -, 450

Wasser, Die Überwachung der Radioaktivität von Luft und - in der Schweiz, V 539

Wasserbehandlungs-Ausstellung und -Konferenz; 2. Abfluß- und -, in London, 31. Oktober bis 3. November 1961, N 318

Wasserstoffionen, Kinetik und Mechanismen elektrophiler aromatischer Substitutionen durch -, 239

WATTENWYL R. v. C 289

WEGMANN J. C 344

Wein, Kritische Betrachtungen zum Nachweis eines Zucker- und Spritzzusatzes zu - aus dem Gehalt an Glycerin und 2,3-Butylenglykol (Verfahren Rebelein), V 537

WEISSKOPF V. C 463

Weizmann Institute of Science, Rehovot (Israel), C 567

Werkstoffe in der chemischen Technik, Dechema-Monographie 39, N 567

Werkzeugmaschinenfabrik Oerlikon, Bührle & Co., V 232, 233, M 230

Werner-Preis, C 289

WETTSTEIN A. C 402

WIESNER K. N 344

Wild Heerbrugg AG, Heerbrugg, N 536

WINKLER H. C 366

WINSTON H. C 536

Wirtschaft, 234, 260, 290, 323, 347, 371, 407, 438, 465, 495, 540, 578

Wolle; N,O-Peptidylverschiebung, Disulfidaustausch und Lanthioninbildung in - anderen cystinhaltigen Proteinen, 378

WYSS E. C 228

WYSS U. C 436

X

X-Ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry, B 237

X-Ray Analysis of Organic Structures, B441

X-Ray Powder Photography in Inorganic Chemistry, B 264

Z

ZEERLEDER A. v. C 463

ZEISS H. C 463

Zentralschweizerisches Technikum Luzern, C 228

ZIEGLER E. M 319

ZIEGLER K. C 258

Zimtsäure, Untersuchungen über ungesättigte Oxazolone-(5) und Derivate der α -Acylamino-, V 572

zinc; Réactions anormales entre les esters α -bromés, le - et certaines ou esters, V 574

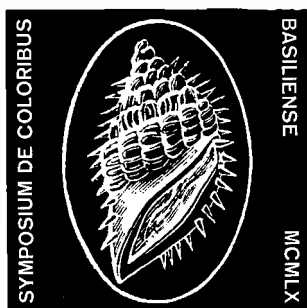
zinc, Séparation et dosage de traces de - par polarographie à rayons cathodiques, V 538

Zink- und Calciumspuren in Gallium, Die Anwendung radiochemischer Analysemethoden zur Bestimmung von -, 519; V 576

Zinkhydroxid-(2,4) Dinitrophenolates, Zur Kristallstruktur der β -Form des -, 561

ZONSVELD J. J. M 464

Zucker- und Spritzzusatzes zu Wein, Kritische Betrachtungen zum Nachweis eines - aus dem Gehalt an Glycerin und 2,3-Butylenglykol (Verfahren Rebelein), V 537



Symposium über Farbenchemie

24. bis 29. Juni 1960 in Basel

Als sich der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1958 entschloß, in einem der darauffolgenden Jahre ein Symposium über Farbenchemie zu organisieren, war er sich des Wunsches weiter Kreise zur Durchführung einer solchen Tagung, aber auch der großen Schwierigkeiten dieses Unternehmens wohl bewußt. Die spontane Zusage der Basler Farbenfabriken zur Mitarbeit und die Tatsache, daß zur gleichen Zeit die Professoren A. VAN DORMAEL (Louvain) und R. WIZINGER (Basel) eine ähnliche Tagung projektierten, zeigte, daß die Durchführung eines Symposiums über Farbenchemie sowohl in Hochschul- als auch in Industriekreisen als wirkliches Bedürfnis empfunden wurde. Kaum in einem anderen Wissenszweig der organischen Chemie werden die Forschungsergebnisse in solch großem Maße nur in der für den Hochschulchemiker schwer zugänglichen Patentliteratur niedergelegt wie in der Farbstoffchemie. Andererseits hat aber die Farbstoffindustrie heute mehr denn je ein Interesse an der Bearbeitung von Grundlagenproblemen auf den Hochschulen. Es ging den Organisatoren des Symposiums darum hauptsächlich um die Kontaktnahme und den Gedankenaustausch zwischen Hochschul- und Industriechemikern. Der Aufbau der Tagung, an welcher Industrie- und Hochschulchemiker zu gleichen Teilen sprachen, widerspiegelt diesen Gedanken deutlich.

Der Einladung zur Teilnahme am ersten Symposium über Farbenchemie folgten 800 Wissenschaftler aus 15 Ländern, die über den ganzen Erdball zerstreut liegen. Mit ganz besonderer Genugtuung erfüllt es die Organisatoren, daß es nicht nur gelang, den wissenschaftlichen Gedankenaustausch, sondern auch die freundschaftlichen und menschlichen Beziehungen zwischen den Farbstoffchemikern über alle politischen Grenzen hinweg zu fördern.

Das vorliegende Sammelheft enthält alle am Symposium über Farbenchemie in Basel vorgetragenen Referate. Mit einer Ausnahme wurde auf die Veröffentlichung der Diskussionsbeiträge verzichtet.

Wir möchten auch an dieser Stelle allen Referenten für ihre Mitarbeit und besonders für die Mühe, welche sie bei der Abfassung der druckreifen Manuskripte auf sich genommen haben, danken. Dem wissenschaftlichen Komitee, welches eine immense Arbeit geleistet hat, und den drei Basler Farbenfabriken, CIBA Aktiengesellschaft, J. R. GEIGY AG und SANDOZ AG, ohne deren finanzielle Unterstützung weder die Durchführung des Symposiums in der erweiterten Form noch die gemeinsame Publikation aller Vorträge möglich gewesen wäre, sind wir zu tiefem Dank verpflichtet.

Unser besonderer Dank gilt auch dem Verlag H. R. Sauerländer & Co. in Aarau für die ganz vorzügliche Ausgestaltung des vorliegenden Heftes. In seinen Beziehungen zur Basler Farbenchemie bedeutet die Herausgabe dieses Sammelbandes für diesen Verlag gewissermaßen ein Jubiläum, denn im Jahre 1855 erschien bei H. R. Sauerländer das Vollständige Handbuch der Seidenfärberei, bearbeitet von PHILIPP DAVID, gelerntem Seidenfärber aus Basel.

Wir sind überzeugt, daß die vorliegende Ausgabe allen an dieser farbigen Wissenschaft Interessierten eine willkommene Orientierung über die heute besonders aktuellen Teilgebiete der Farbstoffchemie bieten wird. Möge sie den Teilnehmern am ersten Symposium über Farbenchemie eine lebendige Erinnerung an die anregenden Tage in Basel sein.

Schweizerischer Chemiker-Verband

Journées d'Etude sur les Matières colorantes

du 24 au 29 juin 1960 à Bâle

En 1958, le Comité de l'Association Suisse des Chimistes décidait d'organiser dans une des années à venir, un Colloque sur la chimie des colorants. En prenant cette décision, le Comité était conscient des difficultés que présentait cette entreprise qui répondait au désir des milieux intéressés. L'accueil favorable réservé à cette idée par l'industrie bâloise des colorants qui offrit spontanément sa collaboration, de même que les efforts déployés par MM. les professeurs A. VAN DORMAEL (Louvain) et R. WIZINGER (Bâle) dans le but de mettre sur pied une manifestation semblable, montrèrent qu'un colloque sur la chimie des colorants répondait aux besoins des milieux universitaires et industriels. Plus que dans tout autre secteur de la chimie organique, les résultats des recherches dans le domaine de la chimie des colorants se trouvent principalement dans la documentation spécialisée ayant trait aux brevets, qui n'est que difficilement accessible aux chimistes universitaires. Il n'en demeure pas moins que l'étude des problèmes fondamentaux au sein des universités est plus que jamais dans l'intérêt de l'industrie des colorants. Il incombait donc principalement aux organisateurs d'établir le contact entre chimistes universitaires et chimistes industriels et de favoriser les échanges d'idées. La justesse de ce raisonnement est démontrée par le succès de ce colloque, auquel chimistes universitaires et industriels contribuèrent dans une même mesure.

Huit cents savants, représentant 15 nations, ont répondu à l'invitation au premier Colloque sur la chimie des colorants. Les organisateurs ont constaté avec satisfaction que cette manifestation a favorisé non seulement l'échange d'informations techniques, mais également les relations humaines entre les chimistes en colorants, même par-delà les barrières politiques.

Le présent ouvrage réunit toutes les conférences présentées à Bâle; sauf dans un cas particulier, les discussions qui ont suivi les exposés n'ont pas été publiées.

Nous aimerions remercier ici tous les conférenciers de leur collaboration ainsi que de leur assistance lors de la mise au point des manuscrits. Nous voudrions également exprimer notre reconnaissance au Comité scientifique qui a fourni un travail considérable ainsi qu'aux trois usines bâloises de colorants, CIBA S.A., J. R. GEIGY S.A. et SANDOZ S.A. dont l'assistance financière a rendu possible ce colloque ainsi que cette publication.

Nos remerciements s'adressent également à la maison d'éditions H. R. Sauerländer & Co. à Aarau (Suisse) pour l'excellente présentation de cet ouvrage.

Nous sommes persuadés que cette publication donnera à tous ceux qui s'intéressent à la science des couleurs, de précieux renseignements sur les questions d'actualité dans ce domaine et qu'elle sera pour eux un souvenir vivant de ce premier colloque.

Association Suisse des Chimistes

Symposium on Colour Chemistry

from 24th June to 29th June 1960 in Basle

When in 1958 the Executive Committee of the Association of Swiss Chemists decided to organize a symposium on colour chemistry they knew that this idea had long been entertained by many engaged in the study of colour chemistry, but they were also aware of the difficulties involved in arranging such a meeting. The spontaneous offer made by the Basle dyestuff manufacturers to support this undertaking, together with the fact that Professor A. VAN DORMAEL (Louvain) and Professor R. WIZINGER (Basle) had planned a similar meeting, showed that a symposium on colour chemistry was regarded as a real need both in university and industrial circles. In contrast to the common practice of publishing results gained from research in other branches of organic chemistry, the bulk of information on dyestuff research is published primarily in patent literature which is not always readily accessible to the university chemist. On the other hand, the dyestuffs industry is nowadays interested more than ever in the investigation of basic problems at the universities. The organizers of the symposium were therefore primarily concerned in promoting the exchange of ideas between university and industrial chemists. The choice of speakers at the symposium clearly reflected this, since chemists from both the universities and the industry were equally represented.

Eight hundred scientists from 15 countries, representing all quarters of the globe, accepted the invitation to take part in this first symposium on colour chemistry. It is with great satisfaction that the organizers can now say that the meeting not only succeeded in furthering the exchange of scientific knowledge but that it also strengthened the friendly relations among dyestuff chemists, irrespective of political barriers.

This booklet contains all the papers read at the Symposium on Colour Chemistry in Basle; texts of the discussions have not been included, with the exception of one.

We should like to express our sincere thanks to all who contributed papers, and particularly for their kind assistance in getting the manuscripts ready for printing. We are also greatly indebted to the Scientific Committee for the immense task they have fulfilled and to the three Basle dyestuff manufacturers CIBA Limited, J. R. GEIGY Co. Limited and SANDOZ Limited, without whose generous financial support neither the symposium in its extended form nor the publication of all the papers would have been possible. Our sincere thanks also go to the publishers, H. R. Sauerländer, Aarau, for the excellent lay-out presented in this publication.

We feel sure that everyone whose work is connected with this colourful science will find the brochure a welcome survey of the various fields of dyestuff chemistry that are of particular interest at present. At the same time, we hope that it will always bring back a vivid recollection of this first Symposium on Colour Chemistry in Basle.

Swiss Chemists' Association

Quelques aspects de la relation entre la structure moléculaire et les spectres ultra-violet

Par B. PULLMAN

Université de Paris, Institut de Biologie Physico-chimique,
13, rue Pierre-Curie, Paris 5^e

Introduction

Je crains que mon exposé ne paraisse peu orthodoxe. En effet, puisque grâce à l'amabilité des organisateurs, j'ai l'honneur d'ouvrir les discussions scientifiques de ce Colloque, on se serait attendu, je suppose, à ce que je rappelle dans cet exposé d'introduction les corrélations dites générales et considérées comme bien établies entre la structure moléculaire et les spectres ultra-violet. En réalité, c'est tout-à-fait le contraire que je me propose de faire. J'ai l'intention, en effet, de vous indiquer ici essentiellement jusqu'à quel point bon nombre de ces corrélations dites générales et que l'on trouve répétées dans quasi tous les ouvrages fondamentaux de spectroscopie moléculaire ou de chimie organique structurale, n'ont en fait qu'une portée très limitée, restreinte à un groupe ou plusieurs groupes de substances mais ne s'appliquent nullement à tous les composés chimiques.

Prenons immédiatement, un exemple, frappant entre tous je crois. Il concerne le problème de l'évolution de la position de la plus grande longueur d'onde (λ_{max}), donc éventuellement de la couleur, dans une série de composés apparentés en fonction de l'augmentation des dimensions du système conjugué, en fonction de l'augmentation par exemple du nombre des doubles liaisons ou des noyaux benzéniques linéairement conjugués. Le problème est bien classique et la quasi totalité des chimistes croient qu'il est sans surprises. En effet, d'après une conception qui a été en particulier très développée dans la théorie de la résonance (de la mésomerie) et qui est considérée, il faut bien le dire, comme une sorte de loi fondamentale en spectroscopie moléculaire, toute augmentation de dimensions d'un système conjugué, tout allongement d'une chaîne conjuguée, doivent toujours être accompagnés, en l'absence d'effets stériques, d'un déplacement bathochrome de la bande d'absorption de la plus grande longueur d'onde, autrement dit d'un approfondissement de la couleur. Et en fait toutes les séries usuelles des hydrocarbures conjugués confirment cette loi: il en est ainsi, par exemple, de la série des hydrocarbures polybenzéniques (benzène, naphthalène, anthracène, etc.), de la série des hydrocarbures polyéthyléniques (éthylène, butadiène, hexatriène, etc.), de la série des diphenylpolyènes $C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$, citée même souvent comme un exemple classique de la loi. Vous avez tous vu, certainement, la droite parfaite due originellement à KUHN et WALLENFELS qui montre le déplacement régulier de λ_{max} vers le rouge en fonction de n dans cette dernière série de corps.

Or, en fait il s'avère que cette loi, considérée comme générale, est erronée. En effet, lorsque l'on examine des groupes de molécules un peu moins usuelles on peut facilement prouver la possibilité d'existence et l'existence de séries de corps dans lesquels l'agrandissement du système conjugué produit en l'absence de tout effet stérique un déplacement hypsochrome de λ_{max} .

Quelques notions théoriques

Avant d'aborder avec plus de détail l'étude de ce phénomène et étant donné que cette étude comportera à la foi des indications expérimentales et des données théoriques, je voudrais dire tout d'abord quelques mots sur ces notions théoriques.

La méthode la plus commode pour l'étude théorique quantitative des transitions électroniques dans les molécules conjuguées est la méthode des orbitales moléculaires, maniée en général dans son approximation L. C. A. O.¹ Dans cette méthode, comme vous le savez, les électrons sont distribués par paires à spins antiparallèles sur des orbitales moléculaires, à chaque orbitale se trouvant associée une énergie bien définie. Les principaux types d'orbitales que l'on rencontre dans les molécules organiques conjuguées, qui nous intéressent particulièrement ici, sont les orbitales σ qui appartiennent au type d'orbitales dites localisées, les orbitales π qui appartiennent au type d'orbitales dite délocalisées et des orbitales non-liantes (symbole n), qui sont les orbitales occupées par les électrons des paires libres (*lone pairs*) des hétéroatomes tel que O, N, S, etc. Les orbitales σ et π peuvent être liantes ou anti-liantes (symboles σ^* et π^*), selon qu'elles sont occupées ou libres dans l'état fondamental des molécules.

Fig. 1 représente schématiquement la distribution usuelle de ces différents types d'orbitales dans des molé-

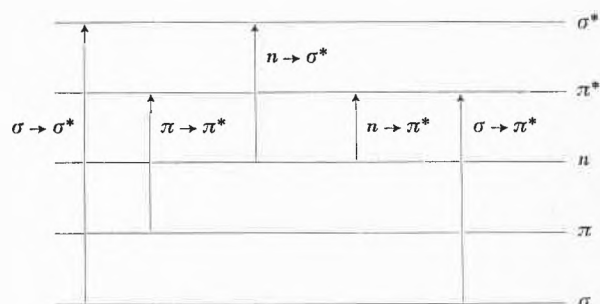


Fig. 1

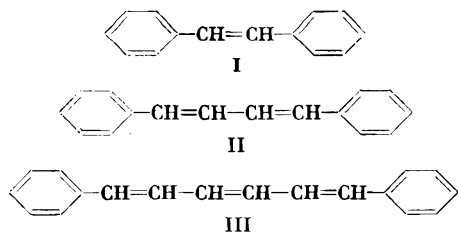
¹ Voir par exemple B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Les Théories électroniques de la chimie organique*, Masson, Paris 1952.

cules organiques conjuguées. Les différentes transitions électroniques, qui résultent comme vous le savez de l'excitation d'un électron d'une des orbitales occupées dans l'état fondamental sur une des orbitales libres dans cet état sont également indiquées ainsi que leur désignation usuelle.

Dans les systèmes conjugués purement hydrocarbonés λ_{max} est dû à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Dans les systèmes contenant en plus certains hétéroatomes λ_{max} est dû en général mais pas nécessairement toujours, à une transition $n \rightarrow \pi^*$.

Effets hypochromes naturels (indépendants des facteurs stériques) dans les systèmes hydrocarbonés²

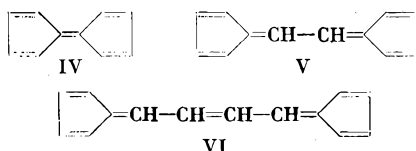
Revenons maintenant au problème que je me suis proposé de traiter au début de cet exposé. L'existence d'un effet bathochrome continu en fonction de l'agrandissement du système conjugué dans certaines séries d'hydrocarbures particulièrement connus, que j'ai nommées s'explique aisément par la théorie, qui indique que dans ces séries l'agrandissement du système conjugué s'accompagne d'une diminution constante de l'énergie d'excitation pour la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Ainsi par exemple cette énergie vaut 1,025 γ dans le stilbène (I), 0,779 γ dans le diphenylbutadiène (II) et 0,626 γ dans le diphenylhexatriène (III),



γ étant l'intégrale de résonance usuelle, compte tenu du recouvrement, de la méthode des orbitales moléculaires.

Or, considérons maintenant les deux séries de corps suivantes, qui bien qu'hypothétiques sont particulièrement intéressantes car elles s'apparentent, de toute évidence, à cette série classique des diphenylpolyènes. Ce sont :

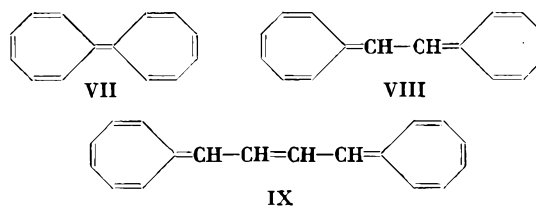
a) les fulvalènes :



pour lesquels la théorie prévoit les énergies de première transition $\pi \rightarrow \pi^*$ égales, respectivement, à 0,296 γ pour IV, 0,357 γ pour V et 0,395 γ pour VI, et

² Réf. 1 et aussi A. PULLMAN et B. PULLMAN, *Discuss. Faraday Soc.* 9 (1950) 46; B. PULLMAN, *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna* 13 (1955) 3; B. PULLMAN, M. MAYOT et G. BERTHIERR, *J. Chem. Physics* 18 (1950) 257; B. PULLMAN dans *Struttura delle Molecole*, Accademia Nazionale dei Lincei, Rome 1959, p. 23.

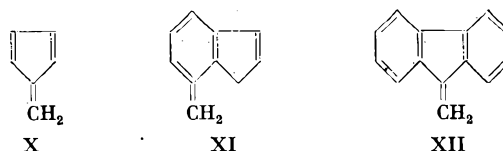
b) les heptafulvènes :



dans lesquels la théorie prévoit pour ces énergies les valeurs égales, respectivement, à 0,309 γ pour VII, 0,350 γ pour VIII et 0,377 γ pour IX.

Ainsi dans ces deux groupes de substances, très apparentées aux diphenylpolyènes, dans lesquels simplement les noyaux terminaux hexagonaux des diphenylpolyènes ont été remplacés par des cycles pentagonaux ou heptagonaux, l'allongement de la chaîne centrale des doubles liaisons conjuguées devrait donc provoquer un effet hypochrome de λ_{max} .

Les composés précités n'ont pas encore été préparés. L'effet hypochrome naturel (indépendant des facteurs stériques) de λ_{max} se manifeste néanmoins aussi dans des composés connus. Tel est en particulier le cas de la série fondamentale formée du fulvène X, du benzofulvène XI et du dibenzofulvène XII, série particulièrement importante puisque ces trois composés sont des isomères respectivement du benzène, du naphthalène et de l'anthracène.

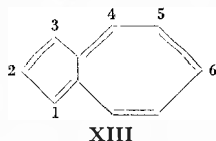


L'énergie de la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$ prévue par la théorie pour les composés X, XI et XII est respectivement 0,806 γ , 0,881 γ et 1,033 γ et correspond donc à un déplacement hypochrome de λ_{max} . L'expérience confirme pleinement cette prédiction, les dérivés phényles (sur le carbone extracyclique) des trois composés précités étant respectivement rouge, jaune et incolore.

Il ne faut pas considérer cet état de choses comme « simple » et s'imaginer que la théorie n'a fait que mettre l'accent sur un phénomène qui a été jusqu'ici négligé. En fait l'évolution de la couleur dans les fulvènes en fonction de l'agrandissement de la surface résonante est très complexe et la théorie a prévu dans ce domaine quelques phénomènes surprenants. Citons-en un seul mais particulièrement frappant : le calcul a permis de prévoir que l'effet hypochrome observé dans la série X, XI, XII ne devrait pas continuer lorsque l'on accole de nouveaux noyaux benzéniques au dibenzofulvène et qu'ainsi les naphthofulvènes devraient présenter un déplacement bathochrome de λ_{max} par rapport au dibenzofulvène. Les recherches expérimentales effectuées récemment ont pleinement confirmé cette prédiction.

Citons encore un autre exemple intéressant dans ce domaine d'effets hypochromes susceptibles d'être pro-

duits par une simple annellation. Ainsi, alors que l'accellement d'un noyau benzénique à la liaison 1-2 de l'azulène (XIII) provoque un déplacement bathochrome de λ_{max} , l'accellement d'un noyau benzénique à la liaison 5-6 de l'azulène provoque un effet hypsochrome de λ_{max} : la théorie, bien qu'elle nécessite dans ce cas un



développement assez poussé, rend très bien compte de ce phénomène comme l'on peut le constater d'après les données du tableau I.

Tableau I

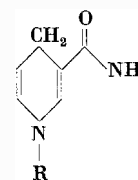
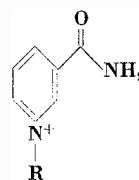
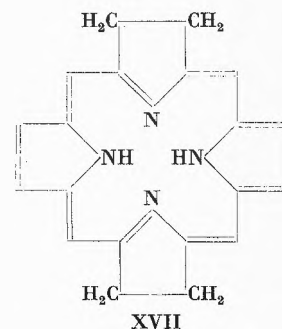
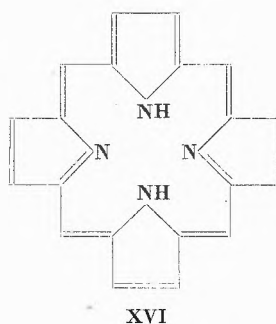
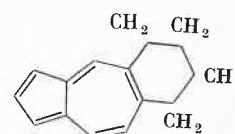
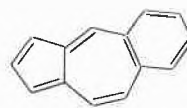
Composé	$\nu_{exp}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{th}(\text{cm}^{-1})$
Azulène	14 350	14 350
Benzo-1-2-azulène	12 700	12 800
Benzo-5-6-azulène	14 700	14 700

A l'effet hypsochrome du benzo-5-6-azulène est lié un autre effet très curieux et très rare, et dont l'existence va de nouveau ébranler l'édifice de nos idées générales. Il est bien connu que l'hydrogénation d'une partie d'un système conjugué provoque habituellement un déplacement hypsochrome de λ_{max} . Cet état de choses est facilement compréhensible puisque l'hydrogénation diminue le nombre d'électrons π de la molécule et supprime donc une partie du système conjugué. Or, l'on constate, et cette observation est à première vue surprenante, que l'hydrogénation partielle du benzo-5-6-azulène (XIV) en tétraméthylène-5-6-azulène (XV) provoque au contraire un déplacement bathochrome de λ_{max} . Le phénomène est néanmoins facile à expliquer et la théorie en rend compte sans difficulté: en effet le benzo-5-6-azulène étant hypsochrome par rapport à l'azulène, il est normal que la saturation du noyau benzénique du XIV donne naissance à un effet bathochrome du spectre puisque l'hydrogénation reconstitue, à un cycle saturé près, le squelette de l'azulène.

Il existe d'autres exemples de ce curieux phénomène, moins simples à comprendre immédiatement, où l'hydrogénation partielle d'un système conjugué provoque un déplacement bathochrome de λ_{max} . C'est le cas même, en particulier de certains composés biochimiques, d'une importance fondamentale pour la vie. Ainsi par exemple alors que la porphyrine (XVI) absorbe vers 6300 Å, la tétrahydroporphyrine (XVII) absorbe vers 8000 Å. De même alors que le DPN⁺ (XVIII), la forme oxydée du coenzyme d'oxydo-réduction, absorbe vers 2600 Å, le DPNH (XIX), la forme réduite du coenzyme, possède une bande caractéristique bien connue vers 3400 Å. La méthode des orbitales moléculaires rend compte sans difficulté de ces faits, les énergies de la première transition $\pi - \pi^*$ étant respectivement de 0,391 γ dans XVI,

de 380 γ dans XVII, de 1,388 γ dans XVIII et de 1,213 γ dans XIX³.

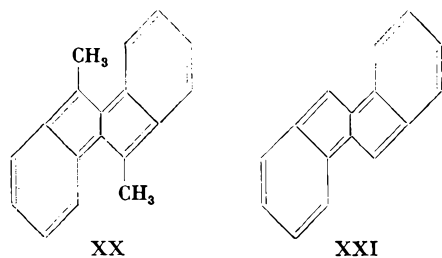
Ce sont les composés aromatiques non benzénoïdes, c'est-à-dire possédant au moins un cycle à nombre impair de côtés, pentagonal ou heptagonal, qui représentent une véritable mine pour la mise en évidence de tels ou autres effets spectroscopiques particuliers.



Ainsi, par exemple, il est bien connu que la substitution d'un méthyle sur un hydrocarbure benzénique usuel produit toujours, en l'absence de facteurs stériques, un déplacement bathochrome de λ_{max} sans modifier d'ailleurs beaucoup l'allure générale du spectre. Or dans les hydrocarbures aromatiques non benzénoïdes on peut obtenir, dans les mêmes conditions, aussi bien des effets bathochromes que des effets hypsochromes de λ_{max} . L'exemple le plus frappant est fourni par l'azulène XIII. Seules les substitutions méthyliques sur les positions 1 et 5 de cette molécule fournissent les effets bathochromes usuels; en revanche une substitution méthylique sur les positions 2, 4 et 6 produit un effet hypsochrome de λ_{max} . Or il est remarquable de constater que la méthode des orbitales moléculaires, même dans son approximation la plus simple, rend très bien compte de ce phénomène, l'énergie de la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$ étant égale respectivement à 0,804 β dans l'azulène, à 0,705 β dans le méthyl-1-azulène, à 0,784 β dans le méthyl-5-azulène, à 0,814 β dans le méthyl-2-azulène, à 0,816 β dans le méthyl-4-azulène et à 0,823 β dans le méthyl-6-azulène.

³ B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 45 (1959) 136.

La théorie a permis également de prévoir l'existence d'effets analogues dans certains dérivés méthylés des composés fulvéniques et aussi dans le diméthylbenzopentalène (XX) qui devrait absorber vers des longueurs

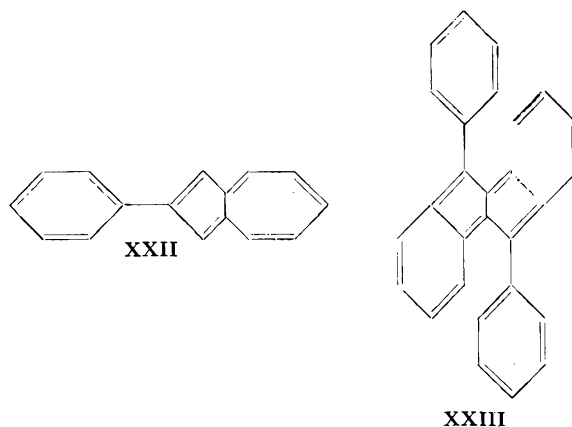


d'ondes plus courtes que le dibenzopentalène XXI lui-même. Toutes ces prédictions ont également été vérifiées par l'expérience.

Signalons encore quelques résultats particuliers liés à la substitution phénylique. Dans les hydrocarbures benzéniques usuels, comme par exemple l'anthracène, la phénylation peut avoir deux effets différents : a) si le phényle peut être coplanaire avec le cycle aromatique, comme c'est le cas du phényl-2-anthracène, on observe un appréciable déplacement bathochrome du spectre ; b) si le phényle ne peut pas se placer dans le même plan que le cycle aromatique, comme c'est le cas par exemple dans le phényl-9-anthracène, la phénylation ne produit pratiquement aucun effet sur la position des bandes, le spectre d'absorption de la molécule phénylée étant sensiblement une superposition du spectre d'absorption de l'anthracène et de celui du benzène.

La phénylation des hydrocarbures aromatiques non benzenoïdes peut de nouveau donner naissance à des effets particuliers que l'on ne trouve pas dans les isomères purement benzéniques de ces corps. En premier lieu la substitution phénylique peut produire, en l'absence de tout effet stérique, un déplacement hypsochrome de λ_{max} . Tel est le cas, par exemple, du phényl-2-azulène (XXII) qui absorbe vers 687 m μ alors que l'azulène lui-même absorbe vers 697 μ . Fait encore plus surprenant, l'absence de planéité entre le phényle et le cycle aromatique peut parfois être à l'origine d'un effet bathochrome de λ_{max} qui n'aurait pas pu avoir lieu dans une molécule plane. Ainsi par exemple, les calculs effectués par la méthode des orbitales moléculaires permettent de prévoir que, s'il était plan le diphenyldibenzopentalène XXIII devrait être hypsochrome par rapport au dibenzopentalène lui-même. Or, expérimentalement, on observe que le diphenyldibenzopentalène ($\lambda_{max} = 446$ m μ) absorbe vers des longueurs d'ondes nettement plus grandes que le dibenzopentalène ($\lambda_{max} = 415$ m μ). D'autre part, il est évident que dans XXIII, les phényles ne peuvent pas être coplanaires avec le cycle dibenzopentalénique. L'élément important est que l'on peut montrer par la théorie que l'effet bathochrome expérimental précité peut être attribué, dans ce cas particulier, justement à l'absence de coplanéité entre les phényles et le dibenzopentalène.

Je pense que cette énumération suffit pour vous montrer, ou plutôt pour démontrer, l'extrême variété d'effets spectroscopiques liés à des variations, à première vue analogues, de la structure moléculaire. Il se fait que les



composés les plus usuels et qui pendant longtemps furent les seuls étudiés se comportent d'une certaine façon qui a l'apparence, si je puis ainsi dire, d'être «logique». En particulier, cette apparence de logique est en quelque sorte proclamée par la théorie de la résonance. En fait, comme nous venons de le voir, il n'en est rien. Il faut de toute évidence réfléchir longuement avant de prendre une règle dite générale pour une règle vraiment générale.

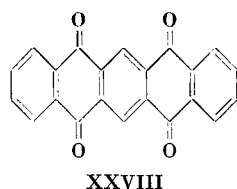
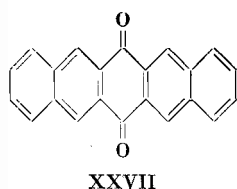
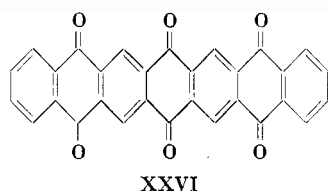
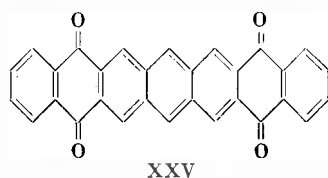
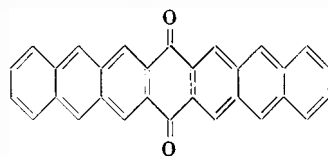
Position relative des transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$

Dans notre recherche des effets spectroscopiques non usuels nous nous tournerons maintenant vers le problème de la position relative des transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$. Les transitions $n \rightarrow \pi^*$ apparaissent fréquemment comme on le sait dans des systèmes conjugués contenant des hétéroatomes, tels que O, N, S, etc., et l'on considère habituellement qu'en règle générale, la transition $n \rightarrow \pi^*$ de tels systèmes est placée vers des plus grandes longueurs d'onde que la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Cette règle est en effet vérifiée dans un grand nombre de cas dont par exemple celui des paraquinones simples : parabenzoquinone, 1,4-naphtoquinone, 9-10-anthraquinone, etc. (On peut remarquer, entre parenthèses que l'effet hypsochrome de λ_{max} observé en passant du premier de ces corps au dernier est d'ailleurs un nouvel exemple d'un effet hypsochrome naturel produit par simple agrandissement du système conjugué). Toutefois il nous paraît probable qu'elle n'est pas en réalité tout à fait générale et en particulier nous pensons que dans le cas de certaines parapolyquinones on pourrait bien avoir affaire à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ située vers des plus grandes longueurs d'onde que la transition $n \rightarrow \pi^*$. Cette conclusion résulte de l'étude des données théoriques et expérimentales disponibles sur certaines substances de cette catégorie⁴.

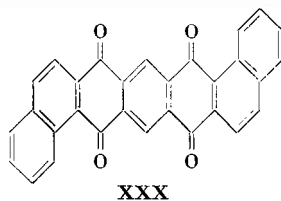
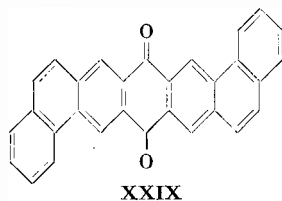
⁴ B. PULLMAN et S. DINER, *J. Chim. Physique* 1958, 212.

Ainsi au point de vue de leur absorption expérimentale, les polyquinones peuvent être divisés en trois groupes :

1. *Polyquinones linéaires à noyaux quinoniques non adjacents*. Dans ce groupe la multiplication des fonctions quinones entraîne un effet hypsochrome du spectre. Exemples : XXIV est brun, XXV est jaune d'or, XXVI est incolore. De même XXVII absorbe vers $400\text{ m}\mu$, XXVIII vers $350\text{ m}\mu$.

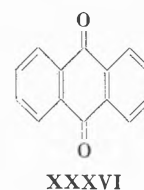
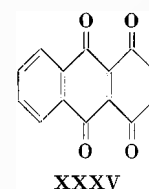
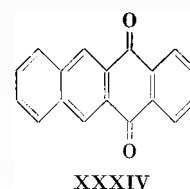
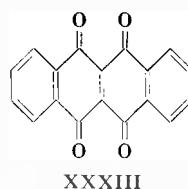
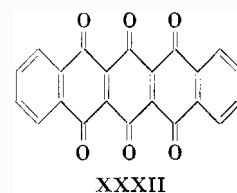
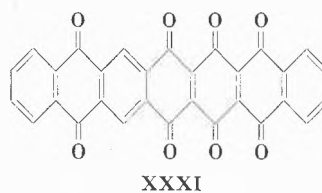


2. *Polyquinones angulaires à noyaux quinoniques non adjacents*. Exemple : XXX. Cette quinone est orange-rouge alors que la monoquinone XXIX est ocre-jaune. Le passage à la polyquinone s'accompagne donc ici d'un effet bathochrome du spectre.



3. *Polyquinones linéaires à noyaux quinoniques adjacents*. Dans ce groupe les effets sont complexes ; XXXI est incolore, XXXII jaune-paille (la position de λ_{max} est inconnue), XXXIII (brune) paraît absorber vers des longueurs d'onde plus grandes que XXXIV (jaune), XXXV absorbe vers $470\text{ m}\mu$ alors que XXXVI n'absorbe que vers $400\text{ m}\mu$. A première vue, la multiplication des fonctions quinones paraît dans ce groupe être

associée avec un effet hypsochrome de l'absorption dans les quinones volumineuses et avec un effet bathochrome dans les petites quinones.



L'étude théorique du problème est ardue et trop complexe pour être présentée ici dans les brefs délais qui me sont dévolus. Je peux vous signaler toutefois qu'elle conduit à admettre que la bande d'absorption de la plus grande longueur d'onde devrait être due à une transition $n \rightarrow \pi^*$ dans presque tous les composés précités sauf toutefois pour l'heptacénemono- et -diquinones XXIV et XXV pour lesquelles elle devrait être due à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Il y a là un intéressant problème pour un examen expérimental.

Pouvoir donneur et accepteur d'électrons des colorants

Finalement, pour terminer cet exposé, je voudrais encore dire quelques mots sur un autre aspect du problème qui me permettra d'ailleurs d'attirer l'attention sur une caractéristique des colorants et des substances similaires liée à leur spectre d'absorption et qui n'a reçu jusqu'ici, à tort, que peu d'attention.

La transition correspondant à la bande d'absorption de la plus grande longueur d'onde met en jeu l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée par les électrons et celle de la plus basse orbitale libre. Or :

1. D'une part, un certain nombre d'autres propriétés importantes, chimiques, physico-chimiques et biochimiques de ces substances dépendent également des valeurs des énergies de ces deux orbitales⁵. Ainsi, en particulier, la valeur de l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée nous renseigne directement sur la valeur du potentiel d'ionisation de la substance ou, pour parler

⁵ B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 44 (1958) 1197. *Rev. Modern Physics* 32 (1960) 428.

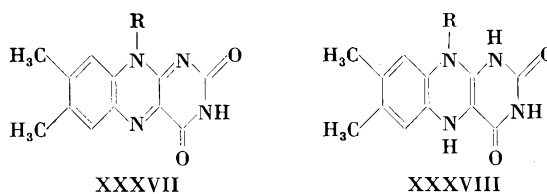
plus largement, sur son pouvoir donneur d'électrons. De même, la valeur de l'énergie de la plus basse orbitale libre nous renseigne sur la valeur de l'électroaffinité de la substance, ou, pour parler plus largement, sur son pouvoir accepteur d'électrons.

2. D'autre part, les grands systèmes conjugués et en particulier les colorants sont souvent caractérisés par des valeurs exceptionnelles de ces valeurs énergétiques. Une transition vers les grandes longueurs d'onde signifie une énergie d'excitation faible, et, dans de nombreux cas, spécialement dans la grande majorité des substances usuelles, hydrocarbures polybenzéniques ou polyéthyléniques conjugués, un tel état de choses est associé avec une position relativement élevée de la plus haute orbitale occupée et une position relativement basse de la plus basse orbitale libre. Ce qui veut dire que de tels composés seraient à la fois des bons donneurs et des bons accepteurs d'électrons. Dans d'autres cas, qui risquent de se produire plus fréquemment justement dans le domaine des colorants, l'absorption de la plus grande longueur d'onde peut être associée soit avec l'existence d'une plus haute orbitale occupée située particulièrement haut, soit avec l'existence d'une plus basse orbitale libre placée particulièrement bas. Les deux cas peuvent d'ailleurs se produire sur la même substance selon son degré d'oxydation.

Je vous donnerai dans un instant un exemple de ce que j'entends par les considérations précédentes. Je voudrais toutefois indiquer auparavant la raison principale qui me fait insister sur ce problème. Cette raison est qu'il apparaît aujourd'hui de plus en plus probable que ce problème du pouvoir donneur et accepteur d'électrons des molécules conjuguées soit d'une importance primordiale en biochimie. Il paraît probable, en effet, qu'un grand nombre de phénomènes biochimiques comportent des réactions de transfert électronique, entre un donneur et un accepteur, avec la formation consécutive de ce que l'on a pris l'habitude d'appeler « complexes de transfert des charges ». La grandeur du pouvoir donneur ou accepteur d'électrons des substances biochimiques devient donc, par conséquent d'une grande importance pour leur rôle vital éventuel.

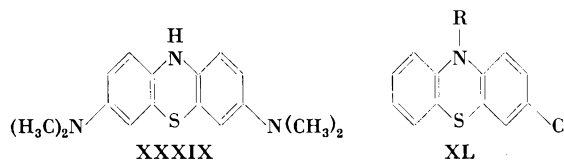
Revenons à l'exemple annoncé. Je vous rappelle tout d'abord que les énergies des orbitales moléculaires sont de la forme $K_i = \alpha + m_i \beta$ où α et β sont respectivement l'intégrale de Coulomb et l'intégrale de résonance de la méthode des orbitales moléculaires. En règle générale, les orbitales occupées dans l'état fondamental des molécules sont caractérisées par des valeurs positives de m_i et le potentiel d'ionisation d'une molécule est d'autant plus petit, donc son pouvoir donneur d'électrons d'autant plus grand, que ce coefficient est plus proche de zéro. En règle générale aussi, les orbitales libres sont caractérisées par des valeurs négatives de m_i et l'électroaffinité d'une substance, donc aussi son pouvoir accepteur d'électrons, sont d'autant plus grands que ce coefficient est également plus proche de zéro.

Regardons maintenant ce qui peut se produire dans certains cas. Considérons une flavine par exemple la riboflavine, et considérons la sous ses deux formes : oxydée (XXXVII) et réduite (XXXVIII). Dans la forme oxydée, les coefficients m_i de la plus haute orbitale occupée et de la plus basse orbitale libre sont égaux, respectivement, à 0,496 et $-0,343$. Cette forme doit donc être surtout un bon accepteur d'électrons. Regardons maintenant les énergies de ces deux mêmes orbitales dans la forme réduite de la molécule. Ces énergies sont respectivement $-0,105$ et $-0,979$. On remarque immédiatement le fait *tout à fait extraordinaire* du signe négatif associé avec le coefficient de la plus haute orbitale occupée et qui signifie que ce composé doit être un donneur d'électrons exceptionnellement bon.



La situation qui vient d'être décrite a pu fournir une base pour une théorie quantique du fonctionnement des coenzymes d'oxydo-réduction³. Le signe négatif du coefficient de la plus haute orbitale occupée de la forme réduite de la riboflavine a pu, en particulier, servir comme élément pour l'explication de l'autoxydabilité de cette substance.

Or il apparaît aujourd'hui que des caractéristiques électroniques exceptionnelles de ce genre, se manifesteraient dans un certain nombre de colorants et seraient responsables de certaines propriétés biochimiques importantes de ce corps. Ainsi, par exemple, la même caractéristique – coefficient négatif de la plus haute orbitale occupée – se retrouve dans la forme réduite du bleu du méthylène XXXIX et sa valeur est même telle ($= -0,232$) qu'elle correspond à un pouvoir donneur d'électrons plus élevé que celui de la forme réduite de la



riboflavine. La forme oxydée du bleu du méthylène apparaît, en revanche, comme un bon accepteur d'électrons (coefficient de la plus basse orbitale libre $= -0,354$). Il ne fait pas de doute que c'est dans ces caractéristiques électroniques que réside l'importance biochimique de ces corps et que c'est à elles que le bleu du méthylène doit son aptitude de remplacer le coenzyme comme transporteur d'électrons dans la chaîne d'oxydo-réduction⁶. Le plus grand pouvoir donneur d'électrons de sa forme réduite, par rapport à celui de la forme réduite de

⁶ B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Biochim. Biophysica Acta* 35(1959) 535

la riboflavine est vérifié par sa plus grande autoxydabilité.

Par ailleurs, il se peut que cette caractéristique électronique exceptionnelle sur laquelle nous centrons notre attention ici et qui est une caractéristique assez générale des phenazines soit responsable d'autres activités spécifiques de ce groupe de substances. Ainsi, elle se retrouve, par exemple, et à un très haut degré dans la chlorpromazine XL, substance d'une grande importance aujourd'hui en psychiatrie, et ce fait, joint à d'autres considérations a même conduit SZENT-GYORGYI et ses collaborateurs à postuler que l'action spécifique de cette substance

serait liée à son exceptionnel pouvoir de donneur d'électrons⁷.

Quoi qu'il en soit, j'ai tenu à mentionner ces faits nouveaux dans cet exposé parce que je crois qu'il y a là un champ nouveau et d'une grande importance qui s'ouvre pour l'étude de la signification possible et du rôle possible des colorants et des substances apparentées dans des phénomènes vitaux. Tout laisse prévoir dans ce domaine de substantielles découvertes.

⁷ G. KARREMAN, I. ISENBERG et A. SZENT-GYORGYI, *Science* 130 (1959) 1191.

Die energetische Lage angeregter Zustände bei Molekeln und Farbstoffen und ihre Beziehung zu chemischen und photochemischen Eigenschaften

Von G. SCHEIBE

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

Das Problem, die Lichtabsorption von Farbstoffen zu erklären, besteht seit der Zeit, als die ersten Farbstoffe in ihrer Struktur aufgeklärt und neu synthetisiert wurden. O. N. WITT hat bereits den Begriff der chromophoren Gruppe geprägt, die stets Mehrfachbindungen enthält. Durch E. HÜCKEL¹ wurde 1930 gezeigt, daß die Mehrfachbindungen zwei verschiedene Arten von Elektronen enthalten, σ - und π -Elektronen, von denen die π -Elektronen lockerer gebunden und für die Farbigkeit verantwortlich sind.

Es folgten verschiedene Versuche, die Lichtabsorption der Farbstoffe zu erklären. Einen wesentlichen Erfolg hatte nach Vorarbeiten von O. SCHMIDT² erst H. KUHN³ 1948 durch Benutzung des von A. SOMMERFELD 1933 für die Beschreibung der Elektronenzustände in Kristallen entwickelten Elektronengasmodells. In dem sogenannten Kastenmodell von H. KUHN wird angenommen, daß die π -Elektronen innerhalb der durch das Atomgerüst der Farbstoffmolekel gebildeten Potentialwände frei beweglich sind und nur kinetische Energie (E_k) aufnehmen. Über die Dimensionen des «Kastens» muß man Annahmen machen, die durch die bekannten Atomabstände in der Molekel plausibel erscheinen. Nimmt man die Potentialwände senkrecht an und füllt die stationären Zustände im Kasten mit je zwei der frei beweglichen π -Elektronen auf (Pauli-Prinzip), so ergibt der energetische Abstand des obersten besetzten Ni-

veaus zum ersten freien die Frequenz der längstwelligen Lichtabsorption in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Da die Energiehöhe (E_k) der Niveaus umgekehrt proportional dem Quadrat des Abstandes (L) der Potentialwände ist und dieser Abstand zunächst ziemlich willkürlich eingesetzt wird, ist es besonders wichtig, daß in homologen Farbstoffreihen, in denen der Abstand der Potentialwände immer um ein bekanntes konstantes Stück wächst, die Übereinstimmung mit dem Experiment erhalten bleibt. Die Annahme der senkrechten Potentialwände bedingt aber, daß die Höhe der Energieniveaus mit dem Quadrat einer Quantenzahl n wächst

$$E_{kn} = \frac{h^2}{8 \cdot m_e \cdot L^2} \cdot n^2. \quad m_e = \text{Masse des Elektrons}$$

Es ist daher klar, daß die höheren angeregten Zustände mit dem Experiment nicht mehr übereinstimmen können, denn die Ionisierungsenergie hat in Wirklichkeit immer einen begrenzten nicht allzu hohen Wert. H. KUHN⁴ hat mit einem Analogierechner gezeigt, daß man unter Zugrundelegen von Potentialmulden bestimmter Tiefe um jedes Atom des Gerüsts ebenfalls zu guten Werten für den ersten Übergang aus dem obersten besetzten Niveau kommt. Die auf diese Weise berechenbaren höheren Übergänge (und tieferen besetzten Niveaus) und Ionisierungsenergien sind aber sehr von der Annahme der Potentialmuldentiefe abhängig und keinesfalls mit dem Experiment in Übereinstimmung. Für die Tiefe und Form der Potentialmulden kann man zudem keine gut begründbaren Annahmen machen.

¹ E. HÜCKEL, *Z. Physik* 60 (1930) 423, 70 (1931) 204, 72 (1931) 310, 76 (1932) 628. *Grundzüge der Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen*, Berlin 1938, und *Z. Elektrochem.* 43 (1937) 752.

² O. SCHMIDT, *Z. Elektrochem.* 43 (1937) 238; *Chem. Ber.* 73 (1940) 97.

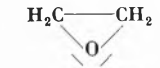
³ H. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 1441; *J. Chem. Physics* 16 (1948) 287.

⁴ H. KUHN, W. HUBER, G. HANDSCHIG, H. MARTIN, F. SCHÄFER und F. BÄR, *J. Chem. Physics* 32 (1960) 467.

Vor einiger Zeit haben wir gefunden⁵, daß ähnlich wie bei manchen Atomen auch bei Molekülen der erste, durch Lichtabsorption erreichbare angeregte Zustand (1. «Rydberg-Übergang») in vielen Fällen im nahezu gleichen Abstand von der Ionisierungsgrenze entfernt liegt wie beim Wasserstoffatom, nämlich etwa 3,4 eV. Wir haben diese Tatsache als «Wasserstoffähnlichkeit» bezeichnet.

für einige Atome und Moleküle. Ein Elektron im p -Zustand hält sich im Mittel in größerer Entfernung vom Rumpf auf als eines im s -Zustand, daher erreicht bei einem p -Elektron die effektive Kernladung den Wert 1 oft schon bei der Hauptquantenzahl $n = 2$. Außerdem ist verständlich, daß beim Li das $2p$ -Niveau wesentlich wasserstoffähnlicher ist als beim Be, bei dem die

Tabelle 1

	1. Anregung (eV)	2. Anregung – 1. Anregung Δ_1 (eV)	Ionisationsenergie – 1. Anregung (eV)	$Z_{eff} = \sqrt{I_A/I_H}$ (für $n = 2$)	Lit.
H	10,2	1,89	3,40	1,0	
He	21,2	1,88	3,37	0,995	
Li	1,85	1,98	3,54	1,02	
Be	5,77	2,18	4,04	1,09	
CH ₃	5,74		4,10	1,1	6
H ₂ C=CH ₂	7,1	1,79	3,40	1,0	
	5,71		3,31	0,99	18
	7,23	1,73	3,33	0,99	19
CH ₃ -Cl	7,73		3,47	1,02	20
CH ₃ -Br	6,95		3,58	1,03	20
CH ₃ -I	6,17		3,36	0,996	20
	7,09		3,78	1,055	21
	6,81		3,42	1,00	22
	6,35		3,36	0,99	23

Bei den Atomen ist die Erklärung dieser Regel einfach: Das angeregte Elektron läßt den einfach positiv geladenen Rumpf zurück, der infolge seiner Überschußladung die restlichen Elektronen so stark bindet, daß für das im Mittel in größerer Entfernung befindliche angeregte Elektron der Rumpf annähernd wie eine punktförmige einfach positive Ladung wirkt. Während im Grundzustand die Wechselwirkung der Elektronen noch eine große Rolle spielt, bewegt sich daher das Elektron im angeregten Zustand nahezu in einem Coulomb-Feld und nimmt so ähnliche Energiestufen ein wie das H-Atom. Aus der Ionisierungsenergie des Atoms (oder Moleküls) I_A und der des H-Atoms I_H aus dem gleichen angeregten Zustand (mit gleicher Hauptquantenzahl) läßt sich eine effektive Kernladung Z_{eff} berechnen nach der Formel $Z_{eff} = \sqrt{I_A/I_H}$. Tabelle 1 zeigt diese Größen

Wechselwirkung des $2p$ -Elektrons mit dem zurückbleibenden $2s$ -Elektron noch stark ins Gewicht fällt.

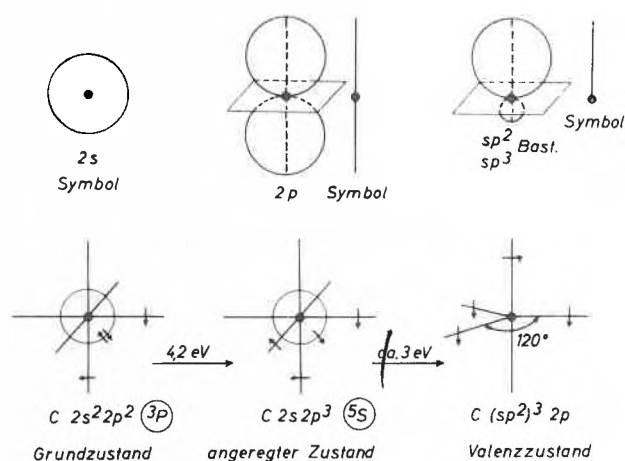


Abb. 1. Symbole der s -, p - und sp^2 , sp^3 -Bastardfunktionen. Zustände des C-Atoms

⁵ a) G. SCHEIBE und D. BRÜCK, *Z. Elektrochem.* 54 (1950) 403.

b) G. SCHEIBE, D. BRÜCK und F. DÖRR, *Chem. Ber.* 85 (1952) 867.

c) G. SCHEIBE, J. KERN und F. DÖRR, *Z. Elektrochem.* 63 (1959) 117.

Es erhebt sich nun die Frage, ob auch bei Molekeln eine ähnliche Erklärung der Wasserstoffähnlichkeit möglich ist. Das Methylradikal $\text{H}_3\text{C}\cdot$ kann man mit dem Li-Atom vergleichen. Nach G. HERZBERG⁶ ist es im Grundzustand wahrscheinlich pyramidal gebaut, und man kann sich seine Entstehung zunächst in grober Näherung aus dem angeregten C-Atom im sp^3 - ^5S -Zustand durch Bindung von drei H-Atomen durch die drei p -Funktionen vorstellen. Das ungepaarte Elektron wäre dann, wie beim Li in der $2s$ -Funktion. Nun ist der Winkel zwischen den C-H-Bindungen sicher nicht 90° , sondern mindestens 109° , was bedeuten würde, daß die Bindungen des C-Atoms nicht von reinen p -Funktionen, sondern von sp^3 -Bastardfunktionen betätigt werden. G. HERZBERG konnte über den Winkel noch keine genaueren Angaben machen, es ist daher möglich, daß ein Zustand etwa zwischen einem sp^3 - und sp^2 -Bastard vorliegt. Das einzelne Radikalelektron liegt dann nicht mehr in einem reinen s -Zustand, sondern in dem entsprechenden bastardisierten Zustand vor.

Bei der Lichtanregung, die 5,72 eV erfordert, geht das Elektron in den $2p$ -Zustand über. In diesem Zustand ist das Molekül, ebenso wie im ionisierten Zustand, nach G. HERZBERG eben gebaut, also muß das Kohlenstoffatom in den trigonalen Valenzzustand gebracht werden, was etwa 3 eV erfordert. Es wird also verständlich, daß die erste Anregung des Methylradikals 3,9 eV mehr erfordert als die des Li-Atoms. Hierbei ist vorausgesetzt, daß die Bindungsfestigkeit der H-Atome bei diesem Übergang nicht wesentlich geändert wird, was für die Bindung durch sp^2 - oder sp^3 -Bastarde annähernd gilt. Daß vom angeregten $2p$ -Zustand des Methylradikals bis zur Ionisierung 4,1 eV (also 0,7 eV mehr als beim H-Atom) erforderlich sind, ist ebenfalls verständlich, denn die drei Wasserstoffkerne werden ihre Wirkung in diesem Zustand noch geltend machen ($Z_{\text{eff}} = 1,1$).

Beim Äthylen ist nun ein Vergleich mit Atomen nicht mehr ohne weiteres möglich. Fügt man nämlich zwei Methylradikalreste zum Äthylen zusammen, so muß man zunächst die Richtungen der C-H-Valenzen in eine Ebene bringen. Weiterhin überlagern sich nun die $2p$ -Funktionen der beiden C-Atome und bilden nach E. HÜCKEL die π -Bindung. Das Experiment zeigt nun, daß hier der Abstand vom ersten angeregten Zustand bis zur Ionisierung sehr genau wasserstoffähnlich ist. Die Theorie der π -Elektronensysteme gibt bisher keine Erklärung dieser Erscheinung*. Wie Tabelle 1 zeigt, existieren noch zahlreiche weitere Molekeln, die der Wasserstoffregel folgen.

Das sind zunächst die Halogenalkyle, das Äthylenoxyd und Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton. Der erste angeregte Zustand aller angeführten Verbindungen der in die Wasserstoffregel paßt, ist jeweils durch eine

starke Absorptionsbande gekennzeichnet, bei der der O-O-Übergang die intensivste (oder wenigstens nahezu die intensivste) Schwingungsbande darstellt, d. h. nach dem Franck-Condon-Prinzip, daß die Potentialkurven im Grund- und angeregten Zustand nicht sehr stark gegeneinander verschoben sind, die Bindung bei der Anregung nicht erheblich gelockert wird. Es sind daher beim Äthylen die längstwellige Bande mit allmählichem Intensitätsanstieg, bei den Halogenalkylen die diffusen langwelligen Banden und bei den Aldehyden und Ketonen die (verbotenen) n - π -Übergänge für die Wasserstoffregel auszuschneiden.

Bei den Halogenalkylen und beim Äthylenoxyd stammt das Leuchtelektron mit großer Wahrscheinlichkeit aus einem nichtbindenden Elektronenpaar. Dafür spricht neben anderem, daß bei den Halogenalkylen ein höher angeregter Zustand existiert, der auch in eine neue Rydberg-Serie mit höherer Ionisierungsenergie ausläuft. Dieser höher angeregte Zustand entspricht einem 2-Elektronensprung^{5b}, bei dem der Rumpf mit einem angeregten Elektron zurückbleibt, ähnlich wie bei der Anregung der Halogenionen, bei denen die zurückbleibenden Halogenatome entweder im $^2P_{1/2}$ - oder $^2P_{3/2}$ -Zustand zurückbleiben können. Die Tabelle 2 zeigt, daß die Vorgänge im Halogenalkyl und im Halogenion nahe verwandt sein müssen. Der Unterschied ist nur, daß bei den Halogenionen keine Rydberg-Serien auftreten können, da das zurückbleibende Atom ungeladen ist und kein Coulomb-Feld bildet⁷, im Gegensatz zu den Halogenalkylen.

Tabelle 2: Seriengrenzen der Rydberg-Serien

$\text{H}_3\text{C}-\overline{\text{Cl}}$	$\text{H}_3\text{C}-\overline{\text{Br}}$	$\text{H}_3\text{C}-\overline{\text{J}}$	Lit.
a) 90 500 cm^{-1}	85 020 cm^{-1}	76 930 cm^{-1}	5b
b) 91 180 cm^{-1}	87 760 cm^{-1}	81 990 cm^{-1}	
Differenz 680 cm^{-1}	2 740 cm^{-1}	5 060 cm^{-1}	
Erste Anregungsstufen			
a) etwa 62 400 cm^{-1}	56 080 cm^{-1}	49 710 cm^{-1}	26
b) etwa 63 300 cm^{-1}	59 060 cm^{-1}	54 625 cm^{-1}	
Differenz etwa 900 cm^{-1}	2 980 cm^{-1}	4 915 cm^{-1}	
Abstand der Zustände $^2P_{1/2} - ^2P_{3/2}$			
Cl	Br	J	27,7
885 cm^{-1}	3680 cm^{-1}	7600 cm^{-1}	

Dagegen ist die Anregung in das erste Glied der Rydberg-Serie bei den Ketonen und Aldehyden in der π -Bindung zu suchen, ähnlich wie beim Äthylen. Dafür spricht z. B., daß die Differenzen der Ionisierungsenergien von Äthylen, Methyläthylen und 1,1-Dimethyläthylen fast die gleichen sind wie von Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton (vgl. Tabelle 3).

* Anmerkung bei der Korrektur: Von H. HARTMANN wurde neuerdings eine erweiterte π -Elektronentheorie gegeben, die die Erscheinung erklärt (Z. Naturforsch. 1960).

⁶ G. HERZBERG, Proc. Chem. Soc. 1959, 116.

⁷ J. FRANCK und G. SCHEIBE, Z. Physikal. Chem. 22 (1928), HABER-Band. G. SCHEIBE, Z. Elektrochem. 34 (1928) 497.

Wir konnten nun zeigen, daß nicht nur bei den bisher betrachteten neutralen Molekeln und Radikalen die Wasserstoffregel häufig gültig ist, sondern auch bei positiven und negativen Farbstoffionen, ebenso bei Farbstoffzwitterionen.

Die Ionisierungsenergien lassen sich im allgemeinen nur an gasförmigen Molekeln bestimmen, sind also bei den nicht unzersetzt verdampfbaren Farbstoffsalzen nicht bekannt. Daß aber auch hier die Wasserstoffregel in vielen Fällen gültig ist, läßt sich zunächst aus folgendem Befund wahrscheinlich machen.

Tabelle 3: Ionisierungsenergien (eV)

H ₂ C=CH ₂		Δ	H ₂ C=O		Δ
CH ₃	C=CH ₂	0,66	CH ₃	C=O	0,65
H			H		
CH ₃	C=CH ₂	0,49	CH ₃	C=O	0,52
CH ₃			CH ₃		
		9,35			9,70

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, ist beim H-Atom der Abstand der 1. von der 2. Anregungsstufe 1,89 eV, der der 2. von der 3. Anregungsstufe 0,66 eV.

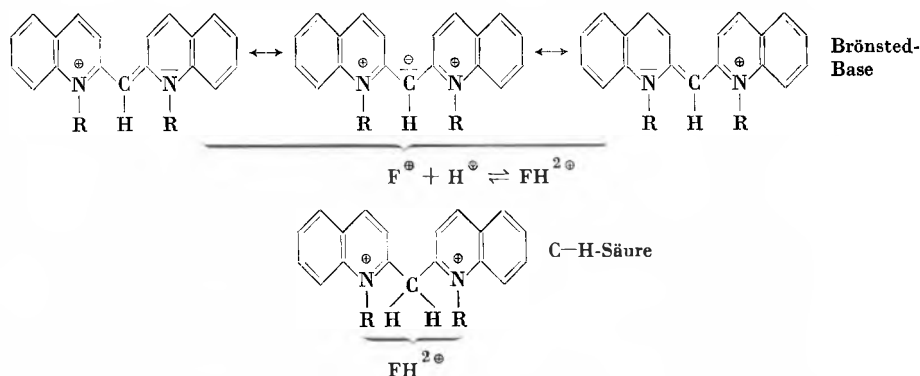
Fast die gleichen Abstände kehren wieder bei den Atomen oder Molekeln, die der Wasserstoffregel folgen. Wo also die Ionisierungsenergie nicht bekannt ist, kön-

Tabelle 4

	1. Anregung (eV)	2. Anregung - 1. Anregung Δ ₁ (eV)
β-Carotin	2,58	1,78
$\left[\text{H N}-(\text{CH})_5=\text{N H} \right]^{\oplus}$	2,92	1,79
$\left[\text{O}-(\text{CH})_5=\text{O} \right]^{\ominus}$	3,39	1,93
$\left[\text{NC} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array} (\text{CH})_5 = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{CN} \right]^{\ominus}$	2,28	1,64
$\left[\text{H N}-(\text{CH})_2=\text{N H} \right]^{\oplus}$	3,78	1,86
$\text{H}_5\text{C}_2 \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \end{array} (\text{CH})_3 = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{CN}$	3,29	2,17

tatsächlich das erste Glied einer wasserstoffähnlichen Rydberg-Serie ist, konnte nun noch auf einem völlig unabhängigen Weg bestätigt werden.

Durch Säuren lassen sich z. B. Farbstoffe der Pseudoisocyaninreihe entfärben, d. h. sie sind einfarbige Indikatoren. Die entfärbten Farbstoffe, die nun doppelt positiv geladene Ionen darstellen, sind C-H-Säuren^{11b}, deren Brönsted-Basen die Farbstoffe selbst darstellen:



nen diese Abstände auf die Wasserstoffregel hinweisen, wenn man zeigen kann, daß die entsprechenden Banden zur selben Serie gehören.

Farbstoffe einfacher Art, wie sie in der Tabelle angeführt sind, zeigen Banden, die zu höheren Anregungsstufen führen und die ihrer Intensität und Lage nach zu einer solchen Rydberg-Serie gehören können. Daneben sind meist noch schwächere Banden vorhanden, von denen wir zeigen konnten, daß sie ihre Entstehung Elektronenoszillatoren verdanken, die in einer anderen Richtung im Molekül schwingen^{5c,8}.

Daß die erste Absorptionsbande auch bei komplizierteren Farbstoffen zu einem Anregungszustand führt, der für die verschiedenen Farbstoffe gleich hoch liegt und

Daß sich das Proton hier tatsächlich an der mittleren Methingruppe anlagert, folgt aus dem Absorptionsspektrum der entfärbten Form. Dieses gleicht vollständig dem Spektrum des Chinoliniumions im Gegensatz zum Absorptionsspektrum des Farbstoffs^{11a}.

Während beim Farbstoff das Methinkohlenstoffatom in der trigonalen Form vorliegt und die C-H-Bindung aus einem sp^2 -Bastard entstanden ist, geht der Kohlenstoff bei der Protonenbeladung in die tetragonale Form mit sp^3 -Bastard-Bindungen über.

Die Lage der Absorptionsbande des Pseudoisocyanins läßt sich nun durch Substituenten in den Chinolinringen, durch Verknüpfung, anstatt in 2,2'-Stellung in 2,4'- oder 4,4'-Stellung erheblich verschieben. Auch Ersatz der Chinolinringe durch andere Heterozyklen wirkt

⁸ Über die Meßmethodik s. F. DÖRR, Z. Angew. Chem. 72 (1960) 287.

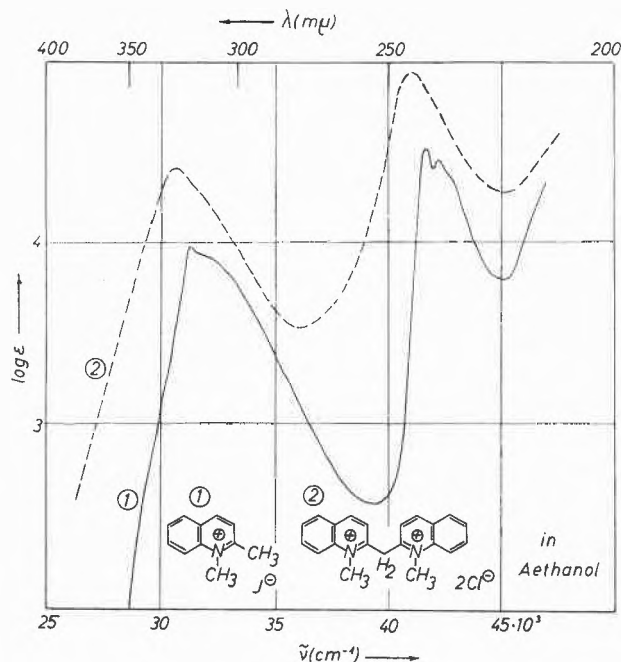


Abb. 2. Absorptionsspektren von protoniertem ψ -Isocyanin (2) und N-Methylchinaldinium-Kation (1) in Äthanol bei Normaltemperatur (20°C)

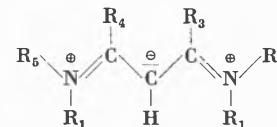
ebenso. Mit dieser Verschiebung der Absorptionsbande geht nun eine Veränderung des p_k der C-H-Säure einher. Trägt man die Lage der Absorptionsbande gegen das p_k im Energiemaß auf, so liegen die Punkte für die Farbstoffe, die Chinolinkerne enthalten, gut auf einer Geraden, die zum Koordinatensystem einen Winkel von 45° bildet^{5a}. Das bedeutet, daß die Differenz zwischen der Arbeit A_1 für die Lichtanregung und der für die Protonenbeladung A_2 einen konstanten Wert hat.

$$h\nu_{F^\oplus} \cdot N_L - R \cdot T \cdot \ln \frac{C_{F^\oplus} \cdot C_{H^\oplus}}{C_{FH^{2^\oplus}}} = \text{const} = A_1 - A_2.$$

Bei anderen Heterozyklen als Chinolin sind weitere nichtbindende Elektronenpaare noch in Konkurrenz um das Proton. Daher treten hier Abweichungen von der Regel auf.

Den Vorgang der Entfärbung kann man sich in zwei Stufen zerlegt denken:

In der *ersten Stufe* werden zwei π -Elektronen aus der Gesamtheit der π -Elektronen, die die Eigenschaften des Farbstoffs bedingen, herausgezogen und in einen sp^3 -Bastard verwandelt. Gleichzeitig werden die übrigen π -Elektronen auf die beiden Chinolinringe genau so verteilt wie in einem isolierten Chinoliniumring. Schließlich werden die zwei Bindungen des Methinkohlenstoffs mit den aromatischen Chinolinringen von sp^2 -Bastards in sp^3 -Bastards verwandelt. Jetzt kann in *zweiter Stufe* ein Proton in das von dem sp^3 -Bastard gebildete Elektronenpaar einsinken. Wenn einmal dieses einsame Elektronenpaar gebildet ist, wird der Energiegewinn durch Bindung des Protons immer der gleiche sein. Die Arbeit A_2 ist also, abgesehen von einem konstanten Wert für die Bindung des Protons in dem vorgeformten Elektronenpaar, ein Maß für die zur Aufhebung der Resonanz und Umformung der Elektronen notwendige Energie. Geht man von dem Grundgerüst des Pseudoisocyanins aus



so wird diese Umformung offenbar um so mehr erleichtert, je mehr π -Elektronen von den Substituenten R_2 ,

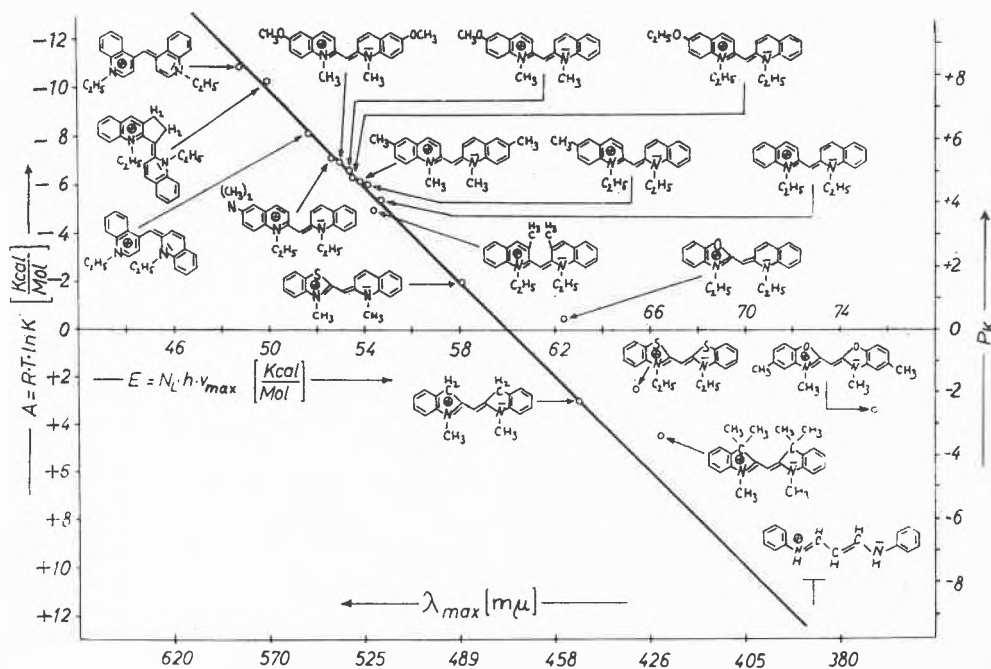


Abb. 3. Protonierungsenthalpien und Lichtanregungsenergien von Cyaninfarbstoffen im p_k - $h\nu$ -Diagramm

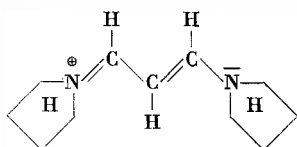
R_3 , R_4 und R_5 noch für eine Wechselwirkung zur Verfügung gestellt werden.

Im gleichen Maß verschiebt sich aber auch die Energie der ersten Anregungsstufe durch Licht (Absorptionsbande) nach langen Wellen.

Hieraus muß man den Schluß ziehen, daß durch die Lichtanregung ebenso wie durch die Protonenanlagerung eine Umordnung des Elektronengebäudes erfolgt, die eine Abschaltung der Chinolinringe bedingt.

Ebenso wie nach Erreichung der ersten Stufe im obigen Gedankenexperiment bei der Protonenbeladung die Energie für die verschiedenen Farbstoffe die gleiche Höhe erreicht haben muß, muß das auch nach der Lichtanregung der Fall sein. Nach der Wasserstoffregel liegen aber die ersten angeregten Zustände gleich hoch, nämlich 3,4 eV unter der Ionisierungsgrenze. Man wird also in dem obigen Schluß bestärkt, daß man vom ersten angeregten Zustand auf die Ionisierungsenergie extrapolieren darf.

Die Anordnung der Elektronen nach der Lichtanregung kann in ihrer Gestalt noch nicht im einzelnen angegeben werden. Wenn sie aber in Analogie zu setzen ist zur Protonenbeladung, dann müßte ebenso wie bei dieser eine freie Drehbarkeit um die mittlere Methingruppe nach der Lichtanregung einsetzen. Beim Pseudoisocyanin läßt sich diese aus sterischen Gründen nicht beobachten. Dagegen konnten wir sie feststellen an den einfachen kettenförmigen Cyaninen, und zwar sowohl an dem Trimethincyanin



dem Grundkörper des Pseudoisocyanins, als auch an dem entsprechenden Pentamethincyanin⁹. Bei Einstrahlung in der längstwelligen Absorptionsbande in Lösung bei genügend tiefer Temperatur gelingt es, die Farbstoffe in reversibler Weise vollständig in eine *cis*-Form umzuwandeln, da für die Rückverwandlung eine Aktivierungsenergie von etwa 8 kcal notwendig ist und diese bei der tiefen Temperatur daher genügend langsam verläuft.

Abb. 4 zeigt die Lichtabsorption der *trans*- und *cis*-Form des Pentamethincyanins. Bei der *cis*-Form ist der «*cis*-Peak» deutlich zu erkennen, ferner, daß für diesen der Elektronenoszillator senkrecht zu dem der ersten Absorptionsbande liegt.

Die Anregung einer Farbstoffmolekel im längstwelligen Absorptionsband führt also tatsächlich zu einer derartigen Umformung des π -Elektronengebäudes, so daß die Starrheit der Molekel an bestimmten Stellen aufgehoben und eine nahezu freie Drehbarkeit bestimmter Molekelteile erreicht wird.

⁹ G. SCHEIBE, E. GÜNTHER und F. DÖRR, *S.-Ber. Bayer. Akad. Wiss.* 15. Januar 1954. G. SCHEIBE, E. GÜNTHER und F. BAUMGÄRTNER, *Z. Elektrochem.* 60 (1956) 570. Diss. G. DOBMEIER, TH München 1957.

Wie oben erwähnt, gilt die Wasserstoffregel für Äthylen. Für *trans*-Butadien ist der Abstand des ersten angeregten Zustandes von der Ionisierungsenergie ebenfalls recht genau 3,4 eV²⁴. Auch für Isopren und β,γ -Dimethylbutadien gilt das gleiche. Schließlich findet man mittels des Abstandes des ersten und zweiten angeregten Zustandes, daß auch bei den Polyenen und Carotinoiden die Wasserstoffregel zu gelten scheint. Zum Beispiel bei β -Carotin ist der Abstand der ersten und zweiten Absorptionsbande mit parallel schwingendem Oszillator 1,78 eV statt 1,89 eV beim H-Atom¹⁰. Auch hier kann bekanntlich durch Licht *cis-trans*-Isomerisierung bewirkt werden.

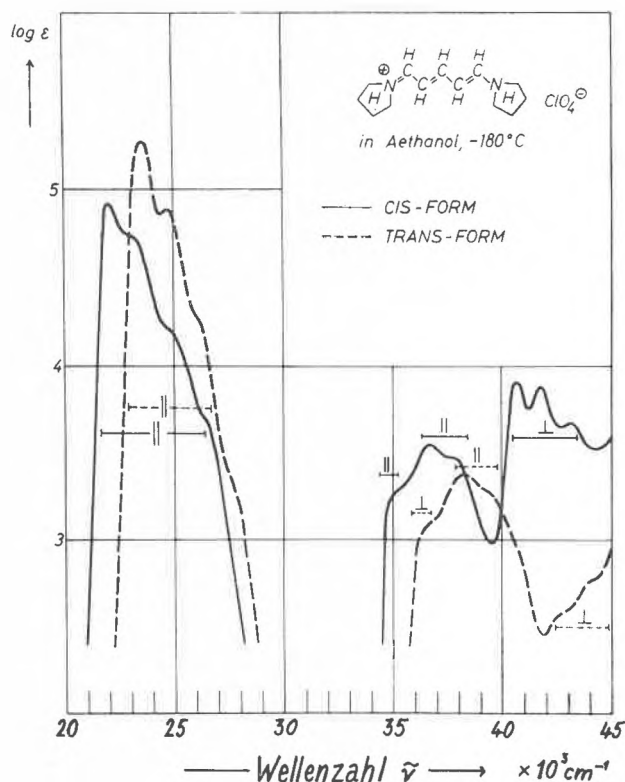


Abb. 4. Absorptionsspektren von Dipyrrolylpentamethin-Kation vor (gestrichelt, all-*trans*-Form) und nach (ausgezogen, *cis*-Form). Bestrahlen mit Licht von der Wellenlänge des ersten Absorptionsmaximums bei -100°C . Die Orientierung der Übergangsmomente relativ zum ersten ist mit || bzw. | angegeben

Während bei den besprochenen neutralen Molekeln wenigstens formal mit einer effektiven Kernladung von nahe +1 für das angeregte Elektron gerechnet werden kann, erscheint dies zunächst bei den meisten Farbstoffen, die positive oder negative Ionen sind, nicht möglich. Trotzdem folgen sie, wie oben gezeigt, der Wasserstoffregel. Dies läßt sich folgendermaßen verständlich machen: Einfache negative Farbstoffionen leiten sich vom Carboxylium ab. Dessen Lichtabsorption kann in Beziehung gebracht werden zu der der Ketone und Aldehyde. Der erste Rydberg-Übergang der $>\text{C}=\text{O}|$ -Gruppe

¹⁰ R. ECKERT und H. KUHN, *Z. Elektrochem.* 64 (1960) 357.

Tabelle 5

	1. Rydberg-Übergang	$n-\pi$ -Übergang	Differenz	Lit.
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	57 170 cm^{-1}	28 313 cm^{-1}	28 857 cm^{-1}	28
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	54 975 cm^{-1}	etwa 31 500 cm^{-1}	etwa 23 500 cm^{-1}	29
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	51 484 cm^{-1}	etwa 33 500 cm^{-1}	etwa 18 000 cm^{-1}	29
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O} \end{array}$	etwa 56 000 cm^{-1}	etwa 47 000 cm^{-1}	etwa 9 000 cm^{-1}	20
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \ominus \text{O} \end{array}$	etwa 55 000 cm^{-1}	etwa 52 000 cm^{-1}	etwa 3 000 cm^{-1}	20

in diesen Verbindungen wird durch Elektronendonatoren wie die Methylgruppe nach langen Wellen verschoben, wie die Tabelle 5 an Formaldehyd, Acetal-

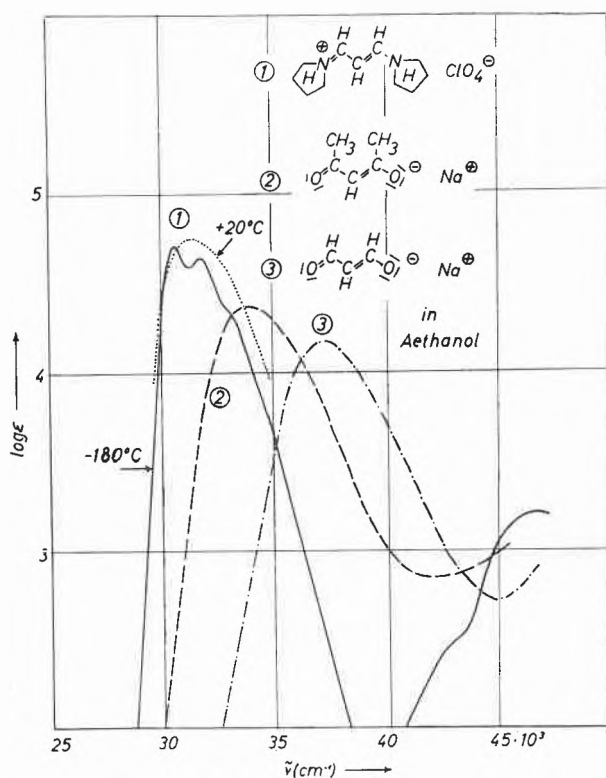


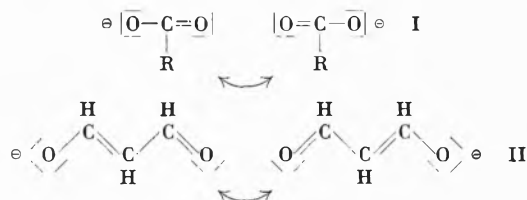
Abb. 5. Absorptionsspektren einfacher anionischer und kationischer Farbstoffe

dehyd und Aceton zeigt. Entgegengesetzt wirkt diese Methylgruppe auf den längerwellig liegenden $n-\pi$ -Übergang dieser Verbindungen. Stärker als die Methylgruppe wirken noch die $-\text{O}-\text{CH}_2-$ und $-\text{O}^-$ -Gruppe, so daß in

den Estern $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O}-\text{CH}_2 \end{array}$ der $n-\pi$ -Übergang fast, und im

Carboxylion $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O}^- \\ // \\ \text{O} \end{array}$ bereits ganz in dem ersten Rydberg-Übergang verschwunden ist.

Ähnlich wie beim Übergang von Äthylen zu Butadien die Konjugation die erste Rydberg-Bande erheblich nach langen Wellen verschiebt, ist das auch der Fall, wenn man vom Carboxyl-Anion I zu Malondialdehyd-Anion II übergeht.

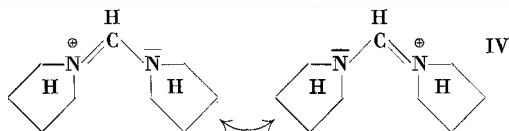


Beim Carboxylion ist die erste Rydberg-Bande wegen der Eigenabsorption des Lösungsmittels (Wasser oder Alkohol) nicht mehr vollständig meßbar. Bei II ist sie bereits so langwellig verschoben, daß das möglich ist. Geht man durch Einfügen einer weiteren Vinylengruppe zum Glutacondialdehyd-Anion III über, so wird bereits der zweite Rydberg-Übergang meßbar, der auch hier in einem Abstand von etwa 1,93 eV, also wasserstoffähnlich, liegt.



Bei einem negativen Farbstoffion sollte man in Analogie zu den Halogenionen keine Rydberg-Serien erwarten, da der bei der Anregung des Elektrons zurückbleibende Rumpf ungeladen ist und kein Coulomb-Feld entwickelt. Es müßte nur ein Übergang, ein Elektronenaffinitätspektrum, auftreten, wie oben bereits erwähnt⁷.

Geht man vom negativen Carboxylion zum positiv geladenen Amidiniumion über, von dem sich entsprechend Farbstoffkationen ableiten, so sind die Ergebnisse noch überraschender. Schon das Amidiniumion IV

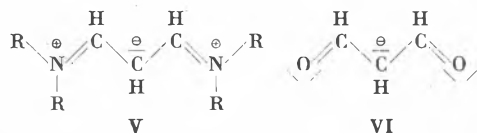


absorbiert wesentlich längerwellig als das Carboxylium^{5c} (etwa 53 000 cm⁻¹). Das gleiche wiederholt sich bei den Vinylogen. (Beim Tri- und Pentamethincyanin ist wieder der Abstand vom 1. zum 2. Übergang 1,8 bzw. 1,86 eV, also Wasserstoffatom-ähnlich^{5c}.) Man sollte das Umgekehrte erwarten, denn bei der Anregung des Elektrons bleibt der jetzt doppelt positiv geladene Rumpf zurück (vgl. Abb. 4).

Bei den Atomen entspricht das etwa dem Übergang vom H-Atom zum He⁺-Ion. Beim H-Atom liegt die erste Anregungsstufe bei 10,2 eV, beim He⁺-Ion bei 40,8 eV! Mit anderen Worten: Bei der Lichtabsorption von Farbstoffen spielt die Gesamtladung keine Rolle.

Das ist nur so zu erklären, daß diejenigen π -Elektronen, die für die Absorption in den ersten Rydberg-Banden verantwortlich sind, sich nicht im Feld der Überschlußladungen bewegen. Dieser Effekt hängt mit der größeren Elektronegativität der Heteroatome gegenüber dem Kohlenstoff zusammen (C = 2,5, N = 3,0, O = 3,5 nach PAULING und MULLIKEN). Diese bewirkt, daß sowohl die Elektronen der σ -Bindungen als auch die der π -Bindungen stärker zu den Heteroatomen herübergezogen werden, wie ja schon am Gruppenmoment dieser Bindungen zu sehen ist. Die Polarisation der σ -Bindungen wird ebenso wie die noch vorhandenen nicht bindenden Elektronenpaare – z. B. beim Sauerstoffatom – die effektive Kernladung teilweise abschirmen, in deren Restfeld sich nun die über die ganze Kette beweglichen π -Elektronen bewegen. Zwar kann man über die Größe dieser effektiven Kernladung vorläufig noch keine genauen Angaben machen, daß aber die Potentialmulden an den Heteroatomen und an den ihnen benachbarten Kohlenstoffatomen am tiefsten sind, ist plausibel (Elektronegativität und induktiver Effekt).

Die Folge ist, daß z. B. bei den Trimethincyaninen V und VI von den sechs beweglichen π -Elektronen vier praktisch nicht mehr über die ganze Kette beweglich sind, da sie hauptsächlich in den Potentialmulden an den Enden der Kette festgehalten werden. Das kann man durch folgende Formeln angenähert symbolisieren:



Was diese Formeln noch nicht richtig wiedergeben, ist die Verteilung der effektiven Kernladung in diesem Torso mit vier gebundenen π -Elektronen auf die einzelnen Atome der Kette. Der erwähnte induktive Effekt wird bei V die positive Ladung an den Enden verringern, an den mittleren Methinkohlenstoff dagegen erhöhen, so daß die restlichen zwei π -Elektronen sich nun in einem

Potentialfeld bewegen, dessen größte Tiefe sich am mittleren Methinkohlenstoffatom befindet. Weiterhin werden diese zwei restlichen π -Elektronen zum mindesten im Bereich der drei Methinkohlenstoffatome sich bewegen und dadurch den Widerstand des ganzen Moleküls gegen Verdrehungen bedingen.

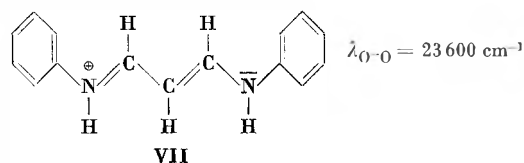
Die Verschiedenheit der Elektronegativität von N und O bedingt, daß die Tiefe der Potentialmulden an den Atomen längs der Kette bei den Cyaninen, die sich vom Amidiniumion und vom Carboxylium ableiten, etwas verschieden ist und damit auch die Anregungsenergie. Diese Verschiedenheit der ersten Anregungsenergie nimmt aber mit der Länge der Kette ab, wie die Tabelle 6 zeigt.

Tabelle 6

Farbstoffion	1. Anregung	Differenz
$[\text{O}=\text{CH}-\text{O}]^{\ominus}$	etwa 55 000 cm ⁻¹	etwa 13 000 cm ⁻¹
$[\text{>N}=\text{CH}-\text{N}<]^{\oplus}$	42 000 cm ⁻¹	
$[\text{O}=(\text{CH})_3-\text{O}]^{\ominus}$	36 350 cm ⁻¹	5 770 cm ⁻¹
$[\text{>N}=(\text{CH})_3-\text{N}<]^{\oplus}$	30 580 cm ⁻¹	
$[\text{O}=(\text{CH})_6-\text{O}]^{\ominus}$	27 400 cm ⁻¹	3 800 cm ⁻¹
$[\text{>N}=(\text{CH})_6-\text{N}<]^{\oplus}$	23 600 cm ⁻¹	

Das bedeutet, daß der Einfluß der Heteroatome mit größerer Entfernung immer mehr verschwindet.

Bleibt man dagegen zunächst einmal beim Trimethincyanin vom Amidiniumtyp und hängt jenseits der N-Atome weitere Gruppen mit π -Elektronen an, so verschiebt sich die erste Anregungsstufe zu immer kleineren Energien (z. B. Verbindung VII).



Bezieht man gar die Doppelbindung zwischen N und C in ein aromatisches Resonanzsystem ein, z. B. den Chinolinring, so wird diese Wirkung erhöht. Gleichzeitig verschwindet der individuelle Einfluß der Überschlußladung und der Art der Heteroatome vollständig, wie die untenstehenden Beispiele zeigen. Auch Verbindungen, die keine äußere Überschlußladung besitzen («Basen»), haben ihre Lichtabsorption praktisch an der gleichen Stelle¹¹. Schließlich ist bei diesen auch noch die Zahl der C-Atome zwischen den N-Atomen ohne Wirkung, wie die Absorption der 2,4-Dichinolylmethane und ihrer Derivate zeigt. Das macht deutlich, daß hier alle π -Elektronen außer zweien in den Resonanzsystemen in tiefen Potentialmulden abgefangen werden und diese

¹¹ a) G. SCHEIBE und W. RIESS, *Chem. Ber.* 92 (1959) 2189.

b) G. SCHEIBE und H. J. FRIEDRICH, *Z. Elektrochem.* 64 (1960) 721.

beiden restlichen Elektronen im obersten besetzten Niveau in der Hauptsache unter der Wirkung des zentralen Methinkohlenstoffatoms stehen. Trotzdem ist ihre Wechselwirkung mit den π -Elektronen der Ringe noch so groß, daß eine deutliche Beeinflussung der Spektren

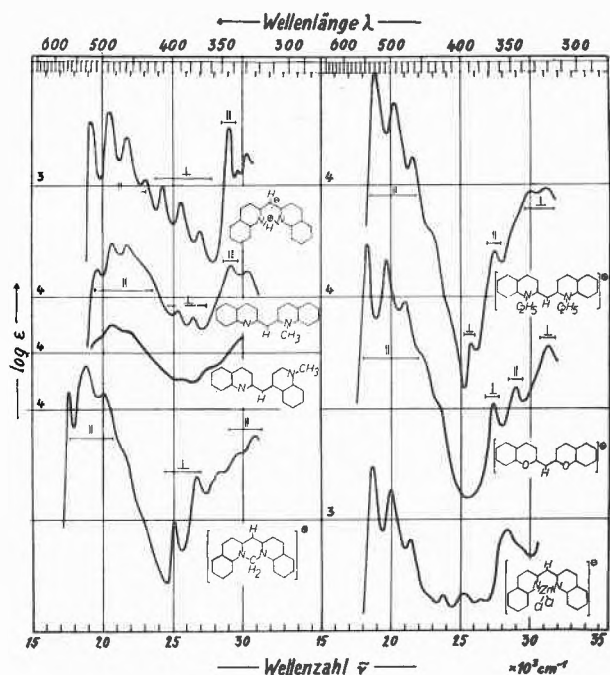


Abb. 6. Die Absorptionsspektren von Verbindungen des 2,2- und 2,4-Dichinocyanintyps. Linke Seite, von oben nach unten: 2,2-Dichinolylmethan (rote Form), N-Methyl-2,2'- und N-Methyl-2,4'-Dichinolylmethan, Chinolinrot. Rechte Seite, von oben nach unten: ψ -Isocyanin, Di-Benzopyrrolinium- ψ -Isocyanin (Sauerstoffanalogon zu ψ -Isocyanin), 2,2-Dichinolylmethan-Zink-Chlorid-Komplex

dieser Ringe erkennbar ist. Hierüber wird an anderer Stelle noch berichtet werden.

Bei der Lichtanregung wird nun diese Isolierung verstärkt. Das zeigt z. B. die oben erwähnte Möglichkeit zur *trans-cis*-Umlagerung, weiterhin die Summenregel.

Nehmen wir einmal an, daß durch den induktiven Effekt das zentrale Methinkohlenstoffatom nahezu doppelt positiv geladen erscheint, so gleicht es nach der Anregung weitgehend dem angeregten Be-Atom, und man kann verstehen, daß das angeregte Niveau etwa 3,4 eV unter der Ionisierung liegt, d. h. der angeregte Zustand ist dem $2p$ -Zustand eines H-Atoms vergleichbar.

Im Grundzustand sind wie gesagt die zwei π -Elektronen aus dem obersten besetzten Niveau in Wechselwirkung mit den übrigen π -Elektronen des ausgedehnten Moleküls. Die Anregungsenergie ist nötig, um sie aus diesem Verband zu lösen. Das gleiche kann auch durch die Energie geschehen, die bei der Bindung eines Protons durch dieses Elektronenpaar frei wird.

Daß dieses Elektronenpaar auch schon vor der Anregung durch Licht in einem besonderen Energiezustand vorhanden ist, zeigt auch seine Fähigkeit zu elektrophilen Reaktionen. Zum Beispiel können Pseudo-

isocyanin und Chinolinrot an der mittleren Methingruppe leicht mit Halogen substituiert werden. Beim Dichinolylmethan reagieren Br_2 , HONO_2 , HONO und Diazoniumchlorid nur mit der roten Form ebenfalls an der Methingruppe¹².

Farbstoffe als Sensibilisatoren photochemischer Vorgänge

Photochemische Vorgänge lassen sich häufig durch Farbstoffe sensibilisieren. Hierbei muß man zwei grundlegend verschiedene Mechanismen unterscheiden. Entweder wird die durch den Sensibilisator aufgenommene Lichtenergie durch Resonanz während eines kurzdauernden Stoßvorgangs auf den Akzeptor übertragen. Dann kommt es darauf an, ob der Akzeptor einen Zustand besitzt, der in seiner Höhe über dem Grundzustand dem vom Sensibilisator aufgenommenen Energiebetrag entspricht, der aber durch Lichtabsorption wegen eines Übergangsverbots nicht direkt erreicht werden kann. Die Ionisierungsenergie von Sensibilisator und Akzeptor kann dann sehr verschieden sein ($I_{\text{Hg}} = 9,20$ eV; $I_{\text{Na}} = 5,12$ eV). Das klassische Beispiel für einen derartigen Vorgang ist die von FRANCK und CARIO untersuchte Sensibilisierung der Na-Fluoreszenz durch Hg-Atome im metastabilen 3P_1 -Zustand^{13,14}, der durch Absorption der Linie 2537 Å erreicht wird, oder die H_2 -Spaltung durch ein gleiches angeregtes Hg-Atom.

Der andere Fall ist, daß aus dem angeregten Zustand des Sensibilisators ein Elektron auf den Akzeptor übertragen wird. Kann ein Elektron auf irgendeinem Umweg wieder zum Sensibilisator zurückgelangen, so kann sich der Vorgang wiederholen, und wir haben einen echten Sensibilisierungsvorgang vor uns. Wenn diese beiden Teilvorgänge nahezu gleichzeitig verlaufen, ist der Vorgang von Resonanz nicht zu unterscheiden. In diesem Fall müssen Sensibilisator und Akzeptor zumindest vorübergehend eine so enge Einheit bilden, daß das Elektron den Potentialwall zwischen Sensibilisator und Akzeptor in beiden Richtungen mit genügender Wahrscheinlichkeit untertunneln kann. Da man sich den Vorgang auch auf einem Umweg denken kann, nämlich der Ionisierung des Sensibilisators und Wiedereinfangen des Elektrons durch den Akzeptor, müssen offenbar in diesem Fall die Ionisierungsniveaus in gleiche Höhe gelegt werden. Sind die ersten angeregten Zustände beider Molekeln H-Atom-ähnlich, dann liegen sie in diesem Fall auch für beide fast gleich hoch, und ein Elektron kann aus dem angeregten Zustand des Sensibilisators auf den angeregten Zustand des Akzeptors übergehen. Dabei kann der Grundzustand des Sensibilisators viel höher liegen als der des Akzeptors. Das heißt, mit langwelligem Licht, welches der Akzeptor gar nicht aufnehmen könnte, kann über den Sensibilisator ein Elektron auf den Akzeptor übertragen werden¹⁴. Es fragt sich

¹² G. SCHEIBE, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 54 (1921) 787, 56 (1923) 137, und unveröffentlichte Arbeiten mit H. J. FRIEDRICH.

¹³ G. CARIO und J. FRANCK, *Z. Physik* 11 (1922) 161, 17 (1923) 202.

¹⁴ G. SCHEIBE, *Z. Elektrochem.* 56 (1952) 724.

jetzt nur noch, wo ein Elektron von der Energiehöhe des Grundzustands des Sensibilisators herkommen kann, damit sich der Vorgang nach Auffüllung dieses Grundzustandes wiederholen kann. Bei der Sensibilisierung des Silberbromidkorns durch bestimmte Farbstoffe im photographischen Prozeß scheint nun der oben beschriebene Mechanismus abzulaufen.

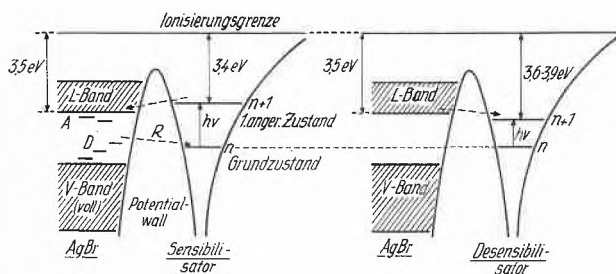


Abb. 7. Schematische Anordnung der Energieniveaus von Sensibilisatoren (linke Seite) und Desensibilisatoren (rechte Seite) relativ zum Valenz- und Leitfähigkeitsband in AgBr

Abb. 7 zeigt die energetischen Verhältnisse. Die untere Kante des Leitfähigkeitsbandes von AgBr liegt 3,5 eV unterhalb der Ionisierungsgrenze. Bei einem Farbstoff mit H-Atom-ähnlicher Rydberg-Serie liegt der erste angeregte Zustand bei etwa 3,4 eV¹⁵. Nach Überlegungen von F. DÖRR ist unter plausiblen Annahmen über die Breite und Höhe des Potentialwalls zwischen dem adsorbierten Sensibilisatorfarbstoff und der Oberfläche des Silberbromidkorns während der Verweilzeit im angeregten Zustand (10^{-9} s) genügend Zeit zum Überwechseln des Elektrons. Die Rückführung eines Elektrons kann aus Elektronendonatortermen geeigneter Höhe erfolgen, wie sie im AgBr-Kern in Gestalt von Fehlstellen wohl immer in genügender Zahl vorliegen.

Für den angegebenen Mechanismus sprechen folgende Tatsachen: Die Absorptionsbanden der Sensibilisierungsfarbstoffe bleiben bei der Adsorption am AgBr erhalten. Sie werden nur um kleine Beträge infolge der Überlagerung der Potentialkurven nach langen Wellen verschoben. Der Farbstoff bleibt also als Individuum bestehen¹⁴.

Nicht alle Farbstoffe wirken als Sensibilisatoren. Ohne daß man zunächst einen Grund erkennen könnte, wirken vielmehr eine große Anzahl mit scheinbar gleichartiger Konstitution als Desensibilisatoren, d. h., die Elektronen, die in der Eigenabsorption des Silberbromids ins Leitfähigkeitsband gehoben werden, verschwinden unter der Wirkung dieser Farbstoffe aus diesem, ohne einen entwicklungsfähigen Keim gebildet zu haben.

O. RIESTER¹⁶ hat an einer großen Reihe von Cyaninfarbstoffen gezeigt, daß durch Einbau eines $-N=$ statt einer $-C=$ -Gruppe oder durch Anhängen einer $-C\equiv N-$ Gruppe an Stelle des H-Atoms der $-C=$ -Gruppe in der

Polymethinkette des Cyanins unter Umständen aus dem Sensibilisator ein Desensibilisator wird. Man kann nun feststellen, daß durch diese Veränderung aus dem Sensibilisator immer dann ein Desensibilisator wird, wenn hierbei gegenüber dem ursprünglichen Farbstoff die Absorptionsbande nach langen Wellen verschoben wird. Wird durch den Einbau die Absorptionsbande nach kurzen Wellen verschoben, so bleibt der Farbstoff ein Sensibilisator.

Die Verschiebung der Absorptionsbanden durch Einbau des stärker elektronegativen Stickstoffs in die Polymethinkette von Cyaninen konnte H. KUHN¹⁷ sehr anschaulich mit seinem Elektronengasmodell erklären.

Da von den leicht beweglichen π -Elektronen, die das Elektronengas darstellen, in den verschiedenen Energieniveaus nur je zwei untergebracht werden können, ist die Zahl n der besetzten Energiestufen halb so groß wie die Zahl der beweglichen π -Elektronen. Ist die Zahl n (Quantenzahl) ungeradzahlig, so liegt auf dem mittleren Kohlenstoffatom der Methinkette ein Maximum der Elektronendichte, bei geradzahligem n ein Minimum.

Lichtabsorption in der langwelligen Absorptionsbande hebt ein Elektron aus dem letzten besetzten Niveau n in das nächsthöhere leere Niveau $n+1$. Es wird also entweder Ladung vom mittleren Kohlenstoffatom wegbefördert (n ungerade, $n+1$ gerade) oder zu ihm hinbefördert (n gerade), je nach der Kettenlänge des Farbstoffs. Ersetzt man das mittlere Kohlenstoffatom in der Methinkette durch ein Stickstoffatom, so werden wegen dessen größerer Elektronenaffinität die Energien der Elektronenzustände mit ungeraden Quantenzahlen, die ein Ladungsmaximum in der Mitte haben, erniedrigt. Die Zustände mit einem Ladungsminimum (Knoten) an dieser Stelle werden dagegen kaum beeinflusst. Das gleiche kann durch elektronenaffine Substituenten, wie die $=C\equiv N$ -Gruppe, bewirkt werden. Hat also das oberste besetzte Niveau (Grundniveau) ein ungeradzahliges n , so wird durch Austausch des Kohlenstoffs gegen Stickstoff dieses erniedrigt; das nächsthöhere, in das bei der Lichtanregung ein Elektron übergeht, wird kaum beeinflusst. Die Lichtabsorption verschiebt sich zwar nach kurzen Wellen, aber das angeregte Elektron kommt im Vergleich zur Ionisierungsenergie in die gleiche Höhe, kann also nach wie vor in das Leitfähigkeitsband des Silberbromids übergehen; der Farbstoff bleibt trotz Austausch des Kohlenstoffs gegen Stickstoff ein Sensibilisator.

Hat das Grundniveau aber ein geradzahliges n , so bleibt seine Höhe bei Austausch des Kohlenstoffatoms in der Mitte gegen ein Stickstoffatom unverändert; dagegen wird jetzt das angeregte Niveau abgesenkt, die Absorptionsbande verschiebt sich nach langen Wellen. Aus der Tatsache, daß alle Farbstoffe, bei denen der Austausch des mittleren Kohlenstoffatoms gegen Stickstoff eine langwellige Verschiebung bewirkt, Desensibili-

¹⁵ G. SCHEIBE und F. DÖRR, S.-Ber. Bayer. Akad. Wiss. 1959, 183.

¹⁶ O. RIESTER, Agfa-Mitteilungen 1 (1955) 44.

¹⁷ H. KUHN, Helv. Chim. Acta 34 (1951) 2371.

satoren sind, muß man den Schluß ziehen, daß das angeregte Niveau jetzt unterhalb der unteren Kante des Leitfähigkeitsbandes zu liegen kommt und Elektronen, die durch Lichtabsorption in der Eigenabsorption des AgBr in das Leitfähigkeitsband gelangt sind, nun aus diesem durch den Farbstoff abgezogen werden können und für den Aufbau des latenten Bildes verlorengehen. Dabei muß man weiterhin annehmen, daß das angeregte Niveau des Desensibilisators nicht nur dem Grundzustand genähert wird, sondern im gleichen Maß von der Ionisierungsgrenze entfernt wird. Denn die Ionisierungsgrenze ist ja der Festpunkt, an dem die Energieniveaus des Silberbromidkristalls und des Farbstoffs zueinander in Beziehung gesetzt werden.

Es ist bemerkenswert, daß das Kuhnsche Modell den ersten Übergang bei Farbstoffen nebst seiner Beeinflussbarkeit durch Substitution des Kohlenstoffatoms durch Stickstoffatome so gut wiedergibt, trotzdem es nicht geeignet ist, die höheren angeregten Zustände einschließlich der Ionisierungsenergie zu beschreiben.

Es ist zu hoffen, daß eine Theorie der Wasserstoffregel bzw. der Rydberg-Serien bei komplizierteren Molekeln diese Tatsachen erklären kann.

Auf alle Fälle kann der angegebene Mechanismus herangezogen werden beim Versuch einer Erklärung der Sensibilisierung photochemischer Reaktionen in kondensierten Systemen, zu denen auch die Kohlensäureassimilation zu zählen ist¹⁸⁻²⁹.

- ¹⁸ W. C. PRICE und A. D. WALSH, *Proc. Roy. Soc.* 174 (1940) 207, 220.
¹⁹ A. LOWRY und K. WATANABE, *J. Chem. Physics* 28 (1958) 210.
²⁰ LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte Molekeln*, Band I/3 (1951).
²¹ N. PRICE, *J. Chem. Physics* 3 (1935) 256.
²² N. MORRISON, NICOLSON, *J. Chem. Physics* 20 (1952) 1021.
²³ K. WATANABE, *J. Chem. Physics* 26 (1957) 542.
²⁴ W. C. PRICE und A. D. WALSH, *Proc. Roy. Soc.* 174 (1940) 225.
²⁵ s. z. B. H. KAUTSKY, W. APPEL und H. AMANN, *Biochem. Z.* 332 (1960) 277.
²⁶ G. HERZBERG und G. SCHEIBE, *Z. Physik. Chem. B* 7 (1930) 390.
²⁷ G. SCHEIBE, *Z. Physik. Chem. B* 5 (1929) 355.
²⁸ D. BRÜCK und G. SCHEIBE, *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 901.
²⁹ M. PRUGGER, Diss. TH München 1958. H. PRUGGER in F. DÖRR, *Z. Elektrochem.* 64 (1960) 425.

Methoden der Zuordnung von Absorptionsbanden von Farbstoffen zu berechneten Übergängen

Von H. LABHART

CIBA Aktiengesellschaft und Universität Basel

A. Einleitung

Bei der Berechnung der optischen Übergänge organischer Moleküle ist man auf relativ rohe Modellvorstellungen angewiesen. Die Deutung der beobachteten Absorptions- und Emissionsbanden ist daher im allgemeinen nur dann einigermaßen zuverlässig, wenn ihre sämtlichen Merkmale mit den Resultaten der Theorie übereinstimmen. Diese Merkmale sind: Wellenlänge, Intensität und Polarisationsrichtung in bezug auf das Molekülskelett. Während sich die Wellenlänge und, falls die Banden sich nicht überlappen, auch die Intensität (f -Wert) mit genügender Genauigkeit aus dem Absorptionsspektrum entnehmen lassen, erfordert die Bestimmung der Polarisation zusätzliche Messungen, auf welche wir näher eingehen. Solche Messungen sind insbesondere dann notwendig, wenn die Absorptionsbanden einer Substanz nahe beieinanderliegen, wie es in den Spektren flächenhafter Moleküle oft der Fall ist. Bei den Spektren sehr langgestreckter Moleküle vom z. B. Polyen- oder Polymethintyp stehen meistens die Zuordnung und die Polarisation der isolierten langwelligen Bande außer Frage. In diesen Fällen genügt es, für die Zuordnung kurzwelliger Banden deren Polarisationsrichtung in bezug auf die Polarisationsrichtung der langwelligen zu kennen.

B. Übersicht über die wichtigsten Methoden zur Bestimmung der Polarisationsrichtung von Absorptionsbanden

Wie aus der Einleitung hervorgeht, ist es nicht immer notwendig, daß eine Methode «absolut» sei in dem Sinne, daß sie die Polarisationsrichtung eines Überganges in bezug auf die Geometrie des Moleküls zu messen gestattet. Deshalb haben die viel zahlreicheren «relativen» Methoden, bei denen nur die gegenseitige Richtung der verschiedenen Übergänge festgestellt wird, ebenfalls ein großes Anwendungsgebiet. Sie eignen sich auch als oft notwendige Ergänzung in einem einer absoluten Messung nicht zugänglichen Wellenlängengebiet.

a) Absolute Methoden

1. Kristalle

In den meisten Molekülkristallen sind die Moleküle derart geordnet, daß ein ausgeprägter Dichroismus resultiert. Nur in hochsymmetrischen Elementarzellen mit speziellen Molekülanordnungen ist ein Verschwinden des Dichroismus zu erwarten. Aus der Beobachtung des Dichroismus kann aber nur dann auf die absoluten Polarisationsrichtungen geschlossen werden, wenn die Lage der Moleküle in bezug auf die Kristallachsen bekannt,

d. h. wenn die Röntgenanalyse dieses Kristalls durchgeführt ist. Ohne diese Information ergeben sich lediglich relative Polarisationsrichtungen.

Die Messungen müssen im Wellenlängengebiet starker Banden an außerordentlich dünnen Kristallpräparaten durchgeführt werden, deren Herstellung oft schwierig ist. Bei der Interpretation der Resultate ist, wie z. B. GRIESSBACH¹ kürzlich bemerkte, darauf zu achten, daß im kristallisierten Zustand die Polarisationsrichtung infolge des Einflusses von Kristallfeldern nicht in jedem Falle mit der Polarisationsrichtung im entsprechenden freien Molekül übereinstimmen muß.

2. Der elektrisch induzierte Dichroismus

Gelöste Moleküle mit Dipolmoment können, wie erstmals 1939 W. KUHN, H. DÜHRKOP und H. MARTIN² zeigten, in einem elektrischen Feld in einem solchen Maß ausgerichtet werden, daß ein Dichroismus beobachtet wird, aus dem sich die Polarisationsrichtungen der verschiedenen Absorptionsbanden ermitteln lassen. Da sich die Richtung des Dipolmomentes in bezug auf die Molekülgeometrie bei genügend hochsymmetrischen Molekülen eindeutig angeben läßt, ist diese Methode ebenfalls absolut. Die erreichbaren Effekte sind sehr klein. Darum wurde dieses Verfahren seither nicht mehr angewandt. Wir versuchten, sie mit den heutigen experimentellen Mitteln weiter zu entwickeln und berichten über unsere Arbeiten im Abschnitt C.

b) Relative Methoden

1. Mischkristalle

Die Einlagerung eines geringen Prozentsatzes von Molekülen der zu untersuchenden Substanz in das Gitter einer im untersuchten Wellenlängenbereich nicht absorbierenden Trägersubstanz führt ebenfalls zu einer Orientierung. Da im allgemeinen röntgenographisch nicht festgestellt werden kann, wie sich die eingelagerten Moleküle in bezug auf die Kristallachsen der Trägersubstanz einlagern, kann diese Methode kaum zu einer absoluten ausgebaut werden. Wenn die geometrische Form der untersuchten Moleküle der Form der Moleküle der Trägersubstanz sehr ähnlich ist, besteht in Molekülkristallen allerdings eine gewisse Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Substitutionsmischkristallen, in welchen beim Vorliegen einer Röntgenanalyse der Trägersubstanz auf die mutmaßliche Orientierung der untersuchten Moleküle geschlossen werden kann³.

2. Adsorption auf gestreckten, streckbaren oder natürlich orientierten Substraten

Dieses Verfahren ist besonders für Farbstoffe geeignet, da diese ja meistens eine gewisse Affinität zu orga-

nischen Substraten haben, welche in Faser- oder Folienform erhältlich sind. Dabei ist jedoch zu beachten, daß sich das Spektrum gegenüber dem Lösungsspektrum in einem dem Fasermaterial nicht verwandten Lösungsmittel erheblich ändern kann, wodurch unter Umständen die Identifikation der Banden in Frage gestellt wird. Die erreichbaren Orientierungsgrade sind sehr hoch, so daß der Dichroismus besonders an gefärbten Folien mit einfachen Mitteln untersucht werden kann^{4, 5}.

3. Photodichroismus

Beim Bestrahlen einer nicht orientierten Färbung mit polarisiertem Licht werden vorwiegend diejenigen Moleküle zersetzt, die infolge ihrer Orientierung das eingestrahlte Licht absorbieren. Dadurch entsteht ein System von teilweise orientierten Restmolekülen, an dem die Polarisationsrichtung der Übergänge in bezug auf die Polarisationsrichtung derjenigen Bande, welche das eingestrahlte Licht absorbiert, festgestellt werden kann⁶.

4. Fluoreszenzpolarisation

Linear polarisiertes Licht regt in einer Probe ohne Vorzugsrichtung (Lösung) vorwiegend jene Moleküle an, deren Übergangsmoment der Polarisationsrichtung parallel liegt. Falls sich die angeregten Moleküle während der Lebensdauer des angeregten Zustandes infolge genügend hoher Viskosität des Lösungsmittels nicht wesentlich desorientieren, wird dadurch auch das beobachtete Fluoreszenzlicht teilweise polarisiert. Aus dessen Polarisationsgrad kann man, wie PERRIN⁷ zeigte, auf die relative Polarisationsrichtung der zur Anregung benutzten Absorptionsbande und der Fluoreszenzbande schließen. Dieses Verfahren eignet sich vor allem dann, wenn die langwelligste Bande sehr stark ist. Es wurde in neuerer Zeit häufig angewandt.

F. DÖRR und M. HELD⁸ geben eine nach etwas anderen Gesichtspunkten geordnete und mit zahlreichen zusätzlichen Literaturzitaten belegte Übersicht über diese Methoden, insbesondere über die Fluoreszenzpolarisation.

C. Der elektrisch induzierte Dichroismus

a) Theorie

Wir verbinden mit dem Molekül ein rechtwinkliges Koordinatensystem xyz und beschreiben sein Verhalten durch die molaren Absorptionskoeffizienten ϵ_x , ϵ_y und ϵ_z , welche eine Lösung bei vollständiger Ausrichtung der Moleküle in x - bzw. y - bzw. z -polarisiertem Licht zeigen würde. Es erwies sich als notwendig, durch den Ansatz

³ Siehe z. B. D. S. McCLURE, *J. Chem. Physics* 22 (1954) 1668.

⁴ L. W. SMIRNOV, *Optika i Spektroskopija* 3 (1957) 123.

⁵ Y. TANIZAKI et al., *Nippon Kagaku Zasshi* 78 (1957) 542; *Bull. Chem. Soc. Japan* 32 (1959) 75.

⁶ S. NIKITINE, *Ann. Physique* 15 (1941) 276.

⁷ F. PERRIN, *Ann. Chim. Phys.* (10) 12 (1929) 169.

⁸ F. DÖRR und M. HELD, *Angew. Chem.* 72 (1960) 287.

¹ D. GRIESSBACH, *Z. Naturforsch.* 15a (1960) 292.

² W. KUHN, H. DÜHRKOP und H. MARTIN, *Z. physik. Chem. B* 45 (1939) 121.

$$\begin{aligned} \varepsilon_i^F &= \varepsilon_i + \frac{d\varepsilon_i}{dF_x} F_x + \frac{d\varepsilon_i}{dF_y} F_y + \frac{d\varepsilon_i}{dF_z} F_z + \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\varepsilon_i}{dF_x^2} F_x^2 + \frac{d^2\varepsilon_i}{dF_y^2} F_y^2 + \frac{d^2\varepsilon_i}{dF_z^2} F_z^2 + \right. \\ &\left. + 2 \frac{d^2\varepsilon_i}{dF_x dF_y} F_x F_y + 2 \frac{d^2\varepsilon_i}{dF_y dF_z} F_y F_z + \frac{d^2\varepsilon_i}{dF_x dF_z} F_x F_z \right) \end{aligned}$$

$i = x, y$ oder z

zu berücksichtigen, daß die Absorption des untersuchten Moleküls durch das angelegte Feld beeinflusst werden kann. F_x , F_y und F_z sind die Komponenten dieses Feldes F in bezug auf das molekülfeste Koordinatensystem⁹. Für den Spezialfall, daß das elektrische Dipolmoment μ des Moleküls in die x -Achse weist, erhalten wir nach dem schon von KUHN, DÜHRKOP und MARTIN² angewandten Rechenverfahren für die molaren Extinktionskoeffizienten ε_p und ε_s für parallel bzw. senkrecht zur Feldrichtung polarisiertes Licht unter Verwendung der Abkürzung $a = \frac{\mu |F|}{kT}$

$$\begin{aligned} \varepsilon_p &= \frac{\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z}{3} + a^2 \frac{2}{45} \left(\varepsilon_x - \frac{\varepsilon_y + \varepsilon_z}{2} \right) + \\ &+ a^2 \frac{kT}{\mu} \frac{1}{5} \left(\frac{d\varepsilon_x}{dF_x} + \frac{1}{3} \frac{d\varepsilon_y}{dF_x} + \frac{1}{3} \frac{d\varepsilon_z}{dF_x} \right) + \\ &+ a^2 \frac{k^2 T^2}{\mu^2} \frac{1}{10} \left(\frac{d^2\varepsilon_x}{dF_x^2} + \frac{1}{3} \frac{d^2\varepsilon_x}{dF_y^2} + \frac{1}{3} \frac{d^2\varepsilon_x}{dF_z^2} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3} \frac{d^2\varepsilon_y}{dF_x^2} + \frac{d^2\varepsilon_y}{dF_y^2} + \frac{1}{3} \frac{d^2\varepsilon_y}{dF_z^2} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3} \frac{d^2\varepsilon_z}{dF_x^2} + \frac{1}{3} \frac{d^2\varepsilon_z}{dF_y^2} + \frac{d^2\varepsilon_z}{dF_z^2} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_s &= \frac{\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z}{3} - a^2 \frac{1}{45} \left(\varepsilon_x - \frac{\varepsilon_y + \varepsilon_z}{2} \right) + \\ &+ a^2 \frac{kT}{\mu} \frac{1}{15} \left(\frac{d\varepsilon_x}{dF_x} + 2 \frac{d\varepsilon_y}{dF_x} + 2 \frac{d\varepsilon_z}{dF_x} \right) + \\ &+ a^2 \frac{k^2 T^2}{\mu^2} \frac{1}{30} \left(\frac{d^2\varepsilon_x}{dF_x^2} + 2 \frac{d^2\varepsilon_x}{dF_y^2} + 2 \frac{d^2\varepsilon_x}{dF_z^2} + \right. \\ &\quad \left. + 2 \frac{d^2\varepsilon_y}{dF_x^2} + \frac{d^2\varepsilon_y}{dF_y^2} + 2 \frac{d^2\varepsilon_y}{dF_z^2} + \right. \\ &\quad \left. + 2 \frac{d^2\varepsilon_z}{dF_x^2} + 2 \frac{d^2\varepsilon_z}{dF_y^2} + \frac{d^2\varepsilon_z}{dF_z^2} \right) \end{aligned}$$

Man erkennt aus diesen Ausdrücken, daß es nicht möglich ist, durch eine Messung von $\varepsilon_p - \varepsilon_s$ allein die für die Bestimmung der Polarisationsrichtung maßgebende Größe $\left(\varepsilon_x - \frac{\varepsilon_y + \varepsilon_z}{2} \right)$ zu ermitteln, da durch die die Differentialquotienten der ε nach F enthaltenden Terme weitere unbekannte Beiträge zu ε_p und ε_s geliefert wer-

⁹ Ohne Berücksichtigung der Feldabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten zeigten unsere Messungen unverständliche Anomalien.

den. Unter der Annahme, daß die transversalen Feldeffekte

$$\frac{d\varepsilon_y}{dF_x}, \frac{d\varepsilon_z}{dF_x}, \frac{d^2\varepsilon_x}{dF_y^2}, \frac{d^2\varepsilon_x}{dF_z^2}, \frac{d^2\varepsilon_y}{dF_x^2}, \frac{d^2\varepsilon_y}{dF_z^2}, \frac{d^2\varepsilon_z}{dF_x^2} \text{ und } \frac{d^2\varepsilon_z}{dF_y^2}$$

gegenüber den longitudinalen Effekten

$$\frac{d\varepsilon_x}{dF_x}, \frac{d^2\varepsilon_x}{dF_x^2}, \frac{d^2\varepsilon_y}{dF_y^2} \text{ und } \frac{d^2\varepsilon_z}{dF_z^2}$$

vernachlässigbar klein sind, kann man diese Beiträge durch ein weiteres Experiment ermitteln. Bei Beobachtung der Meßlösung mit polarisiertem Licht, dessen Polarisationsebene einen Winkel von $\theta = 54,8^\circ$ mit der Feldrichtung einschließt, fällt das Glied mit $\left(\varepsilon_x - \frac{\varepsilon_y + \varepsilon_z}{2} \right)$ heraus, da

$$\begin{aligned} \varepsilon_{54,8^\circ} &= \varepsilon_p \cos^2 54,8^\circ + \varepsilon_s \sin^2 54,8^\circ = \frac{1}{3} \varepsilon_p + \frac{2}{3} \varepsilon_s \\ &= \frac{\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z}{3} + a^2 \frac{kT}{\mu} \frac{1}{9} \frac{d\varepsilon_x}{dF_x} + \\ &\quad + a^2 \frac{k^2 T^2}{\mu^2} \frac{1}{18} \left(\frac{d^2\varepsilon_x}{dF_x^2} + \frac{d^2\varepsilon_y}{dF_y^2} + \frac{d^2\varepsilon_z}{dF_z^2} \right) \end{aligned}$$

Wir haben somit an jeder Substanz zwei Experimente durchzuführen:

Experiment A: Messung des relativen Intensitätsunterschiedes zwischen parallel und senkrecht zum Feld polarisiertem Licht. Diese Messung liefert

$$\begin{aligned} - \left(\frac{\Delta J}{J} \right)_A &= 2,3 \cdot D a^2 \left[\frac{1}{5} \left(\frac{\varepsilon_x - \frac{\varepsilon_y + \varepsilon_z}{2}}{\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{kT}{\mu} \frac{2}{5} \frac{d\varepsilon_x}{dF_x} \frac{1}{\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{k^2 T^2}{\mu^2} \frac{1}{5} \left(\frac{\frac{d^2\varepsilon_x}{dF_x^2} + \frac{d^2\varepsilon_y}{dF_y^2} + \frac{d^2\varepsilon_z}{dF_z^2}}{\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z} \right) \right]. \end{aligned}$$

D steht für die optische Dichte.

Experiment B: Messung der relativen Intensitätsänderung unter Feldeinfluß für Licht, das unter einem Winkel von $54,8^\circ$ gegen die Feldrichtung polarisiert ist. Diese Messung liefert

$$\begin{aligned} - \left(\frac{\Delta J}{J} \right)_B &= 2,3 \cdot D a^2 \left[\frac{kT}{\mu} \frac{1}{3} \frac{d\varepsilon_x}{dF_x} \frac{1}{\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{k^2 T^2}{\mu^2} \frac{1}{6} \frac{\frac{d^2\varepsilon_x}{dF_x^2} + \frac{d^2\varepsilon_y}{dF_y^2} + \frac{d^2\varepsilon_z}{dF_z^2}}{\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z} \right]. \end{aligned}$$

Die Kombination der Resultate dieser Messungen ergibt

$$\frac{\varepsilon_x - \frac{\varepsilon_y + \varepsilon_z}{2}}{\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z} = \frac{-5}{2,3 \cdot D a^2} \left[\left(\frac{\Delta J}{J} \right)_A - \frac{6}{5} \left(\frac{\Delta J}{J} \right)_B \right]. \quad (1)$$

Die durch die Messung von $\left(\frac{\Delta J}{J}\right)_B$ erfaßte Beeinflussung des Extinktionskoeffizienten kann entweder durch eine Veränderung der Bandenintensität oder durch eine Veränderung der Bandenlage durch das angelegte Feld bedingt sein. Da bei den bisher gemessenen Substanzen $\left(\frac{\Delta J}{J}\right)_B$ im Bandenmaximum durchwegs verschwand und an den Flanken entgegengesetztes Vorzeichen besaß, scheint uns in diesen die Veränderung der Bandenlage der Haupteffekt zu sein. $\frac{d\varepsilon_x}{dF_x}$ muß deshalb als $\frac{d\varepsilon_x}{d\lambda} \cdot \frac{d\lambda}{dF_x}$ aufgefaßt werden. Diese Bandenverschiebung kommt durch eine feldbedingte Störung der Energieeigenwerte des Moleküls zustande. Sie kann in Molekülen mit Dipolmoment nach der Deutung von CZEKALLA¹⁰, der unabhängig von uns diesen Effekt feststellte, auch als durch den Unterschied des Dipolmomentes im Grundzustand und angeregten Zustand bedingt aufgefaßt werden. Wir werden in einer späteren Arbeit zeigen, daß diese Vorstellungen physikalisch weitgehend identisch sind. CZEKALLA wertete auf Grund seiner Anschauung im Falle der von ihm hauptsächlich untersuchten Stilbenderivate das Dipolmoment im angeregten Zustand aus und fand Werte, welche gut mit seinen aus der Fluoreszenzpolarisation im elektrischen Feld bestimmten Dipolmomenten für den angeregten Zustand übereinstimmen.

b) Experimentelle Anordnungen

Die für die Experimente A und B benutzten Apparaturen sind auf den Abbildungen 1 und 2 schematisch dargestellt und in den Legenden beschrieben. Die Meßzelle hat 1 cm Schichtdicke. Der Abstand der Elektroden beträgt 1,7 mm. Es ist möglich, Spannungen bis 20 kV anzulegen. Diese werden impulsmäßig erzeugt, indem der Scheitelwert von V_{∞} gleich V_{\equiv} gewählt wird. Der phasenempfindliche Verstärker erlaubt die

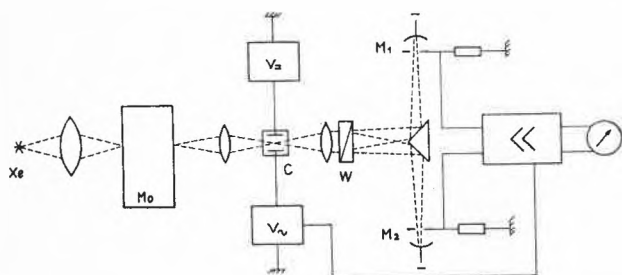


Abb. 1. Anordnung für Experiment A

Xe	1000-Watt-Xenon-Hochdrucklampe
Mo	Monochromator
C	Meßzelle
V_{\equiv}	Gleichspannungsquelle, 0 bis 15 kV
V_{∞}	Wechselspannungsquelle, Spitzenspannung 0 bis 15 kV, 75 Hz
W	Wollastonplatte
M_1, M_2	Multiplier 1P28, durch Variation der Betriebsspannung auf gleiche Empfindlichkeit eingestellt
\ll	Symmetrischer, phasenempfindlicher Verstärker

¹⁰ J. CZEKALLA, Vortrag, gehalten am Symposium über Farbenchemie, Basel 1960, dieser Band, S. 26.

Bestimmung der Vorzeichen des Effektes. Alle Messungen wurden bei optischen Dichten zwischen 0,2 und 1,4 durchgeführt. Dabei traten noch keine Störungen durch Streulicht auf. Unterhalb 260 m μ war die Intensität der Xenonlampe zu schwach, um zuverlässige Messungen auszuführen.

D. Untersuchungen an Anthrachinonderivaten

Die Deutung des Anthrachinon-Spektrums ist von Interesse, da dieses Molekül das Grundskelett zahlreicher Farbstoffe bildet. Da keine der beobachteten Absorptionsbanden beim gegenwärtigen Stand der Berechnungen¹¹ auf Grund der Wellenlänge und Intensität allein mit Sicherheit identifiziert werden kann, ist eine absolute Bestimmung der Polarisationsrichtung der Übergänge notwendig. Obschon das Kristallgitter von Anthrachinonen bekannt ist¹², wählten wir wegen der erwähnten Schwierigkeiten in der Deutung der Kristallspektren die Methode des elektrisch induzierten Dichroismus. Anthrachinon selbst hat zwar kein Dipolmoment, und man ist deshalb auf die Untersuchung von Derivaten angewiesen. Unter diesen eignen sich vor allem diejenigen, bei welchen durch symmetrische Substitution ein Dipolmoment entsteht, welches entweder in die Längsachse oder in die Querachse fällt. Substituenten, welche das Spektrum der Grundsubstanz wenig verändern und trotzdem zu genügend großen Dipolmomenten führen, sind die Halogene. Um Substituenteneinflüsse zu studieren, haben wir zusätzlich die Polarisation der Banden von OH- und NH₂-substituierten Anthrachinonen untersucht.

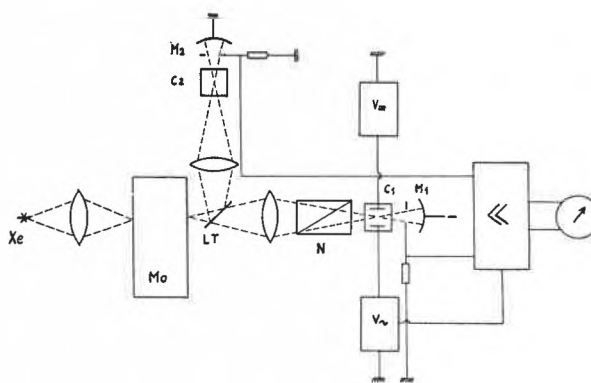


Abb. 2. Anordnung für Experiment B

Xe	Xenonlampe
Mo	Monochromator
LT	Lichtteilerplatte, etwa 66% durchlässig, 34% Reflexion
N	Nicol-Prisma-Polarisationsrichtung, 54,8° gegen Feldrichtung
C ₁	Meßzelle
C ₂	Vergleichszelle (ohne Feld)
M_1, M_2	Multiplier 1P28
V_{\equiv}	Gleichspannungsquelle
V_{∞}	Wechselspannungsquelle
\ll	Symmetrischer, phasenempfindlicher Verstärker

¹¹ A. KUBOYAMA, *Bull. Chem. Soc. Japan* 31 (1958) 752.

¹² S. N. SEN, *Indian J. Physics Proc.* 22 (1948) 347.

a) Meßresultate

In der unteren Hälfte der Abbildungen 3, 4 und 5 sind die auf Grund von Gleichung (1) erhaltenen Meßwerte in Funktion der Wellenlänge aufgetragen. In der oberen Hälfte dieser Abbildungen wird gezeigt, wie dank diesen Messungen die totale Absorption in je einen in der Längsachse und einen quer zur Längsachse polarisierten Teil aufgespalten werden kann.

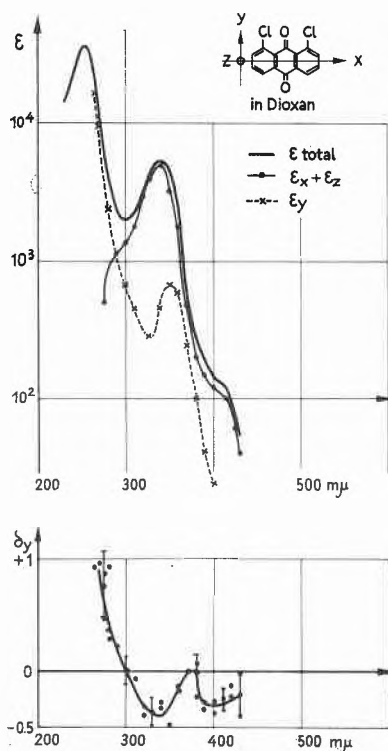


Abb. 3. 1,8-Dichloranthrachinon

Untere Hälfte: $\delta_y = \frac{\epsilon_y - \frac{\epsilon_x + \epsilon_z}{2}}{\epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z}$ in Funktion der Wellenlänge, aus Messungen des elektrisch induzierten Dichroismus
Obere Hälfte: Zerlegung der totalen Absorption in längs- und querpolarierte Anteile. Die 340-m μ -Bande erscheint aus zwei Banden zusammengesetzt

Teilweise wurden die absoluten Messungen des elektrisch induzierten Dichroismus durch eine relative Methode ergänzt. So konnte die Polarisation der kurzweligen Bande in einigen Fällen durch die Messung der Wellenlängenabhängigkeit des Dichroismus von mit diesen Substanzen gefärbten und anschließend verstreckten Nylonfolien festgelegt werden. Abb. 6 veranschaulicht eine solche Messung. Das Minimum von $\frac{D_p - D_s}{\frac{1}{2}(D_p + D_s)}$ bei 290 m μ bestätigt den mit der elektrischen Methode (vgl. Abb. 4) erhaltenen Befund, wonach die Bande bei 290 m μ quer zur 430-m μ -Bande polarisiert ist. Der Anstieg bei kürzeren Wellen und das eben angedeutete Maximum bei 250 m μ lassen darauf schließen, daß die bei dieser Wellenlänge erscheinende starke Absorptions-

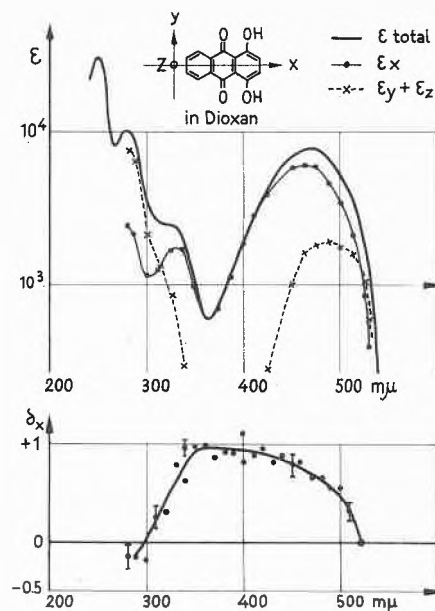


Abb. 4. 1,4-Dioxyanthrachinon

Untere Hälfte: $\delta_x = \frac{\epsilon_x - \frac{\epsilon_y + \epsilon_z}{2}}{\epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z}$ in Funktion der Wellenlänge aus Messungen des elektrisch induzierten Dichroismus
Obere Hälfte: Zerlegung der totalen Absorption in längs- und querpolarierte Anteile

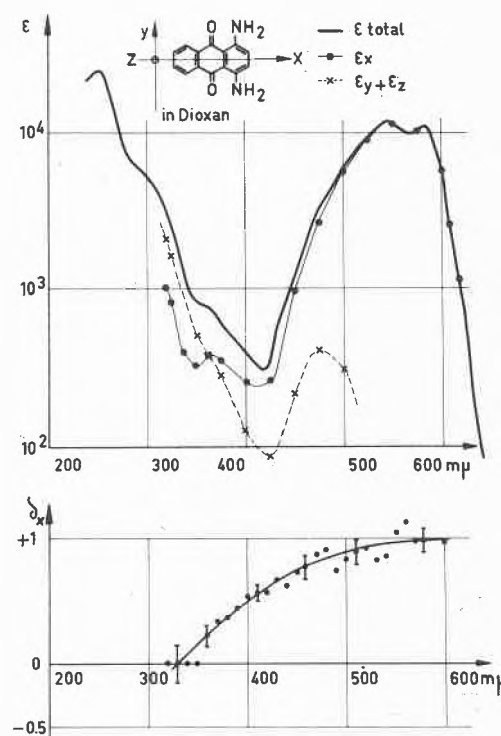


Abb. 5. 1,4-Diaminoanthrachinon

Untere Hälfte: δ_x in Funktion der Wellenlänge
Obere Hälfte: Zerlegung der totalen Absorption in längs- und querpolarierte Anteile. Die Existenz der querpolarierten Bande bei 480 m μ sowie die Polarisation der Bande bei 360 m μ sind bei der bisher erreichten Meßgenauigkeit nicht gesichert

bande in gleicher Richtung wie die 430-m μ -Bande, also in Längsrichtung, polarisiert ist.

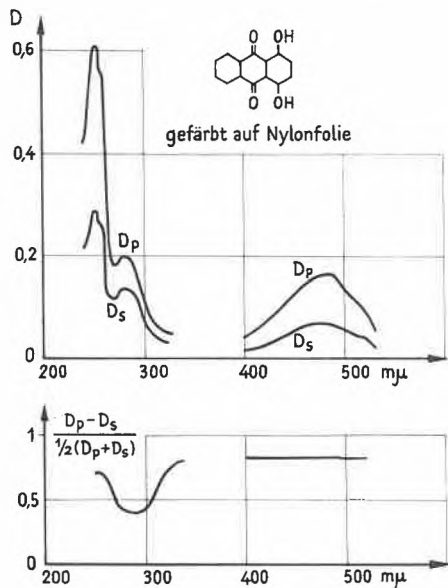


Abb. 6

Optische Dichte D_p parallel und D_s senkrecht zur Streckrichtung einer mit 1,4-Dioxyanthrachinon gefärbten Nylonfolie

Es fällt auf, daß der Dichroismus der gestreckten Färbung nicht wie der elektrisch induzierte Dichroismus bei 290 m μ entgegengesetztes Vorzeichen als bei 430 m μ besitzt. Dieses Verhalten kann erklärt werden, wenn man annimmt, daß bei der Adsorption an die Kettenmoleküle der Nylonfolie die Farbstoffmoleküle sich nicht parallel, sondern unter einem Winkel von etwa 30° zwischen Längsachse und Kettenrichtung anlagern. Wir sehen daher in solchen Untersuchungen auch eine Möglichkeit, die geometrischen Verhältnisse der Anlagerung von Farbstoffmolekülen an Fasermaterialien zu studieren.

In Abb. 7 sind die an sämtlichen bisher genügend gut untersuchten Anthrachinonderivaten gewonnenen Resultate zusammengestellt.

b) Diskussion

Wir vergleichen unsere experimentellen Befunde mit den theoretischen LCAO-MO-Daten von KUBOYAMA¹¹, welche in Abb. 8 veranschaulicht sind. Gemäß diesem Schema sollten vier Übergänge mit ähnlicher Energie auftreten. Zwei davon, I und II, sind erlaubt (II längspolarisiert, I querpolarisiert) und zwei symmetriemäßig verboten, III und IV. Die Polarisation von III und IV hängt im unsubstituierten Anthrachinon von der Symmetrie derjenigen Schwingung ab, welche das Symmetrieverbot am wirksamsten aufhebt. Bei Substitution treten weitere Störungen auf, welche die Übergänge III und IV in der in Abb. 8 angesprochenen Weise beeinflussen. Da Cl-Substitution die Energiewerte nur wenig beeinflusst, darf man die an den Cl-substituierten Anthrachinonen gewonnenen Resultate weitgehend auf Anthrachinon übertragen.

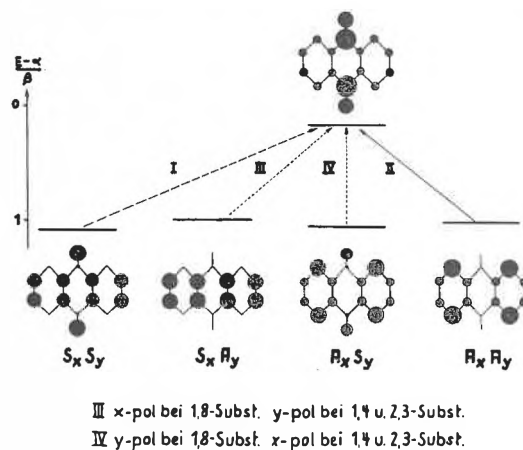


Abb. 8

Die vier obersten besetzten und das unterste unbesetzte Energieniveau in Anthrachinon nach KUBOYAMA¹¹. Die Quadrate der LCAO-MO-Koeffizienten der Eigenfunktionen sind durch die Größe der Kreisflächen in den eingezeichneten Anthrachinonskeletten dargestellt. Die in¹¹ nicht enthaltenen Koeffizienten wurden uns freundlicherweise von KUBOYAMA brieflich mitgeteilt. Die Symbole $S_x A_y$ usw. geben die Symmetrie bzw. Antisymmetrie der Eigenfunktionen in bezug auf die x -Achse (Längsachse) und y -Achse (Querachse) an

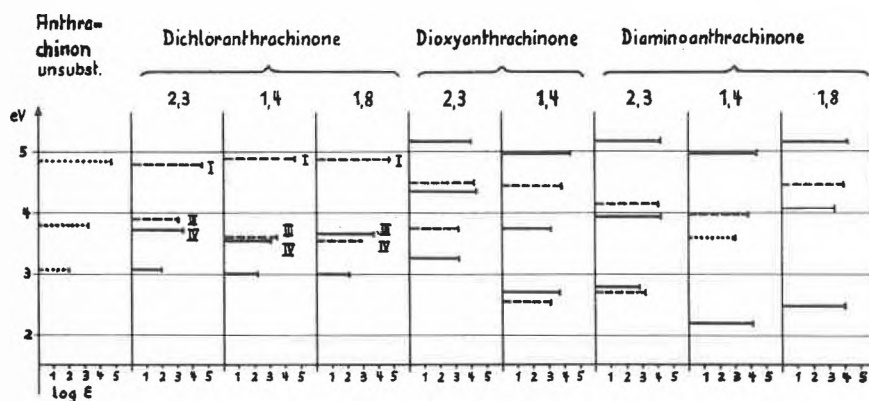


Abb. 7

Zusammenstellung der bisherigen Resultate an Anthrachinonderivaten. Die Lage der horizontalen Striche entspricht der Energie (Wellenlänge), ihre Länge der Intensität der Übergänge. Ausgezogene Striche entsprechen längspolarisierten, gestrichelte querpolarisierten Übergängen. Unbestimmte Polarisation ist durch Punktierung angedeutet. Zum Vergleich sind die Übergänge von Anthrachinon eingezeichnet

Wir schließen daher, daß in Anthrachinon die kurzwellige starke Bande bei 4,85 eV (255 m μ) dem erlaubten querpolarisierten Übergang I entsprechen muß. Dieses Resultat stimmt mit KUBOYAMAS Deutung überein. Wir glauben aber, den nach der Theorie noch stärkeren längspolarisierten Übergang II nicht mit den schwachen längspolarisierten Banden um 3,7 eV (330 m μ) der Dichloranthrachinone identifizieren zu dürfen und vermuten daher diesen Übergang entgegen den theoretischen Erwartungen im kurzwelligen noch nicht untersuchten Spektralgebiet. Die Übergänge III und IV lassen sich hingegen polarisations- und intensitätsmäßig ohne weiteres den beobachteten Banden um 3,7 eV, wie in Abb. 7 angedeutet, zuordnen. Es ist daher wahrscheinlich, daß das Absorptionsmaximum bei 3,8 eV (326 m μ) von Anthrachinon ebenfalls durch Superposition der zwei Übergänge III und IV zustande kommt. Die schwache Bande bei 3,05 eV (405 m μ) entspricht einem $n \rightarrow \pi$ -Übergang¹³. Sie erscheint in den Spektren der Dichloranthrachinone durchwegs längspolarisiert. Dies ist bemerkenswert, da im Falle der 2,3- und 1,4-Substitution die Störung durch die Substituenten den Übergang senkrecht zur Molekülebene polarisieren würde. Offenbar sind diese Substituenteneffekte weniger wirksam für die Intensität des $n \rightarrow \pi$ -Überganges als die

¹³ J. SIDMAN, *Chem. Reviews* 58 (1958) 689.

Molekülschwingungen. Dies äußert sich auch im Fehlen einer Intensitätszunahme bei Substitution.

Die nächste Aufgabe besteht darin, die durch die Substituenten bedingten Bandenverschiebungen zu verstehen. Nach der üblichen störungsmäßigen Methode, bei der die Verschiebung der Energieniveaux proportional zum Quadrat der LCAO-MO-Koeffizienten an der Substitutionsstelle gesetzt wird, gelingt dies nur bei relativ wenigen Banden. Durch Substituenten bedingte Mischung der Eigenfunktionen im Grundzustand sowie eventuell elektrostatische Substituenteneffekte scheinen die Verhältnisse zu komplizieren. Eine Zuordnung der Banden der untersuchten Oxy- und Aminoanthrachinone ist uns deshalb vorläufig nicht möglich.

Während der Durchführung der hier beschriebenen Arbeiten haben wir Anregung und Hilfe von verschiedenen Seiten erhalten. Die Einbeziehung des Feldeinflusses auf die Extinktion in die Theorie des elektrisch induzierten Dichroismus wurde durch einen Briefwechsel mit Professor PLATT, Chicago, stimuliert. Dr. KUBOYAMA teilte uns Detailresultate seiner Berechnungen für Anthrachinon mit. PD Dr. W. JENNY stellte uns reine Substanzen zur Verfügung. Die Färbefahrer auf Nylonfolie wurden von Dr. H. H. BÜHLER entwickelt und die Färbungen in seinem Labor durchgeführt. Den elektronischen Teil der Apparatur baute Herr HÜGIN. All diesen Herren spreche ich meinen verbindlichen Dank aus.

Zwei elektro-optische Methoden zur Bestimmung von Dipolmomenten angeregter Moleküle

Von J. CZEKALLA

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 11. August 1960)

Die Absorption von sichtbarem oder ultraviolettem Licht durch einen Farbstoff hat die Anregung eines Leuchtelektrons zur Folge. Dadurch ändert sich im allgemeinen die Ladungsverteilung innerhalb des Farbstoffmoleküls. Diese Ladungsverteilung beschreibt die Quantenmechanik durch die Ψ -Funktionen. Trotz einer gewissen Anschaulichkeit, wie sie vor allem dem Modell des freien Elektronengases zukommt und die in dem Vortrag von KUHN¹ so überzeugend demonstriert worden ist, ist es gerade für den Chemiker von Interesse, seiner Denkweise etwas vertrautere Daten über die Struktur des angeregten Zustands in die Hände zu bekommen.

Die für den Grundzustand gebräuchlichen Methoden zur Messung irgendwelcher physikalischer Eigenschaften versagen im allgemeinen, wenn angeregte Moleküle untersucht werden sollen. Selbst mit den intensiven

Lichtblitzen, wie sie z. B. in der von PORTER² entwickelten Blitzlichtspektroskopie verwendet werden, kann man nicht genügend Moleküle in angeregte *Singulettzustände* bringen, um ihre physikalisch-chemischen Daten mit konventionellen Methoden zu messen. Hier müssen von Fall zu Fall neue Meßverfahren entwickelt werden.

Vor einigen Jahren haben bereits LIPPERT³ und MATAGA⁴ im Anschluß an qualitative Betrachtungen von FÖRSTER⁵ ein Verfahren angegeben, um aus der Lösungsmittelabhängigkeit von Fluoreszenz- und Absorptionsspektren in polaren Lösungsmitteln die Dipolmomente angeregter Moleküle zu ermitteln.

² z. B. G. PORTER, dieser Band, S. 63.

³ E. LIPPERT, *Z. Naturforsch.* 10a (1955) 541; *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 962.

⁴ N. MATAGA, Y. KAIFU und M. KOIZUMI, *Bull. Chem. Soc. Japan* 28 (1955) 690, 29 (1956) 465.

⁵ TH. FÖRSTER, *Z. Elektrochem.* 45 (1939) 571.

¹ H. KUHN, dieser Band, S. 53.

Ich möchte Ihnen im folgenden über zwei *elektro-optische* Methoden berichten, mit deren Hilfe man ebenfalls die elektrischen Dipolmomente angeregter Moleküle bestimmen kann. Es sind dies die Methoden der elektrischen Fluoreszenzpolarisation und des elektrischen Dichroismus.

Elektrische Fluoreszenzpolarisation⁶

Die optischen Eigenschaften eines Moleküls sind im allgemeinen anisotrop. Dies kommt besonders deutlich dadurch zum Ausdruck, daß auch die optischen Eigenschaften von Kristallen, in denen die Moleküle ja orientiert vorliegen, stark anisotrop sein können: Kristalle können doppelbrechend und dichroitisch sein, und die Fluoreszenz eines Kristalls ist im allgemeinen stark polarisiert. Die optischen Eigenschaften einer isotropen Lösung von Molekülen jedoch sind ebenfalls isotrop. Man kann aber durch partielles Ausrichten von gelösten Dipolmolekülen in einem starken äußeren Feld erreichen, daß auch verdünnte Lösungen doppelbrechend und dichroitisch werden. Diese Effekte sind als Kerr-Effekt und Kuhn-Effekt schon länger bekannt. Der Nachweis, daß auch der Fluoreszenzpolarisationsgrad durch ein äußeres Feld verändert werden kann, ist erst kürzlich gelungen⁶. Die Größe des Orientierungseffektes ist für alle elektro-optischen Phänomene für Dipolmoleküle durch den Boltzmann-Faktor $\exp(\mu E_i/kT)$ bestimmt (μ = Dipolmoment, E_i = innere Feldstärke, k = Boltzmann-Konstante, T = absolute Temperatur). μ ist für Doppelbrechung und Dichroismus das Dipolmoment des Grundzustandes, μ_g . Die Fluoreszenz geht jedoch von den angeregten Molekülen aus. Wenn die dielektrische Relaxationszeit der angeregten Moleküle wesentlich kürzer als ihre mittlere Lebensdauer ist, so kann sich das statistische Gleichgewicht nach der Lichtabsorption im angeregten Zustand entsprechend dem veränderten Dipolmoment neu einstellen, und es wird für die Größe der elektrischen Fluoreszenzpolarisation das Dipolmoment des angeregten Zustandes, μ_a , bestimmend.

Quantitativ wird die Größe des Feldeffekts bei der Fluoreszenzpolarisation dann durch die Gleichung

$$P_E - P_0 = \frac{1}{10} \cdot \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2} \cdot \left(\frac{\mu_a}{kT}\right)^2 \cdot \left(\frac{\varepsilon_{DK} + 2}{3}\right)^2 \cdot E^2 \quad (1)$$

beschrieben, wenn P_E den Fluoreszenzpolarisationsgrad im Feld E , P_0 den Polarisationsgrad ohne Feld und α den Winkel zwischen Übergangsmoment (Polarisationsrichtung des Elektronenübergangs) und Dipolmoment μ_a bedeuten. ε_{DK} ist die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, E die äußere Feldstärke in cgs-Einheiten. Bei Kenntnis von α läßt sich aus Gl. (1) das Dipolmoment des angeregten Zustandes berechnen. (Auf die Bestimmung von α wird bei der Besprechung des elektrischen Dichroismus noch eingegangen.)

⁶ J. CZEKALLA, Z. Elektrochem., 64 (1960) Heft 10.

Die Voraussetzung, daß die Einstellung des Gleichgewichts im angeregten Zustand vollständig erfolgt, läßt sich durch Messung des Fluoreszenzpolarisationsgrades ohne Feld bei Anregung mit linear polarisiertem Licht prüfen. Ist der so gemessene Polarisationsgrad p , so gilt, wenn man die Fluoreszenz durch Einstrahlung in die langwelligste Absorptionsbande anregt, für das Verhältnis von Fluoreszenzabklingzeit (mittlere Lebensdauer der angeregten Moleküle) zu ihrer dielektrischen Relaxationszeit die Beziehung⁶

$$\frac{\tau_F}{\tau_\varepsilon} = \frac{0,45 - p}{2,55 \cdot p} \quad (2)$$

Dieses Verhältnis muß größer als 3 sein, um mit Hilfe von Gl. (1) μ_a berechnen zu können.

Da die durch äußere Felder der Größenordnung 100 kV/cm erreichbaren Orientierungseffekte nur klein sind, muß eine genügend empfindliche Meßapparatur zur Verfügung stehen, um den Einfluß des Feldes auf den Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichts feststellen zu können. Das Schema einer solchen Apparatur⁶ zeigt Abb. 1. Die Quecksilberlampe HBO 200 dient zur An-

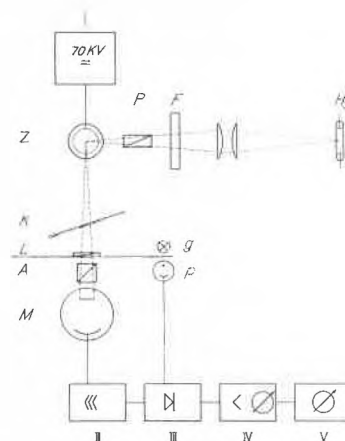


Abb. 1. Prinzip der Apparatur zur Messung der elektrischen Fluoreszenzpolarisation

- Hg = Quecksilber-Höchstdrucklampe HBO 200
- F = Glasfiltersatz
- P = Polarisator
- Z = Hochspannungszelle (die Elektroden liegen oberhalb und unterhalb der Zeichenebene)
- K = Kompensatorplatte
- L = rotierende $\lambda/2$ -Platte mit Viersektorenscheibe
- A = Analysator
- M = Multiplier EMI 6256
- g = Glühlampe } zur Erzeugung des Steuersignals für den
- p = Photozelle } Gleichrichter
- I = Zeiß-Hochspannungsanlage HA 150/R
- II = Selektiver NF-Verstärker
- III = phasenabhängiger Gleichrichter
- IV = Röhrenvoltmeter mit Nullinstrument
- V = Registrierendes Voltmeter (Philips-Schreiber)

regung der Fluoreszenz; aus ihrem Spektrum wird mittels der Filter die gewünschte Anregungslinie ausgesondert. Das Anregungslicht kann durch den Polarisator linear polarisiert werden. Das Fluoreszenzlicht der in der Hochspannungszelle befindlichen Lösung (die Elek-

troden sind oberhalb und unterhalb der Zeichenebene zu denken) gelangt durch eine Kompensatorplatte (die zunächst senkrecht zum Strahlengang steht), eine rotierende $\lambda/2$ -Platte und einen feststehenden Analysator auf den Multiplier. Das aus dem polarisierten Anteil des Fluoreszenzlichts entstehende Wechselsignal wird in einem schmalbandigen Selektivverstärker verstärkt und auf einem Meßinstrument oder einem Schreiber angezeigt. Durch Drehen der Kompensatorplatte um einen Winkel κ kann man das Fluoreszenzlicht depolarisieren, d. h. das Meßsignal zum Verschwinden bringen. Der Winkel κ ist dann ein Maß für den Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichts. Einzelheiten der Meßanordnung und des Meßvorgangs sind in ⁶ ausführlich beschrieben.

Die maximal erreichte äußere Feldstärke betrug etwa 150 kV/cm, die Meßempfindlichkeit etwa $p = 10^{-4}$, so daß ein Polarisationsgrad von 10^{-3} noch mit ausreichender Genauigkeit gemessen werden konnte. Die untere Grenze der noch meßbaren Dipolmomente μ_a lag somit bei etwa $6 D$.

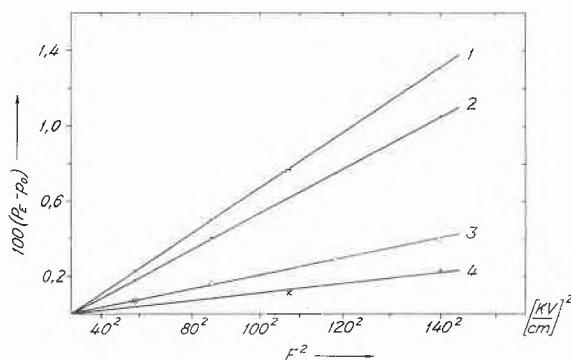


Abb. 2. Messungen der elektrischen Fluoreszenzpolarisation in Benzol bei 20°C

- 1 = Dimethylamino-nitro-stilben
- 2 = Amino-nitro-diphenyl
- 3 = Dimethylamino-cyan-stilben
- 4 = Amino-cyan-diphenyl

Die Theorie fordert eine quadratische Abhängigkeit des im Feld induzierten Polarisationsgrades von der Feldstärke. In Abb. 2 sind einige Meßresultate wiedergegeben, die dies experimentell bestätigen.

Elektrischer Dichroismus

Schickt man durch eine zwischen zwei Elektroden befindliche absorbierende Lösung unpolarisiertes Licht, so ist das aus der Küvette austretende Licht schwach polarisiert, wenn man an die Elektroden Hochspannung anlegt. Dieser elektrische Dichroismus wurde von KUHN erstmalig⁷ nachgewiesen und wird von uns deshalb als Kuhn-Effekt bezeichnet. Da die Lichtabsorption vom Elektronen-Grundzustand ausgeht, ist für die Größe

⁷ W. KUHN, H. DÜHRKOP und H. MARTIN, *Z. physik. Chem. B* 45 (1940) 121.

des Kuhn-Effekts zunächst das Dipolmoment des Grundzustandes ausschlaggebend. Bei näherer Betrachtung zeigt sich jedoch, daß durch die partielle Orientierung im Feld auch eine geringfügige Bandenverschiebung verursacht wird, welche die Größe des dichroitischen Effekts merklich beeinflussen kann. Diese Bandenverschiebung beträgt für ein Molekül, dessen μ_g - und μ_a -Achse zusammenfallen und einen Winkel ϑ mit der Feldrichtung bilden:

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{(\mu_a - \mu_g) E_i \cos \vartheta}{hc}, \quad (3)$$

wie aus dem Termschema, Abb. 3, ersichtlich ist*. Berücksichtigt man diese Bandenverschiebung in der Theorie des elektrischen Dichroismus^{8,9}, so erhält man für den durch das Feld induzierten Polarisationsgrad folgende Beziehung⁸:

$$p_E = -2,3 D \left\{ \frac{1}{20} (3 \cos^2 \gamma - 1) \frac{\mu_g^2}{k^2 T^2} + \frac{2,3}{10} \left[(3 \cos^2 \gamma - 1) (\mu_a \cos \beta - \mu_g) + \frac{3}{2} \mu_a \sin 2\gamma \cdot \sin \beta \cos \kappa \right] \frac{d \log \epsilon}{hc \cdot d\tilde{\nu}} \cdot \frac{\mu_g}{kT} \right\} \left(\frac{\epsilon_{DK} + 2}{3} \right)^2 E^2. \quad (4)$$

D = optische Dichte (Extinktion) der Meßlösung,
 γ = Winkel zwischen μ_g und Übergangsmoment M ,
 β = Winkel zwischen μ_a und μ_g ,
 κ = Winkel zwischen den Projektionen von M und μ_a auf eine Ebene senkrecht zu μ_g ,
 ϵ = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient.

Der erste Summand in Gl. (4) beschreibt den normalen Orientierungseffekt, der zweite und dritte werden

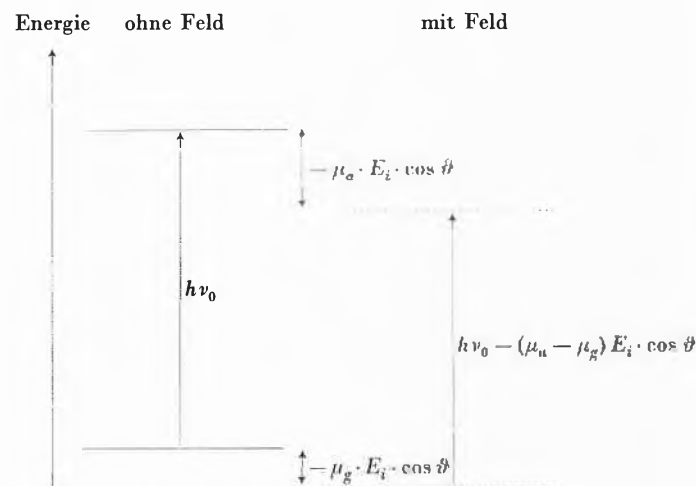


Abb. 3. Termschema zum Einfluß eines Feldes E_i auf die Absorptionsfrequenz eines polaren Moleküls (μ_g = Dipolmoment im Grundzustand, μ_a = Dipolmoment im angeregten Zustand, μ_a parallel zu μ_g), dessen Dipolachse einen Winkel ϑ mit der Feldrichtung bildet

* Für $\mu_a - \mu_g = 10 D$, $E_i = 100$ kV/cm und $\cos \vartheta \approx 1$ wird $\Delta\tilde{\nu} \approx 20$ cm⁻¹.

⁸ W. LIPTAY und J. CZEKALLA, *Z. Naturforsch.*, 15a (1960) 1072.

⁹ Vgl. auch den Vortrag von H. LABHART, dieser Band, S. 20.

durch die oben diskutierte Bandenverschiebung verursacht. Sie machen sich, wie aus der Gleichung ersichtlich ist, nur an den Bandenflanken ($d \log \epsilon / d\tilde{\nu} \neq 0$) bemerkbar. Durch Messen des Dichroismus im Bandenmaximum läßt sich der erste Summand und damit bei Kenntnis von μ_g auch der Winkel γ ermitteln. Mit der Annahme, daß die Dipolmomentänderung durch die Anregung, $\mu_a - \mu_g$, in Richtung des Übergangsmoments M liegt, wird $\kappa = 0$. Dann lassen sich aus Dichroismusmessungen an den Bandenflanken μ_a und β bestimmen⁸. Der Anstieg der Bande bei der Meßwellenlänge, $d \log \epsilon / d\tilde{\nu}$, kann aus dem normalen Absorptionsspektrum des Farbstoffs errechnet werden. Für den bei den von uns bisher untersuchten Verbindungen gegebenen Spezialfall $\gamma = 0$ folgt auch $\beta = \kappa = 0$, so daß sich Gl. (4) vereinfacht zu

$$p_E = -2,3 \cdot D \left\{ \frac{1}{10} \frac{\mu_g^2}{k^2 T^2} + \frac{2,3}{5} \frac{(\mu_a - \mu_g) \mu_g}{hc \cdot kT} \frac{d \log \epsilon}{d\tilde{\nu}} \right\} \left(\frac{\epsilon_{DK} + 2}{3} \right)^2 \cdot E^2. \quad (5)$$

Zum Messen des dichroitischen Effekts wurde die in Abb. 4 skizzierte Apparatur verwendet*. Das von der Quecksilberlampe St41 kommende Licht wird im Monochromator spektral zerlegt, durchsetzt die Hochspannungszelle und gelangt durch eine rotierende $\lambda/2$ -Platte und den Analysator auf den Multiplier. Diese

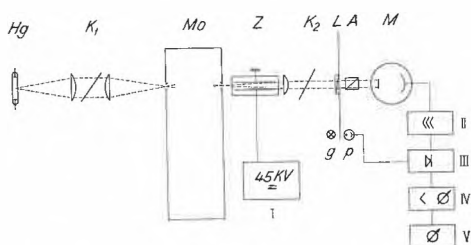


Abb. 4. Prinzip der Apparatur zur Messung des elektrischen Dichroismus

- Hg = Quecksilberbrenner St41
- K₁ = Kompensator (Quarzplatte) zum Abgleich der Apparatepolarisation
- Mo = Zeiß-Monochromator M4 Q
- Z = Hochspannungszelle
- K₂ = Meßkompensator

Die übrigen Buchstaben und Ziffern haben die gleiche Bedeutung wie in Abb. 1

* Eine etwas andere, im allgemeinen günstigere Meßanordnung ist in dem Vortrag von LABHART⁹ beschrieben. Mit dieser Apparatur läßt sich insbesondere eine Trennung der beiden Summanden in Gl. (4) für jede beliebige Wellenlänge erreichen. $\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_A$ ist gleich $-2 p_E$ in unserer Gl. (4). Für $\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_B$ nach LABHART folgt aus unserer Theorie

$$\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_B \equiv q_E = -2,3 \cdot D \frac{2,3}{3} \cdot \frac{(\mu_a \cos \beta - \mu_g) \mu_g}{hc \cdot kT} \frac{d \log \epsilon}{d\tilde{\nu}} \left(\frac{\epsilon_{DK} + 2}{3} \right)^2 \cdot E^2. \quad (6)$$

Daraus ist ersichtlich, daß die Meßanordnung B von LABHART⁹ besonders günstig ist, wenn Dipolmomente angeregter Moleküle gemessen werden sollen.

Polarisationsgradmeßeinrichtung arbeitet der bei der elektrischen Fluoreszenzpolarisation beschriebenen völlig analog. Der Kompensator 1 dient zum Abgleich der Apparatepolarisation vor Anlegen des Feldes. Mit dem Kompensator 2 wird der durch das Feld nach Gl. (4) hervorgerufene Polarisationsgrad kompensiert. Aus dem Abgleichwinkel läßt sich der Feldpolarisationsgrad berechnen. Wegen der höheren Lichtintensität im Vergleich zu den Fluoreszenzmessungen liegt die mit dieser Apparatur erreichbare Meßempfindlichkeit bei $p = 10^{-5}$.

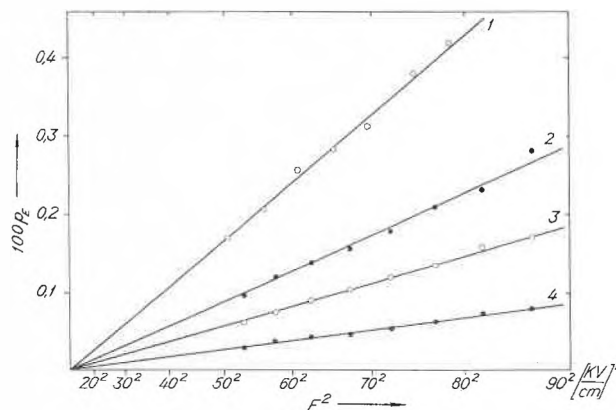


Abb. 5. Messungen des elektrischen Dichroismus an Dimethylamino-nitro-stilben in Benzol bei 20°C

- 1: $\lambda = 492 \text{ m}\mu$. Extinktion der Lösung $D = 1,92$
- 2: $\lambda = 436 \text{ m}\mu$. $D = 2,38$
- 3: $\lambda = 405 \text{ m}\mu$. $D = 2,30$
- 4: $\lambda = 365 \text{ m}\mu$. $D = 1,98$

Als Beispiel einer Messung ist in Abb. 5 der Feldeffekt für *p*-Dimethylamino-*p'*-nitro-stilben bei verschiedenen Wellenlängen in Abhängigkeit vom Quadrat der Feldstärke aufgezeichnet. Wie bei der elektrischen Fluoreszenzpolarisation ist auch hier die von der Theorie geforderte quadratische Feldstärkeabhängigkeit gut erfüllt.

Meßergebnisse, Vergleich der drei Methoden zur Dipolmomentbestimmung an angeregten Molekülen

In Tabelle 1 sind einige nach den beschriebenen Methoden erhaltene Ergebnisse zusammengestellt. Zusätzlich sind in die Tabelle noch die Daten von LIPPERT³ aufgenommen, die nach der eingangs erwähnten spektroskopischen Methode (Lösungsmittelabhängigkeit von Absorptions- und Fluoreszenzspektren) erhalten wurden. Ehe wir die Zahlenwerte diskutieren, muß gesagt werden, daß alle drei Methoden grundsätzlich verschiedene Dipolmomente messen: Aus den Dichroismusmessungen wird das Dipolmoment des angeregten Moleküls im Franck-Condon-Zustand erhalten, die elektrische Fluoreszenzpolarisation liefert das Dipolmoment des Gleichgewichtszustandes, beide in dem betreffenden unpolaren Lösungsmittel, in dem die Messungen durchgeführt wurden. Die spektroskopische Methode liefert einen Mittelwert des Dipolmoments in allen verwendeten (unpolaren und polaren) Lösungsmitteln.

Tabelle 1: Dipolmomente von innermolekular-polarisierten Farbstoffen *

Substanz	Lösungsmittel ^a	$\mu_a \cdot 10^{18}$			$\mu_g \cdot 10^{18} \text{ h}$
		Fluoreszenz-polarisation	Dichroismus	Spektren ³	
1. 4-Dimethylamino-4'-nitro-stilben	CCl ₄	21,9 ± 0,5	24 ± 1	} 32 ± 5	7,05 ± 0,05
	Benzol	21,9	23		7,15
	Dioxan	20,7	25		7,25
2. 4-Amino-4'-nitro-stilben	Benzol	21,0	? ^e	} ? ^f	6,5
	Dioxan	20,1	-		-
3. 4-Dimethylamino-4'-cyan-stilben	Benzol	≥ 12 ^b	17,5	} 29	6,95
	Dioxan	≥ 11,5 ^b	20,5		7,05
4. 2-Amino-7-nitro-fluoren	Benzol	20,3	22	} 25	5,65
	Dioxan	19,0	-		-
5. 4-Amino-4-nitro-diphenyl	Benzol	19,7	22,5	} 18	6,05
	Dioxan	20,5	-		-
6. 4-Amino-4'-cyan-diphenyl	Benzol	9,0	? ^e	} -	5,65
	Dioxan	12,1	-		-
7. <i>p</i> -Nitroso-dimethylanilin	Hexan	} ? ^d	12	} ? ^d	6,45
	Benzol		12		6,90
8. <i>p</i> -Nitro-dimethyl-anilin	Benzol	? ^d	14,5	? ^d	6,85
9. <i>p</i> -Cyan-dimethyl-anilin (<i>p</i> -Dimethylamino-benzo-nitril)	Dioxan	12,8	? ^e	23	6,55

? = mit der betreffenden Methode nicht meßbar. Der Grund ist jeweils als Fußnote angegeben.

- = noch nicht gemessen.

^a Gilt für μ_a nur bei den beiden elektro-optischen Methoden.

^b Wegen zu kleinem τ_F/τ_E ist nur ein unterer Grenzwert angebar.

^c τ_F/τ_E zu klein.

^d Fluoreszenzunfähig.

^e Zu starke Überlagerung zweier Absorptionsbanden.

^f Meßwerte streuen zu stark.

^g Photochemisch zu instabil.

^h Eigene, unveröffentlichte Messungen.

* Die Tabelle wurde zum Teil mit Meßwerten ergänzt, welche erst nach dem Symposium über Farbenchemie zur Verfügung standen.

Soweit man aus den wenigen bisher vorliegenden Daten schon allgemeine Schlüsse ziehen kann, ist das aus dem elektrischen Dichroismus erhaltene Dipolmoment etwas höher als das bei der Fluoreszenz-polarisation gemessene. Die spektroskopischen μ_a -Werte liegen zum Teil, selbst wenn man ihren größeren Fehler berücksichtigt, noch höher. Dies dürfte seine Ursache hauptsächlich darin haben, daß durch polare Lösungsmittel das Dipolmoment der angeregten Farbstoffmoleküle vergrößert wird. Der Faktor des inneren Feldes kann für die Differenzen zwischen den elektro-optischen und spektroskopischen μ_a -Werten nicht verantwortlich sein, da eine Auswertung der elektro-optischen Messungen nach ONSAGER die μ_a -Werte praktisch nicht verändert, wie dies auch bei Dipolmomentmessungen an verdünnten Lösungen im Grundzustand gefunden wird.

Natürlich setzt die Anwendung der spektroskopischen Methode Fluoreszenzfähigkeit in unpolaren und polaren Lösungsmitteln voraus. Die Methode der elektrischen

Fluoreszenz-polarisation verlangt eine nicht zu kleine Fluoreszenzquantenausbeute in unpolaren Lösungsmitteln, das Molekül darf nicht zu groß sein, damit die dielektrische Relaxationszeit kleiner als die Fluoreszenz-abklingzeit bleibt. Am vielseitigsten anwendbar ist die Methode des elektrischen Dichroismus: Sie kann an nicht fluoreszierenden Substanzen angewendet werden, Relaxationszeiten können (bei Messungen im Wechselfeld nach der Labhartschen Methode) bis zu 10^{-3} s betragen, außerdem sind auch die Dipolmomente höherer angeregter Singulettzustände mit dieser Methode meßbar, wenn nur die kurzwelligeren Absorptionsbanden des Farbstoffs genügend isoliert sind.

Aus der Tabelle geht ferner hervor, daß nur in einigen Fällen alle drei Methoden anwendbar sind.

Die in Tabelle 1 zusammengestellten μ_a -Werte von Substanzen, die alle als Prototyp eines Neutrocyanin-Farbstoffes gelten können (ohne natürlich im färberischen Sinn Farbstoffe zu sein), lassen bereits einige erste Gesetzmäßigkeiten erkennen (vgl. hierzu LIPPERT³): Das Dipolmoment im ersten angeregten Singulettzustand ist abhängig 1. vom Lösungsmittel, 2. von der geometrischen Länge des konjugierten Systems, 3. von der Art der Substituenten und 4. von der Beweglichkeit des Kerngerüsts.

1. Bei der Methode der elektrischen Fluoreszenz-polarisation wird μ_a in Hexan am größten erhalten; die Werte in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff liegen merklich niedriger, während die Dioxanwerte teils höher, teils tiefer als die Benzolwerte liegen. Von der Verwendung

von Dioxan als Lösungsmittel wird im allgemeinen schon bei normalen dielektrischen Messungen abgeraten, es ist wegen seiner starken Partialmomente kein geeignetes unpolares Lösungsmittel. Es wurde hier nur deswegen verwendet, weil sich Dimethylamino-benzonitril nur in diesem Lösungsmittel untersuchen läßt (in den anderen Lösungsmitteln erfolgt die Fluoreszenz aus einem angeregten Zustand anderer Symmetrie, der mit den hier zur Diskussion stehenden stark polaren angeregten Zuständen nicht vergleichbar ist.) Es hat jedoch den Anschein, als ob die zum Teil erheblich höheren μ_a -Werte in Dioxan bei den Diphenylderivaten auf eine Stabilisierung der stark polaren Grenzform durch die Solvatation in Dioxan zurückzuführen sind, denn bei Festlegung der beiden Phenylkerne durch eine CH_2 -Brücke in Fluoren verhält sich Dioxan «normal». Damit ist gleichzeitig ein Beispiel für den Einfluß der freien Drehbarkeit (Punkt 4) auf μ_a gegeben.

Man könnte versuchen, aus der Lösungsmittelabhängigkeit der μ_a -Werte auf den Gaswert zu extrapolieren, etwa nach dem Vorgang von SMYTH¹⁰,

$$\mu_{\text{Lösung}} =: \mu_{\text{Gas}} + \mu_{\text{Gas}} \cdot C(\epsilon_{\text{DK}} - 1)$$

Man erhält dann für Dimethylamino-nitro-stilben (wenn man den Dioxanwert aus den oben erwähnten Gründen unberücksichtigt läßt) $\mu_{\text{Gas}} = 28 \text{ D}$. Doch ist es fraglich, ob dieses Vorgehen sinnvoll ist. Es ist vor allem spekulativ, so lange man keine direkt gemessenen

μ_{Gas} -Werte als Kontrolle hat. Die theoretische Interpretation der Beziehung (7) sieht die Ursache der Lösungsmittelabhängigkeit der μ -Werte in der Abweichung der Molekelgestalt von der Kugelform, während besonders GÄUMANN¹¹ darauf hingewiesen hat, daß viel eher die Annäherung der Umgebung des Dipols als isotropes Medium für diese Lösungsmittelabhängigkeit verantwortlich sein wird. Im Franck-Condon-Zustand scheint dagegen der μ_a -Wert in Dioxan am höchsten zu liegen.

2. Je länger das konjugierte System zwischen den p - bzw. p' -ständigen Substituenten ist, desto größer ist μ_a . Dieser Einfluß wird bei den spektroskopischen μ_a -Werten besonders deutlich, weil offenbar hier die polare Lösungsmittel das Mesomeriegleichgewicht noch stark zugunsten der polaren Grenzform verschieben.

3. Substanzen mit einer Dimethylaminogruppe anstelle einer Aminogruppe haben durchweg höhere μ_a -Werte. Analog nimmt der μ_a -Wert beim Ersatz einer CN- durch eine NO_2 -Gruppe deutlich zu. Ein Zusammenhang mit der Elektronendonator- bzw. Elektronenakzeptorstärke der Substituenten ist hier eindeutig feststellbar.

Mit diesen mehr qualitativen Bemerkungen müssen wir uns vorerst begnügen. Die Hauptaufgabe bleibt zunächst, das experimentelle Material zu vermehren.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor BRIEGLER, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁰ W. P. CONNER, R. P. CLARK und C. P. SMYTH, *J. Amer. Chem. Soc.* 63 (1942) 1379.

¹¹ C. BÉGUIN und T. GÄUMANN, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 1971.

Über die Infrarotabsorptionsspektren von Polymethinfarbstoffen

Von M. PESTEMER

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

Zusammenfassung

Es wird aus dem Modell des eindimensionalen π -Elektronengases für Ketten konjugierter Doppelbindungen, im besonderen für solche mit Ladungsresonanz in Polymethinfarbstoffen abgeleitet, daß nur die Bindungen zwischen den äußersten beiden Atomen derselben Doppelbindungscharakter haben und daß die starken infrarotaktiven Valenzschwingungen im Doppelbindungsbereich zwischen 1480 und 1590 cm^{-1} diesen zugeordnet werden können.

Doppelbindungen bewirken im Schwingungsspektrum, wie wir es in der Infrarotabsorption oder im Raman-Effekt beobachten, höhere Frequenzen, welche Kraftkonstanten entsprechen, die tatsächlich etwa doppelt so groß sind als bei Einfachbindungen¹. Dadurch wird be-

wirkt, daß zwei durch Doppelbindungen verbundene Atome, wie z. B. $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$, wenn sie mit dem Rest des Moleküls durch Einfachbindungen verbunden sind, in ihrer Valenzschwingung nur wenig von diesem abhängig sind, sofern nicht durch besondere Induktions- oder Resonanzwirkung die Festigkeit der Doppelbindung beeinflusst wird. Man spricht von «inneren» Schwingungen der Doppelbindungsgruppe, die wohl konstitutiv, infolge der lockeren Koppelung, aber nicht durch die Masse vom Molekülrest her beeinflusst werden kann.

Die einfachste Einsicht in die ursächlichen Zusammenhänge erhält man auf Grund der Wellenmechanik, wenn man sich über die Valenzen der durch σ -Elektronen gebildeten Einfachbindungen, die jeweils den durch sie verbundenen Atomen zugehören, über den ganzen

¹ Vgl. K. W. F. KOHLRAUSCH, *Der Smekal-Raman-Effekt*, Verlag J. Springer, Berlin 1931, S. 143 ff.

Bereich der miteinander konjugierten Doppelbindungen deren π -Elektronen als eindimensionales Elektronengas überlagert vorstellt. Vor allem hat H. KUHN² diese Modellvorstellung zur Erklärung und Berechnung der Elektronenzustände von Molekülen mit konjugierten Doppelbindungen mit und ohne Ladungsresonanz, im besonderen auch für Polyene und Polymethinfarbstoffe, angewandt und eingehend diskutiert.

Eine Äthylengruppe z. B. wird von einer stehenden Welle der Eigenfunktion ihrer beiden π -Elektronen umschlossen, die man durch die halbe Periode einer Sinusschwingung (0 bis π) darstellen kann. Das Quadrat dieser Funktion gibt dann die Dichte der π -Elektronenwolke in Abhängigkeit vom Ort x über der Verbindungslinie der beiden C-Atome an. Diese Funktion $a \sin^2 bx$ ist für das Äthylen über den beiden positiv geladenen C-Atomrümpfen in Abb. 1 eingetragen. a und b sind dabei Faktoren, um den Flächeninhalt unter der Kurve auf die Gesamtladung der Elektronen bzw. die Periodenlänge auf die Länge der Summe der Atomdurchmesser zu reduzieren. Man sieht, wie die π -Elektronendichte zwischen den beiden Atomrümpfen ein Maximum bildet, zu dem hin diese infolge ihrer positiven Ladung zusammengezogen werden, weshalb auch der Atomabstand innerhalb der C=C-Doppelbindung mit 1,43 Å kleiner ist als der innerhalb einer C-C-Einfachbindung mit 1,54 Å. Der Gradient der π -Elektronendichte über dem Ort der Atomrümpfe ist ein Maß für die zusätzliche rücktreibende Kraft, die durch die π -Elektronenbindung auf die C-Atomrümpfe bei einer Elongation in der Bindungsrichtung ausgeübt wird, wie sie bei einer Valenzschwingung mit einer Amplitude von etwa $1/20$ des Atomabstandes zustande kommt.

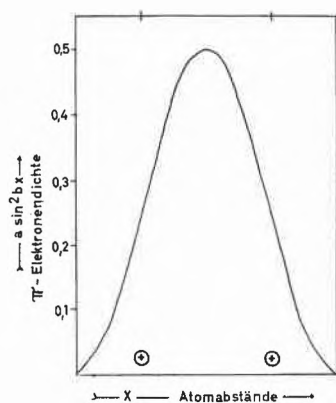


Abb. 1

Erweitern wir nun das Modell auf den einfachsten Fall von zwei konjugierten C=C-Doppelbindungen, etwa wie im Butadien $H_2C=CH-CH=CH_2$, so können nach dem Pauli-Prinzip nur zwei π -Elektronen die erste Eigenfunktion [(1) in Abb. 2] besetzen, die weiteren zwei π -Elektronen der zweiten Doppelbindung besetzen die

nächste Eigenfunktion (2) mit einem Knoten in der Mitte. Die gesamte π -Elektronendichteverteilung über dem System der konjugierten Doppelbindung ergibt sich

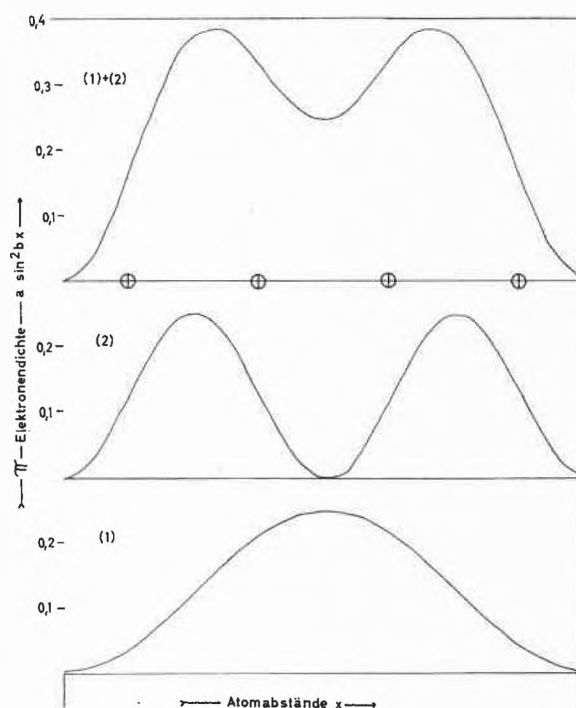


Abb. 2

dann aus der Summierung der beiden $a \sin^2 bx$ -Funktionen [Abb. 2, (1) + (2)]. Es zeigt sich, daß sich jeweils zwischen den beiden äußeren C-Atomen ein Maximum der π -Elektronendichte befindet. Die Gradienten über dem Ort der C-Atome sind aber geringer als über denen der Äthylengruppe in Abb. 1, die Bindungskräfte also kleiner. Als praktisches Beispiel zeigt Abb. 4/I die Frequenz einer C=N-Doppelbindung bei 1668 cm^{-1} . Die Frequenz dieser Bindung wird im konjugierten System C=C-C=N (Abb. 4/II) auf 1643 bzw. 1635 cm^{-1} erniedrigt. Da das N-Atom stärker elektrophil ist als das C-Atom, wird über der C=N-Bindung eine höhere Elektronendichte als über der C=C-Bindung induziert. Man wird daher (unter Vernachlässigung der geringen Kopplung zwischen den beiden Doppelbindungen) die höhere Frequenz der C=N-, die niedrigere der C=C-Bindung zurechnen dürfen.

Erweitern wir nun das Modell auf Mono-, Tri- und Pentamethinfarbstoffe mit fünf, sieben und neun Atomen innerhalb der Ladungsresonanzkette (vgl. Abb. 4) einschließlich der sie begrenzenden N-Atome, so sind für die von den Doppelbindungen und dem einsamen Elektronenpaar an einem der beiden N-Atome stammenden drei, fünf und sieben π -Elektronenpaare ebenso viele Eigenfunktionen analog Abb. 2 mit steigender Zahl von Knoten zu summieren, um die gesamte Elektronendichteverteilung über dem konjugierten System zu erhalten. Dies ist in Abb. 3 für Mono- ($n = 0$), Tri ($n = 1$)

² H. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 91, 34 (1951) 2371; *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 16 (1958) 169, 17 (1959) 404.

und Penta- ($n = 2$)-methinfarbstoffe durchgeführt, wobei der Übersicht wegen nur die linke Hälfte der Funktionen dargestellt wurde. Die rechte Hälfte ist symmetrisch dazu ergänzt zu denken.

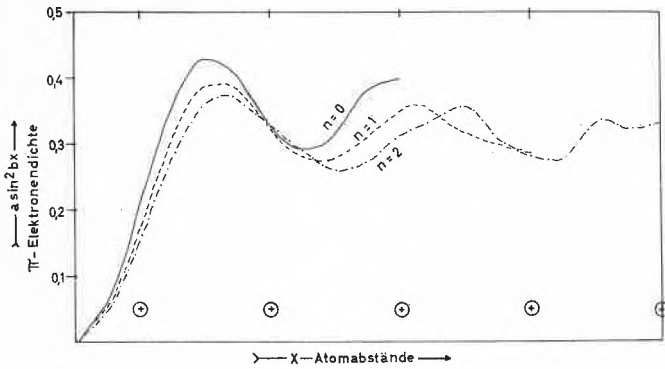
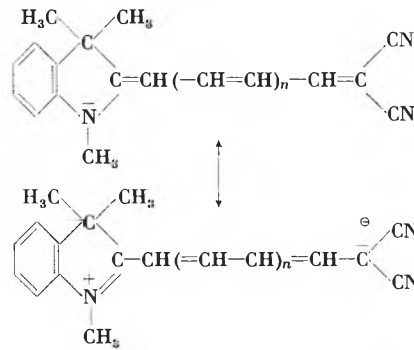


Abb. 3

Man sieht, daß nur zwischen den beiden äußersten Atomen der Ladungsresonanzkette die π -Elektronendichte ein starkes Maximum mit steilen Flanken bildet. Das bedeutet, soweit es die Valenzbindungen betrifft, daß in einer Polymethinkette nur die beiden äußersten Atome an beiden Enden Doppelbindungscharakter haben. Wir können also in Polymethinen mit endständigen N-Atomen von C=N-Doppelbindungen sprechen, die durch die Ladungsresonanz gelockert sind. Das Modell liefert sofort die Aussage, daß in symmetrischen Polymethinfarbstoffen, deren beide Enden gleich gebaut sind, nur eine solche C=N-Valenzschwingung auftreten kann, während bei hinreichendem Unterschied der Elektro-

nendichten an beiden Enden zwei verschiedene C=N-Valenzschwingungen zu erwarten sind. Tatsächlich zeigen die in Abbildungen 4 und 5 schematisch wiedergegebenen Ausschnitte aus den Infrarotspektren der Polymethinfarbstoffe, daß bei den symmetrischen Typen III, IV, VI und XV im Doppelbindungsgebiet zwischen 1480 und 1590 cm^{-1} nur je eine starke Frequenz auftritt. Interessanterweise verhalten sich die Merocyanine V mit einer Dicyanomethingruppe an einem, mit einem Trimethylindoleninrest am anderen Ende ebenso, und zwar überraschend ähnlich wie die Bis-trimethylindoleninomethine IV (Astraphloxin und seine Vinylogen). Im Grundzustand dürfte daher die Elektronendichteverteilung in den mesomeren Systemen



ähnlich sein wie bei IV, d. h. daß die Gruppe $\text{C}(\text{CN})_2$ sich ähnlich verhält wie das N-Atom im Trimethylindoleninrest.

Die unsymmetrischen Polymethinfarbstoffe VII bis XII (Abb. 5), bei denen ein Phenylindol- mit einem

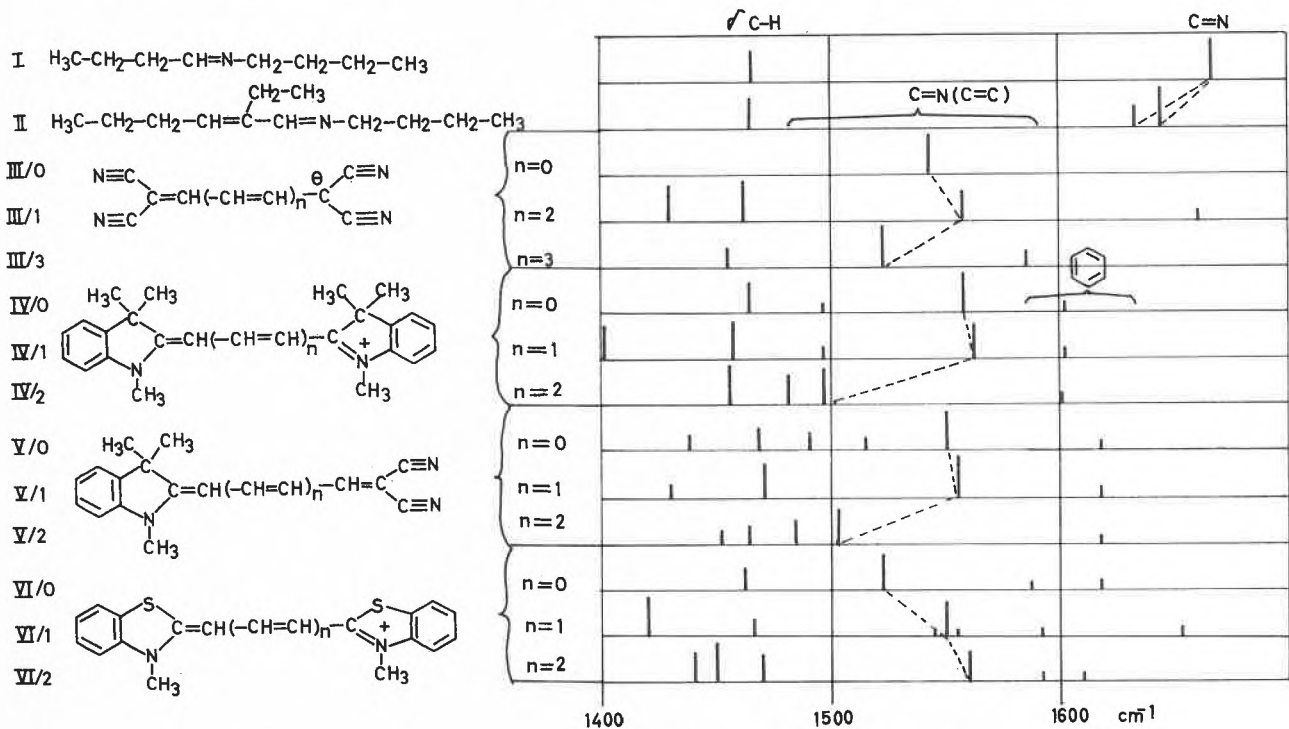


Abb. 4

Trimethylindolenylrest gekoppelt ist, zeigen dagegen deutlich zwei starke Banden im Doppelbindungsbereich. Eine davon hat eine bemerkenswerte Lagenkonstanz zwischen 1540 und 1547 cm^{-1} . Man wird sie daher der allen diesen Farbstoffen gemeinsamen -C=N- Bindung im Trimethylindolenylrest zuordnen. Sie weicht nur bei IX von dieser Lage ab, wo der Trimethylindolenylrest durch einen Benzkerne substituiert ist. Die Lage dieser Bande in den Phenyl-indol-derivaten VII bis XIII stimmt nicht genau mit der Lage der C=N- Bande

im symmetrischen Bis-trimethyl-indolenylderivat IV/1 (Astraphloxin) überein. Es macht sich also die Unsymmetrie der Ladungsverteilung an beiden Enden der konjugierten Kette bemerkbar.

Bei den Verbindungen VIII, IX und X mit einem nichtsubstituierten Phenyl-indolyl-rest ist die zweite Bande zwischen 1575 und 1580 cm^{-1} ebenfalls lagenkonstant und demgemäß deren C=N- Bindung (in der mesomeren Form mit der $+$ -Ladung am Phenylindolstickstoff) zuzuschreiben. Ihre Lage ändert sich, sobald am Indol-

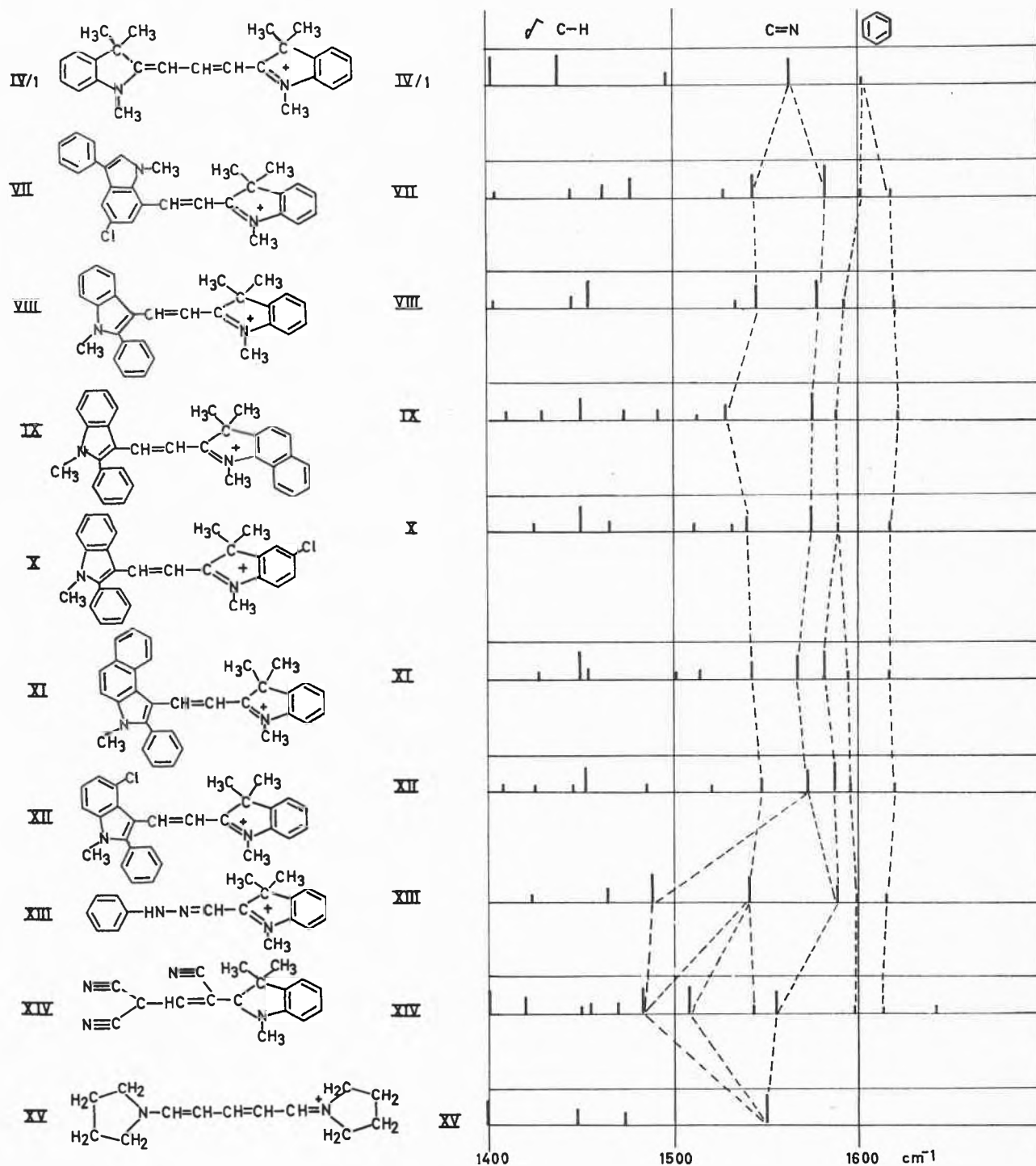


Abb. 5

rest substituiert wird (z. B. der Benzring in XI und das Cl in 4-Stellung bei XII). Es tritt dann bei 1580 bis 1590 cm^{-1} noch eine dritte starke Bande auf, die wahrscheinlich einer durch Substitution verstärkten Benzolbande zuzuordnen ist.

Man würde das Modell des eindimensionalen Elektronengases, das nur eine allererste Näherung darstellen kann, überfordern, wenn man daraus die Abhängigkeit der Doppelbindungsfrequenzen von der Länge der Polymethinkette oder von der Substitution an den Enden derselben ableiten wollte. Dazu bedarf es einer erheblichen Verfeinerung, ähnlich wie dies von H. KUHN und Mitarbeitern bereits für die Erklärung der Elektronenanregungsspektren durchgeführt wurde. Deshalb sind auch die Zuordnungen, wie sie in Abb. 5 durch die gestrichelten Verbindungslinien angedeutet sind, nur als vorläufige zu bewerten. Hingewiesen sei nur auf das abweichende Verhalten von XIII, wo an einem Kettenende auch das zweite Atom ein N-Atom ist und eine starke Bande bei recht niedriger Wellenzahl (1488 cm^{-1}) auftritt, und auf das Erscheinen von vier Frequenzen im Doppelbindungsgebiet beim Merocyanin XIV, wo das

mittlere C-Atom der Polymethinkette durch eine CN-Gruppe negativ induziert wird, dort also eine höhere Elektronendichte zu erwarten ist.

Schließlich sei vermerkt, daß die Aufspaltung der starken Frequenzen im Doppelbindungsgebiet als Nachweis für die Unsymmetrie bzw. Verzweigung von Cyaninfarbstoffen ein nützliches analytisches Merkmal zum Nachweis derselben darstellt.

Experimentelles

Die Infrarotspektren wurden an KBr-Preßlingen (0,5 mg der Substanz auf 300 mg KBr) mit einem Perkin-Elmer-Doppelstrahlspektrographen M 21, ausgerüstet mit einem Calciumfluoridprisma, aufgenommen.

Die Cyanomethine III sind uns in freundlicher Weise von Herrn Professor STRELL (Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München) zur Verfügung gestellt worden. Für eine Reihe weiterer Substanzen danke ich Herrn Prof. Dr. M. COENEN, Technische Hochschule Dresden, Herrn Dr. R. RAUE, Farbenabteilung III der Farbenfabriken Bayer AG, und Herrn Dr. O. RIESTER, Agfa, Leverkusen. Mein Dank gebührt weiterhin Fräulein Dr. D. LAUERER für ihre Mitarbeit und vor allem der Direktion der Farbenfabriken Bayer AG, insbesondere Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Dr. e. h. Dr. h. c. OTTO BAYER für die Förderung dieser Arbeiten.

Über benzologe Tropylium-Kationen: ein Beitrag zur Kenntnis der Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe aromatischer Systeme

Von E. HEILBRONNER

Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

Da der Inhalt des Vortrages, was den experimentellen Teil betrifft, bereits Gegenstand zweier Abhandlungen war¹ und eine Veröffentlichung des quantentheoretischen Störungsverfahrens, welches der Diskussion zugrunde liegt, an anderer Stelle geplant ist², wird hier – von einem mehr qualitativen Standpunkt aus – nur eine kurze Zusammenfassung gegeben.

Abgesehen vom Beitrag zur Kenntnis einer besonderen Klasse aromatischer Systeme – nämlich derjenigen der benzologen Tropylium-Kationen³ –, soll an diesem praktischen Beispiel gezeigt werden, welcher Art die Wechselbeziehungen zwischen der experimentellen und jenem Zweig der theoretischen Chemie sein können, der versucht, die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Molekeln auf quantenmechanischer Grundlage zu errechnen. Von der Möglichkeit einer solchen einigermaßen befriedigenden *a priori*-Berechnung noch weit entfernt, ist man in Anbetracht der Komplexität sich stellender mathematischer und numerischer Probleme gezwungen, zu drastisch vereinfachten Modellvorstellungen Zuflucht zu nehmen. Die in solchen Modellen enthaltenen Vereinfachungen und Annahmen, welche die Berechnung der interessierenden Daten mit einem erträglichen numerischen Aufwand erlauben, bringen es mit sich, daß die so erhaltenen Modelle nicht mehr parameterfrei sind. Die Eichung der not-

wendigen Zahl von Parametern kann nur anhand eines adäquaten, experimentellen Materials geschehen, das sich mit Vorteil auf Messungen an einer Reihe von Modellverbindungen stützt, in der ein bestimmtes Strukturcharakteristikum systematisch abgewandelt wird.

Es ergibt sich zunächst, ausgehend von einer durch die Theorie geforderten Problemstellung, die Notwendigkeit, eine Serie genau spezifizierter Verbindungen darzustellen und ihre für die Theorie relevanten physiko-chemischen Daten zu messen. Die Diskussion der erhaltenen Daten im Rahmen der gewählten theoretischen Modellvorstellung liefert dann, neben der für das spezielle Problem interessierenden Rationalisierung der beobachteten Resultate, zwei für die Theorie wesentliche Ergebnisse: 1. eine Eichung der verwendeten semiquantitativen Theorie, d. h. eine numerische Präzisierung der zunächst freien Parameter, und 2. vor allem Hinweise auf notwendige Erweiterungen oder Verfeinerungen des gewählten Modells, um es den beobachteten Resultaten anzupassen oder es zu verallgemeinern.

Somit bedingt der Verzicht auf eine, im quantitativen Sinne *a priori*-Berechnung chemischer und physikalischer Eigenschaften eine verstärkte Anleihe am Experiment.

Darüber können selbst die nicht zu leugnenden, wenn auch zum Teil in ihrem Zustandekommen noch nicht vollständig verstandenen Erfolge scheinbar parameterfreier⁴ oder nur einparametrig⁵ Modelle nicht hinwegtäuschen.

¹ G. NAVILLE, HANSRUEDI STRAUSS und E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 1221, 1243.

² Zusammen mit H. C. LONGUET-HIGGINS und J. N. MURRELL.

³ Vgl. W. H. SCHAEFFI, R. W. SCHMID, E. HEILBRONNER und A. ESCHENMOSER, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 1874 und nachfolgende Arbeiten dieser Reihe.

⁴ Vgl. Vortrag von H. KUHN.

⁵ Vgl. Vortrag von B. PULLMAN.

I. Problemstellung

Es wird versucht, einen Beitrag zur Kenntnis der Zusammenhänge zwischen Struktur und Absorptionsspektrum einer bestimmten Klasse aromatischer Systeme zu liefern.

Zu betrachten seien jene, nicht notwendigerweise planaren π -Elektronensysteme C_aH_b , bei denen sämtliche a, sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome an der Peripherie des Systems liegen und von z Elektronen besetzt sind. Das heißt, daß sich diese Systeme (Beispiele: Abb. 1, links) formell durch eine intramolekulare Dehydrierung aus einem a -gliedrigen Ring von sp^2 -Kohlenstoff-AO's ableiten lassen (Gegenbeispiele: Abb. 1, rechts). Unter ihnen wählen wir schließlich jene aus, bei denen z der Hückelschen Regel⁶ genügt: $z = 2 + 4r$ ($r = \text{ganze Zahl}$).

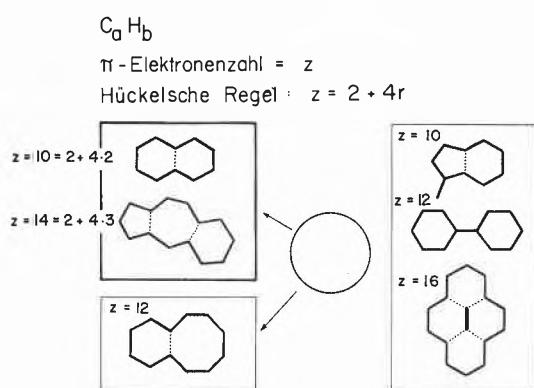


Abb. 1

Beschränkt man sich auf neutrale, einfach positiv geladene und einfach negativ geladene Systeme, so müssen z und a den in Abb. 2 angegebenen Beziehungen genügen und demzufolge a für neutrale Teilchen eine ge-

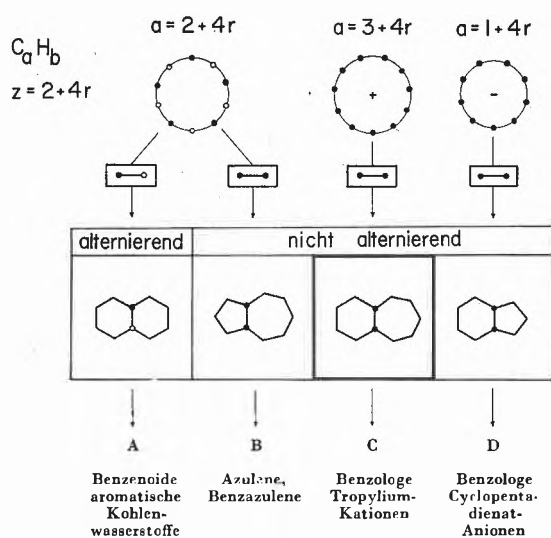


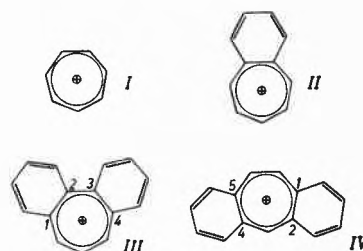
Abb. 2

rade, für die geladenen aber eine ungerade Zahl sein. Ist a geradzahlig, so lassen sich die AO's des unüberbrückten Ringes derart in zwei Sätze teilen, daß die AO's eines jeden Satzes untereinander keine Bindungen aufweisen. Ein so geartetes System wird alternierend⁷ genannt. Überbrückt man nun den Perimetering durch zusätzliche Bindungen, so ergeben sich, je nach der Zugehörigkeit der beiden verknüpften AO's zu verschiedenen oder zu gleichen Sätzen, alternierende oder nicht alternierende π -Elektronensysteme⁷ (Abb. 2: Beispiel Naphthalin, Azulen). Ist a ungerade, so sind notwendigerweise alle aus den entsprechenden Perimeteringen ableitbaren Systeme nicht alternierend (Abb. 2: Beispiel Benzotropylium-Kation, Benzocyclopentadienat-Anion).

Auf diese Weise lassen sich formell die in Abb. 2 vereinigten Reihen untereinander verwandter Systeme ableiten⁸, von denen bis jetzt nur A, B und D untersucht worden sind. Es schien deshalb von Interesse, die lückenlose Serie der sieben niedrigsten Vertreter der benzologischen Tropylium-Kationen (Reihe C) darzustellen und ihre Eigenschaften mit jenen der anderen Reihen zu vergleichen.

II. Darstellung der Verbindungen

Das Tropylium-Kation (I), das Grundsystem der Reihe, wurde in einer klassischen Arbeit von W. v. E. DOERING und L. H. KNOX⁹ beschrieben, das 1,2,4,5-Dibenzotropylium-Kation von G. BERTI¹⁰ und das Tribenzotropylium-Kation von M. STILES und A. J. LIBBEY¹¹. Die übrigen Kationen [Benzotropylium-Kation (II)¹², 1,2,3,4-Dibenzotropylium-Kation (III)¹³, (1',2'-Naphtho)-tropylium-Kation (V)¹⁴ und (2',3'-Naphtho)-tropylium-Kation (VI)¹⁵] wurden entsprechend den nachstehend skizzierten Methoden dargestellt.



⁷ C. A. COULSON und G. S. RUSHBROOKE, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 36 (1940) 193.

⁸ M. J. S. DEWAR und R. PETTIT, *J. Chem. Soc.* 1954, 1617.

⁹ W. v. E. DOERING und L. H. KNOX, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 3203. Vgl. auch M. J. S. DEWAR und R. PETTIT, *J. Chem. Soc.* 1956, 2021, 2026.

¹⁰ G. BERTI, *Gazz. Chim. Ital.* 87 (1957) 293; *J. Org. Chem.* 22 (1957) 230.

¹¹ M. STILES und A. J. LIBBEY, *J. Org. Chem.* 22 (1957) 1243.

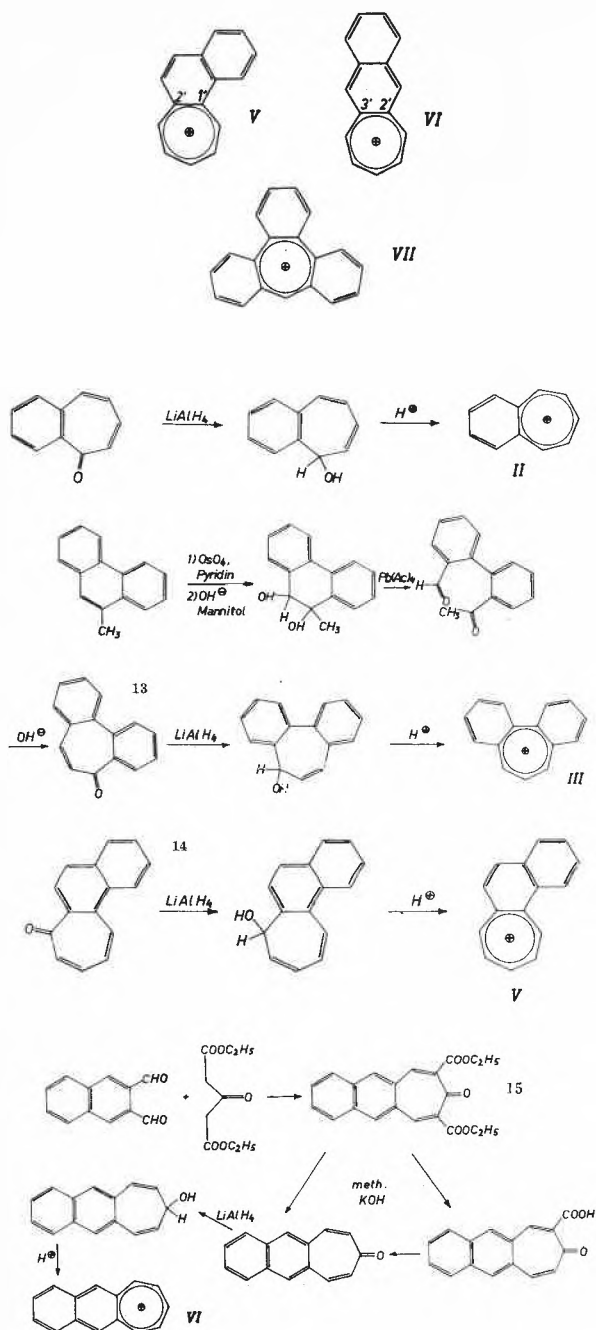
¹² H. H. RENNARD, E. HEILBRONNER und A. ESCHENMOSER, *Chem. & Ind.* 1955, 415. H. H. RENNARD, G. DI MODICA, W. SIMON, E. HEILBRONNER und A. ESCHENMOSER, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 957.

¹³ J. W. COOK, J. JACK und J. D. LOUDON, *J. Chem. Soc.* 1951, 1397.

¹⁴ S. A. JULIA, Y. BONNET und W. H. SCHAEPI, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 243 (1956) 1121.

¹⁵ H. RIED und H. J. SCHWENECKE, *Chem. Ber.* 91 (1958) 566.

⁶ E. HÜCKEL, *Grundzüge der Theorie aromatischer und ungesättigter Verbindungen*, Berlin 1938.



III. Absorptionsspektren

Von den verschiedenen physiko-chemischen Eigenschaften der benzoligen Tropylium-Kationen seien hier nur die Absorptionsspektren angegeben (Abb. 3). Sämtliche Spektren wurden anhand stark saurer Lösungen (60prozentiger oder konzentrierter Schwefelsäure) aufgenommen, in denen z. B. das Tropylium-Kation I farblos vorliegt, während das Benzotropylium-Kation II eine orange, das (2',3'-Naphtho)-tropylium-Kation VI eine tiefblaue Farbe aufweist.

Im nächsten Abschnitt sollen von den verschiedenen sich stellenden Fragen nur die folgenden drei Erwähnung finden:

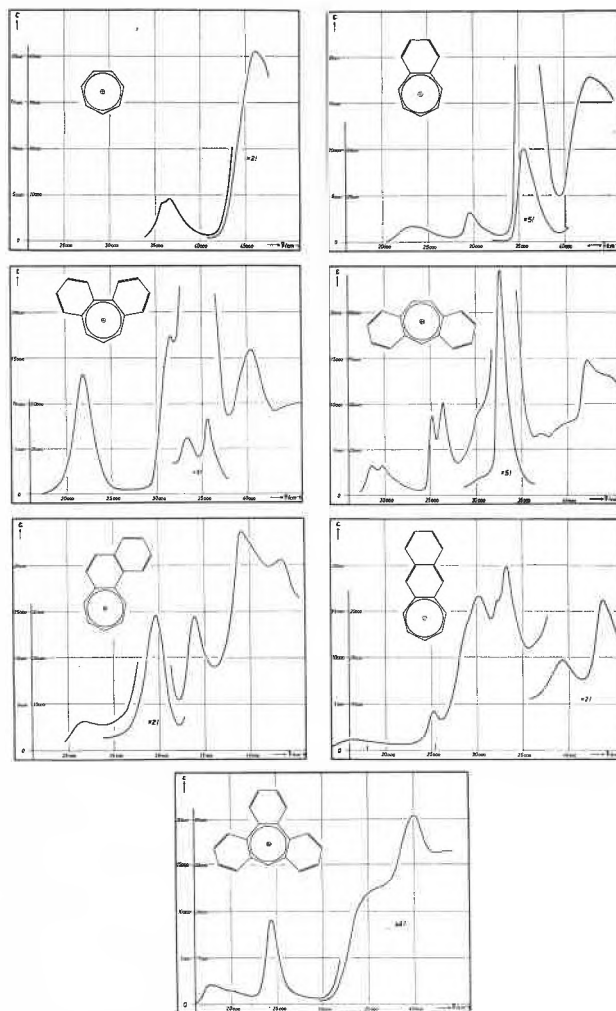


Abb. 3

1. Wie vergleicht sich das Spektrum des Benzols mit jenem des Tropylium-Kations?
2. Wie vergleichen sich die Spektren des Benzotropylium-Kations mit jenem des Naphthalins und des Azulens?
3. Warum absorbieren die Kationen II und VI so viel langwelliger als die entsprechenden Kohlenwasserstoffe gleicher Elektronenzahl, d. h. Naphthalin und Anthracen?

IV. Deutung der Resultate

Zunächst sei erwähnt, daß bereits ein einparametrisches Modell, die Hückelsche Approximation der MO-Theorie^{5, 6}, die Lage der langstwelligen Bande der Kationen I bis VII gut wiedergibt (Abb. 4). Es erlaubt aber nicht die beobachteten Daten entsprechend der in der Problemstellung angetönten Systematisierung miteinander zu vergleichen.

Dazu geht man zunächst mit Vorteil unter Vernachlässigung der Elektronenwechselwirkung von den Hückel-MO's des α -gliedrigen Perimetertringes aus, deren Eigenwerte ϵ_j entlang einer Energieskala so gestaffelt sind, wie es in Abb. 5 angegeben wurde. Mit Ausnahme des tiefsten Eigenwertes ϵ_0 sind alle anderen ϵ_j entartet,

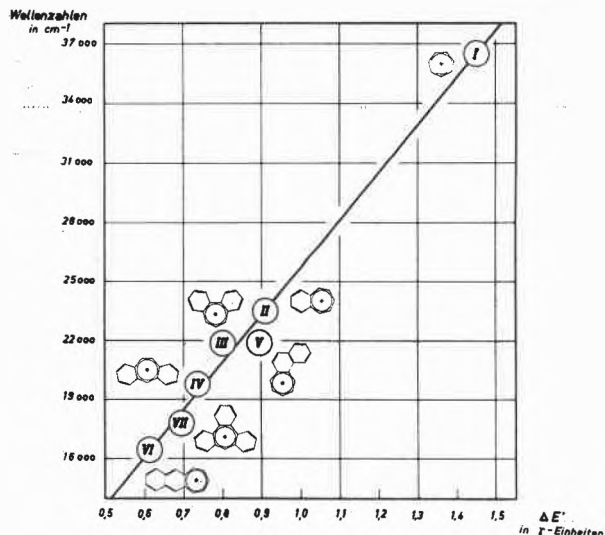
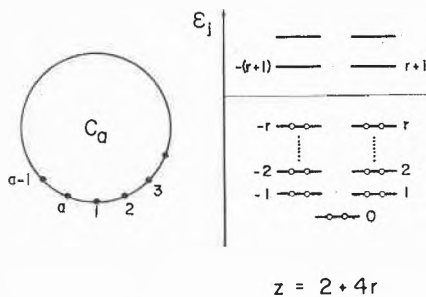


Abb. 4

so daß stets $2 + 4r$ Elektronen zu einem System mit abgeschlossener Schale führen (Hückelsche Regel). Die Gesamtenergie E_G des Systems setzt sich dann additiv aus den ϵ_j -Werten der besetzten Niveaux zusammen.



$$E_G = 2\epsilon_0 + 4\epsilon_1 + \dots + 4\epsilon_r$$

Abb. 5

In Abb. 6 sind jene vier niedrigsten, elektronisch angeregten Zustände charakterisiert, die sich dem Modell entsprechend durch Zufuhr der Anregungsenergie $E = E(\chi_i^j) - E_G$ erzeugen lassen. Diesem Bild entspräche (abgesehen von hier nicht zu diskutierenden Übergangsverboten) eine einzelne Absorptionsbande, die z. B. für Benzol ($a = 6$) oder für das Tropylium-Kation I ($a = 7$) in der Gegend von 40000 cm^{-1} zu liegen käme. Wie Abb. 7 zeigt, weisen aber beide Verbindungen in dieser Gegend mehrere Banden auf. Dieses Versagen des Modells rührt von der Vernachlässigung der Elektronenwechselwirkung her, welche sich nachträglich in das Modell einführen läßt¹⁶.

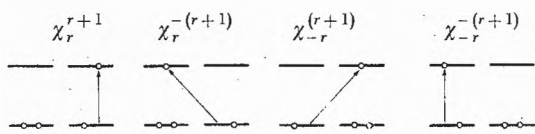


Abb. 6

¹⁶ Vgl. z. B.: R. PARISER und R. G. PARR, *J. Chem. Physics* 21 (1953) 767.

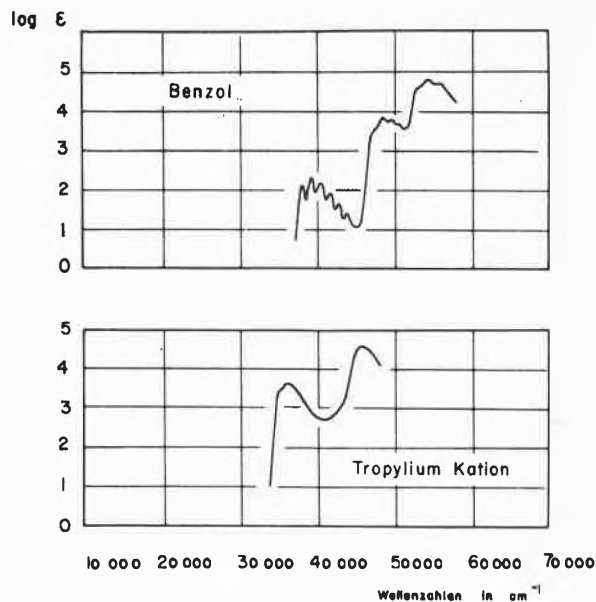


Abb. 7

Wie Abb. 8 zeigt, korrigiert diese Wechselwirkung das theoretische Resultat in dem Sinne, daß das ursprünglich vierfach entartete Niveau der angeregten Zustände des Hückelschen Modells in Übereinstimmung mit dem

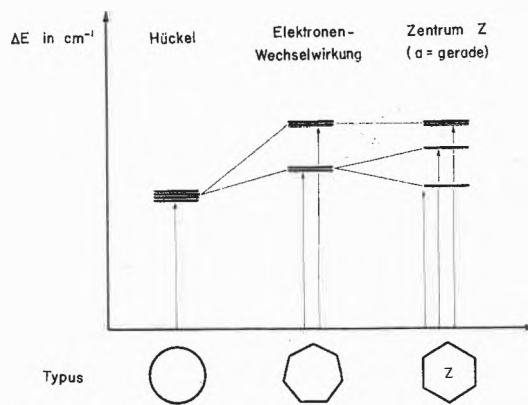


Abb. 8

Experiment für das Tropylium-Kation I (a ungerade) in zwei doppelt entartete Niveaux und für Benzol (a gerade) wegen des Vorliegens eines Symmetriezen-

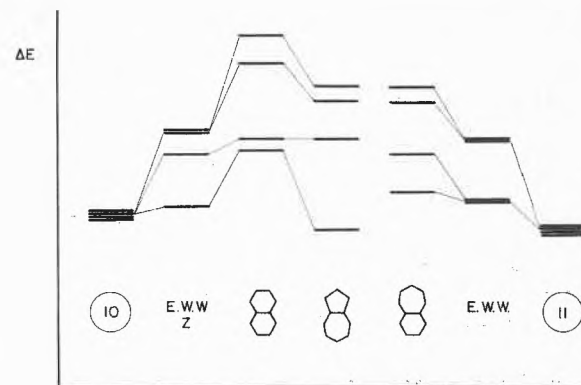


Abb. 9

trums Z in zwei einfache und ein entartetes Niveau aufgespalten werden¹⁷.

Analoges gilt für die überbrückten Systeme (Abb. 9), wo die zunächst ohne Elektronenwechselwirkung gerechneten Perimetermodelle für diese korrigiert werden,

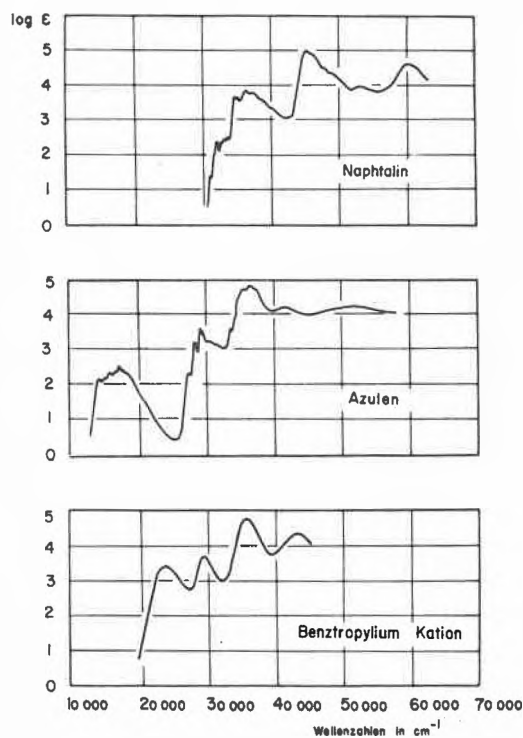


Abb. 10

¹⁷ J. N. MURRELL und H. C. LONGUET-HIGGINS, *J. Chem. Physics* 23 (1955) 2347.

worauf Einflüsse, die von den Ring überbrückenden Bindungen herrühren, auf dem Weg über eine Störungsrechnung berücksichtigt werden. Wie ein Vergleich der Abbildungen 9 und 10 zeigt, reproduzieren die Resultate der Berechnungen – das gewählte Modell stützend – die beobachteten Daten in befriedigender Weise.

Schließlich erlaubt dieses Modell die in Abb. 11 skizzierte relative Zuordnung derjenigen Banden, die in der Acenreihe und der Reihe der linearen benzologen Tropylium-Kationen beobachtet werden können. Dieser

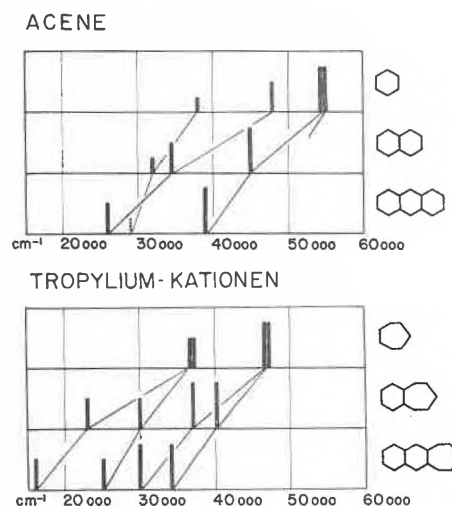


Abb. 11

Zusammenhang liefert dann auch eine Erklärung für die vergleichsweise langwellige Lage der ersten Bande der Tropylium-Kationen. Darauf soll aber in anderem Zusammenhang näher eingegangen werden².

Zur Bestimmung relativer Farbstoffstärken auf farbmatischem Wege

Von U. GUGERLI

SANDOZ AG, Physikalisch-chemisches Laboratorium des Farbendepartements

Einleitung

Die Beziehungen zwischen der Konstitution organischer Verbindungen und ihrem Absorptionsspektrum in Lösung im ultravioletten und sichtbaren Gebiet sind heute einigermaßen übersehbar. Das Lösungsspektrum ist eine absolute, präzise reproduzierbare und substanzspezifische optische Eigenschaft, und als solche ist es bei Forschungs- und Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der technischen Farbstoffe zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel geworden. Für die Praxis der farbstoffverbrauchenden Industrie besitzt das Lösungsspektrum dagegen eine nur mittelbare Bedeutung. Für die Applikation der Farbstoffe interessieren in erster Linie die *Oberflächenfarben*, die sich mit ihrer Hilfe erzielen lassen.

Der Begriff der Farbe ist physiologischer Natur. Für die wissenschaftliche Disziplin, welche auf einer absoluten und quantitativen Fassung des in diesem physiologischen Sinne verstandenen Begriffes der Farbe aufbaut, hat man sich im deutschen Sprachgebiet auf den Terminus *Farbmetrik* geeinigt, und es ist das Ziel dieser Arbeit, an einem Beispiel zu zeigen, welcher Art die Probleme sind, die sich auf dem Gebiet der Farbmetrik stellen.

Problemstellung

Als Beispiel eines Problems, das in der koloristischen Praxis eine eminente Bedeutung besitzt, und das mit den objektiven und quantitativen Mitteln der Farbmetrik angegangen werden kann, soll im folgenden das

Problem der *Bestimmung relativer Farbstoffstärken* aufgegriffen werden. Es handelt sich dabei um folgende Aufgabe: Gegeben seien zwei Farbstoffe A und B, deren Lösungsspektren nicht oder doch nicht genau übereinstimmen und die infolgedessen Färbungen liefern, die in der Nuance mehr oder weniger stark abweichen. Gesucht sei die relative Stärke oder Ausgiebigkeit des Farbstoffs B in bezug auf den Farbstoff A. Diese relative Farbstoffstärke wird unten noch genauer definiert werden. Sie wird meist in Prozenten angegeben. Ist der Farbstoff B beim Färben doppelt so ausgiebig wie der Farbstoff A, dann besitzt er eine relative Farbstoffstärke von 200%.

Die Bestimmung relativer Farbstoffstärken ist eine Aufgabe, die sich in einem farbstoff erzeugenden Betrieb und in der Färbereipraxis täglich zu Dutzenden von Malen stellt, und die Genauigkeit und Zuverlässigkeit ihrer Lösung hat Geldeswert. Wir haben nun einen routinemäßig gangbaren Weg zur Lösung dieser Aufgabe mit den Mitteln der Farbmeterik gesucht, wobei neben der relativen Farbstoffstärke auch die Größe und die Art der Nuancenabweichungen interessiert sind.

Bevor auf eine quantitative Diskussion dieses Problems eingetreten werden kann, muß zunächst ganz kurz von farbmeterischen Koordinatensystemen die Rede sein.

Farbmeterische Koordinatensysteme

Es zeigt sich, daß das Verhalten des menschlichen Auges beim Farbsehen dadurch beschrieben werden kann, daß man ihm drei Empfänger mit verschiedenen spektralen Empfindlichkeitsfunktionen $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ und $\bar{z}(\lambda)$ zuschreibt (Abb. 1). Diese beruhen auf einem umfangreichen Beobachtungsmaterial. Sie definieren einen *Normalbeobachter*.

Die Erregung der drei Empfänger bei der Wahrnehmung einer Körperfarbe wird durch ein Zahlentripel X , Y , Z beschrieben. Diese drei sogenannten *Normfarbwerte* oder *Normvalenzen* sind durch drei Integrale definiert:

$$X = \int_{400}^{700} \bar{x}(\lambda) R(\lambda) E(\lambda) d\lambda, \quad (1)$$

$$Y = \int_{400}^{700} \bar{y}(\lambda) R(\lambda) E(\lambda) d\lambda, \quad (1')$$

$$Z = \int_{400}^{700} \bar{z}(\lambda) R(\lambda) E(\lambda) d\lambda, \quad (1'')$$

in denen die normierte spektrale Energieverteilung der Lichtquelle $E(\lambda)$, die Remissionsfunktion $R(\lambda)$ der gefärbten Oberfläche und der durch die Normspektralwertfunktionen $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ und $\bar{z}(\lambda)$ definierte Normalbeobachter enthalten sind.

Die Normfarbwerte können aus der gemessenen Remissionsfunktion berechnet werden, wobei man häufig Analogie- oder Digitalrechnergeräte einsetzt. Abb. 2 zeigt das registrierende HARDY-General-Electric-Spektralphotometer. Mit diesem Gerät können Remissions-

spektren aufgenommen und mit einem eingebauten Analogierechnergerät simultan integriert werden.

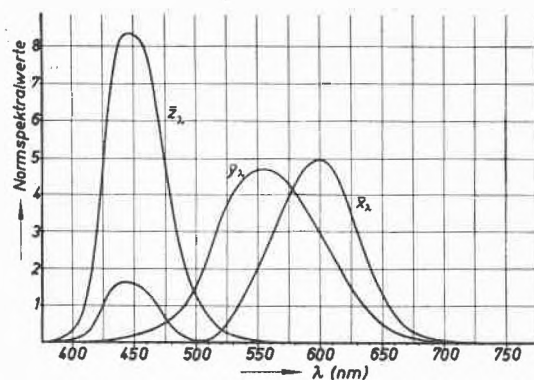


Abb. 1. Normspektralwertkurven für das energiegleiche Spektrum

Das Zahlentripel X , Y , Z charakterisiert eine Körperfarbe objektiv und umkehrbar eindeutig, und jeder Körperfarbe läßt sich ein und nur ein Raumpunkt zuordnen. Bildet man die gesamte dreidimensionale Mannigfaltigkeit aller Körperfarben auf einen Raumbereich



Abb. 2. General-Electric-Spektralphotometer mit Analogie-Integrator

ab, dann nennt man die Menge dieser Bildpunkte einen *Farbkörper*. Die Normvalenzen X , Y und Z definieren den Normvalenz-Farbkörper (Abb. 3). Die Koordinate Y mißt die Helligkeit und wird *Hellbezugswert* genannt.

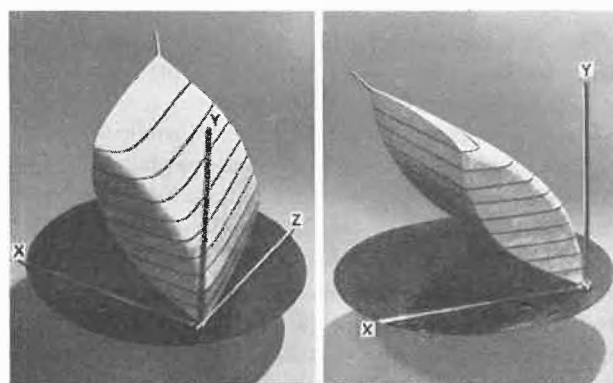


Abb. 3. Normvalenz-Farbkörper

Wie aus der Definition der Normfarbwerte hervorgeht, ist der höchste Punkt des Farbkörpers der Ort des Idealweiß. Im Ursprung des Koordinatensystems liegt der ideale Schwarzpunkt, und auf der in Abb. 3 ange deuteten Achse sind die unbunten Farben abgebildet, für welche alle drei Normfarbwerte gleich sind. Im übrigen ist der Normvalenz-Farbkörper, im koloristischen Sinne, leider denkbar unanschaulich. Seine entscheidende Schwäche liegt aber nicht darin, sondern anderswo.

Wohl liefert das Normvalenzsystem nämlich eine umkehrbar eindeutige Zuordnung von Farbempfindungen und Raumpunkten, doch sind die Beziehungen zwischen den Bildpunkten empfindungsmäßig verzerrt. Das ist solange nicht schlimm, als man die Farbmatrik allein im Sinne einer quantitativen Farbsprache anwendet. Treten aber Toleranzprobleme hinzu, dann müssen auch die Beziehungen zwischen den Bildpunkten empfindungsmäßig richtig sein. Ein Koordinatensystem, das diese Bedingung erfüllt, heißt *empfindungsmetrisch*.

Ein streng empfindungsmetrisches System existiert zurzeit noch nicht, doch liegt eine ganze Anzahl von voll- oder halbempirischen Näherungen vor, von denen allerdings keine den Ansprüchen der Praxis voll gerecht wird. Drei davon sollen im folgenden kurz erwähnt werden.

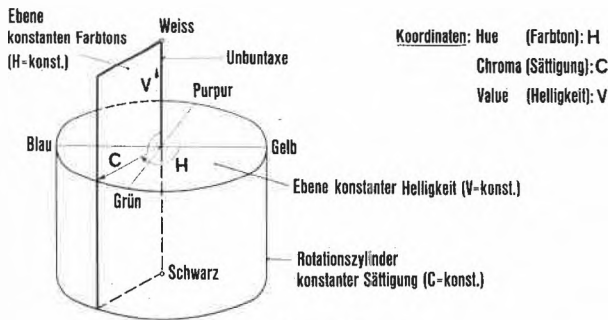


Abb. 4. Munsell-System

Im *Munsell-System* (Abb. 4) werden die Körperfarben durch das Koordinatentripel *Hue* (*H*), *Chroma* (*C*) und *Value* (*V*) beschrieben. Diese drei Koordinaten sind Funktionen der drei Normfarbwerte. Das Munsell-System ist im wesentlichen ein Zylinderkoordinatensystem mit koordinatenweise empfindungsmäßig verschiedenen Maßstäben. Die Koordinaten sind, im koloristischen Sinne, anschaulich. Die unbunten Farben von Weiß bis Schwarz werden in eine Gerade – die Unbuntachse – abgebildet. Farben gleicher Helligkeit besitzen gleiche Values und werden in Ebenen abgebildet, die senkrecht auf der Unbuntachse stehen. Farben gleichen Farbtönen werden in eine Ebene abgebildet, in der die Unbuntachse liegt, und Farben gleicher Sättigung werden in eine Rotationszylinderfläche abgebildet, deren Achse mit der Unbuntachse zusammenfällt. Ausgesprochen bunte Farben besitzen ein hohes Chroma und werden in großer Entfernung von der Unbuntachse

abgebildet. Trübe Farben, wie Braun und Olive, haben Bildpunkte in der Nähe der Unbuntachse.

Für das folgende besonders interessant ist die Value-Skala. Diese Koordinate ist eine Funktion des Hellbezugswertes *Y* allein. In Abb. 5 ist der Zusammenhang zwischen der empfindungsmetrischen Koordinate *V* und der valenzmetrischen Koordinate *Y* graphisch dargestellt. Die untere gestrichelte Linie entspricht dem als Näherung gelegentlich verwendeten Zusammenhang $V = \sqrt{Y}$, und die obere gestrichelte Kurve entspricht der Näherung $V = \log Y$, die dem Weber-Fechnerschen Gesetz entspricht. Die empirischen Daten liegen zwischen diesen Näherungen und können durch ein Polynom fünften Grades bestmöglich beschrieben werden:

$$Y = \sum_{v=1}^5 a_v \cdot V^v, \quad (2)$$

worin

a_1	=	1,2219,
a_2	=	-0,23111,
a_3	=	0,23951,
a_4	=	-0,021009,
a_5	=	0,0008408.

Diese von D. B. JUDD u. a.¹ vorgeschlagene Funktion ist in Abb. 5 graphisch dargestellt.

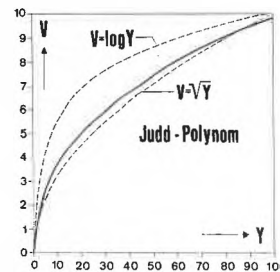


Abb. 5. Beziehungen zwischen der valenzmetrischen Koordinate *Y* (Hellbezugswert) und der empfindungsmetrischen Koordinate *V* (Munsell Value)

Als weitere, teilweise empfindungsmetrische Näherung sei das Koordinatensystem erwähnt, das von RICHTER vorgeschlagen und unter dem Namen *DIN-System* bekanntgeworden ist². Die drei verwendeten Koordinaten sind anschaulich: der *Farbton T*, die *Sättigungsstufe S* und die *Dunkelstufe D*. Diese drei Koordinaten können aus den Normfarbwerten mit Hilfe graphischer Darstellungen gewonnen werden. Der entsprechende Zeitaufwand ist allerdings beträchtlich.

Bei der Auswahl einer empfindungsmetrischen Näherung für unsere eigenen Zwecke haben wir besonders darauf geachtet, daß die empfindungsmetrischen Koordinaten aus den gemessenen Normfarbwerten *X*, *Y* und *Z* einfach und rasch, wenn möglich auf rein analytischem Wege, zugänglich sind. Als einziges System, das diese Forderung erfüllt und das mit einem geringen Arbeits- und Zeitaufwand für die Transformation eine

¹ S. M. NEWHALL, D. NICKERSON und D. B. JUDD, *J. Opt. Soc. Amer.* 33 (1943) 417.

² DIN 6164.

akzeptable empfindungsmetrische Richtigkeit vereinigt, bot sich das «*Chromatic Value*»-System von E. Q. ADAMS³ an. Verwendet man, nach einem Vorschlag von DOROTHY NICKERSON⁴, die Munsell-Value-Koordinate mit einem passenden Skalennormierungsfaktor als dritte Koordinate, dann entsteht ein in brauchbarer Näherung empfindungsmetrisches System. Für die Zwecke der Praxis erwies es sich als angezeigt, einige Modifikationen am ursprünglichen System von ADAMS und NICKERSON anzubringen, auf deren Berechtigung indessen in diesem Rahmen nicht näher eingetreten werden kann. Sie ergeben sich aus der Definition der von uns verwendeten Koordinaten:

$$A_1 = -16 [V(Z_c) - V(Y)] \quad (3)$$

$$A_2 = -40 [V(X_c) - V(Y)] \quad (3')$$

$$A_3 = 9,2 \cdot V(Y), \quad (3'')$$

worin $\left. \begin{array}{l} V(X_c) \\ V(Y) \\ V(Z_c) \end{array} \right\}$ Lösungen des JUDD-Polynoms

und worin X_c, Y und Z_c auf Lichtquelle C und Mittelpunktsvalenz C bezogen sind.

Die Basis bildet ein kartesisches Koordinatentripel A_1, A_2 , und A_3 (Abb. 6). Die Koordinate A_3 mißt die

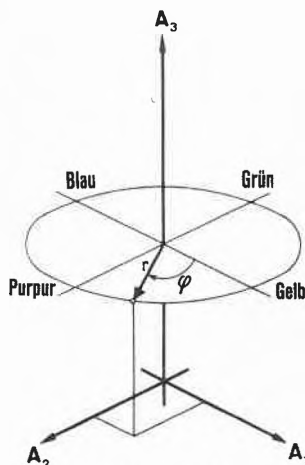


Abb. 6. A-System

Helligkeit. Die A_3 -Achse ist der Ort der unbunten Farben. Innerhalb der Ebenen konstanter Helligkeit können zur Veranschaulichung Polarkoordinaten eingeführt werden:

$$\varphi = \arctg \frac{A_2}{A_1} \quad \varphi: \text{Farbtonkennzahl.} \quad (4)$$

$$r = \sqrt{A_1^2 + A_2^2} \quad r: \text{Sättigungskennzahl.} \quad (5)$$

Der Radiusvektor r mißt die Sättigung, und dessen Argument φ ist ein Maß für den Farbton. Das Koordinatentripel φ, r, A_3 definiert ein Zylinderkoordinatensystem, ähnlich dem Munsell-System.

³ E. Q. ADAMS, *J. Opt. Soc. Amer.* 32 (1942) 168.

⁴ D. NICKERSON, *Amer. Dyestuff Rep.* 39 (1950) 541.

Obschon die kartesischen Adams-Nickerson-Koordinaten A_i analytisch zugänglich sind und obwohl für die Value-Funktion Tabellen zur Verfügung stehen, erweist sich die Transformation der Normfarbwerte ins A -System als ziemlich zeitraubend. Zur Bewältigung größerer Datenmengen können programmgesteuerte Rechenanlagen eingesetzt werden. Wir verwenden zu diesem Zweck das Univac-UCT-System von Remington Rand. Ein anderer Weg zur Verringerung des Zeitaufwandes für die numerischen Rechenarbeiten, welche die Adams-Nickerson-Transformation mit sich bringt, besteht in deren Linearisierung in der hinreichend engen Umgebung eines Bildpunktes, dessen korrekte A -Koordinaten bekannt sind:

$$\Delta A_1 = \frac{\partial A_1}{\partial Y} \Delta Y + \frac{\partial A_1}{\partial Z} \Delta Z, \quad (6)$$

$$\Delta A_2 = \frac{\partial A_2}{\partial X} \Delta X + \frac{\partial A_2}{\partial Y} \Delta Y, \quad (6')$$

$$\Delta A_3 = \frac{\partial A_3}{\partial Y} \Delta Y, \quad (6'')$$

in Vektorschreibweise:

$$\vec{\Delta A} = M \cdot \vec{\Delta X}. \quad (6''')$$

Vier Elemente der Transformationsmatrix M sind gleich Null. Die Berechnung der übrigen Elemente mit Hilfe des JUDD-Polynoms ist trivial. Wir haben mit der Genauigkeit dieser Linearisierung gute Erfahrungen gemacht, wobei allerdings darauf hinzuweisen ist, daß nur eine konsequente Linearisierung in Frage kommt. Eine Mischung von korrekt und linearisiert gerechneten A -Koordinaten kann zu großen Fehlern führen.

Der Begriff der relativen Farbstoffstärke

Wenn bisher von farbmtrischen Koordinatensystemen die Rede war, dann geschah dies, um die Grundlagen zu schaffen für die quantitative Diskussion eines speziellen Problems der angewandten Farbmtrik, des Problems der *Bestimmung relativer Farbstoffstärken*. Was aber ist nun eigentlich unter dieser relativen Stärke von Farbstoffen zu verstehen? Diese Frage läßt sich leider nicht in Kürze beantworten. Sie wirft vielmehr ihrerseits einige schwierige Fragen fundamentaler Art auf.

Eine qualitative Vorstellung davon, was gemeint ist, erhält man, wenn man dem Vorgehen eines Koloristen bei der Abschätzung der relativen Stärke zweier Farbstoffe folgt (Abb. 7).

Der eine der beiden Farbstoffe soll als *Standardfarbstoff* oder *Typ* bezeichnet werden. Im vorliegenden Beispiel handelt es sich um den Originaltyp des Brillantalizarinlichtrot 4B. Von diesem Standardfarbstoff wurde eine Konzentrationsreihe auf Wolle-Strangmaterial ausgefärbt. Der zweite Farbstoff sei die Lieferung Nr. 92 des Brillantalizarinlichtrots 4B. Von dieser Lieferung wurde unter gleichen Bedingungen und auf demselben Substrat ebenfalls eine Ausfärbung hergestellt. Die Aufgabe besteht nun darin, die relative Stärke der Lieferung 92 in bezug auf den Typ zu bestimmen.



Abb. 7. Brillantalizarinlichtrot 4 B, Stufenfärbungen des Originaltyps und Ausfärbung der Lieferung 92



Abb. 8. Brillantalizarinlichtrot 4 B, farbstärkegleiche Färbung des Originaltyps und der Lieferung 92

Zur Verdeutlichung der im Text erwähnten Effekte wurden die Nuancenunterschiede zwischen der Lieferung 92 und dem Originaltyp sowie die Farbdifferenzen zwischen den Konzentrationsstufen bewußt übertrieben. Insbesondere liegt die tatsächliche Nuancendifferenz zwischen Lieferung 92 und Originaltyp zwar in der illustrierten Richtung (brillantere Nuance bzw. höhere Sättigung), doch sind die wirklichen Farbdifferenzen zwischen farbstärkegleichen Färbungen kleiner

Der Kolorist löst diese Aufgabe, indem er von Auge abschätzt, welche Konzentration des Standardfarbstoffs mit der Probe in einer Eigenschaft übereinstimmt, die er *Farbstärke* nennt. Im vorliegenden Beispiel wurde die Typfärbung mit der Konzentration 2% als farbstärkegleich mit der Probe (0,91%) beurteilt. Die entsprechenden Färbungen sind in Abb. 7 mit einem Kreuz bezeichnet. Diese farbstärkegleichen Färbungen sind im übrigen nicht identisch: Die Probe weist eine etwas höhere Sättigung auf als die entsprechende Typfärbung, wie aus Abb. 8 ersichtlich ist. Für die Farbdifferenz zwischen den beiden Färbungen ergab die Messung 2,5 NBS-Einheiten. Diese Einheit wurde vom *National Bureau of Standards* so festgelegt, daß sie einer technisch eben noch signifikanten Farbdifferenz entspricht.

In Analogie zum angedeuteten Vorgehen der Koloristen bei der Abschätzung relativer Farbstoffstärken kann eine vorläufige Definition dieses Begriffes versucht werden:

Sind c_T und c_P die Konzentrationen eines Standardfarbstoffs und eines Probefarbstoffs in Ausfärbungen, die unter gleichen Bedingungen und auf demselben Substrat hergestellt worden sind und die in der *Farbstärke* übereinstimmen, dann ist die *relative Farbstoffstärke* P_S des Probefarbstoffs gegeben durch das Verhältnis

$$P_S = \left(\frac{c_T}{c_P} \right)_S.$$

Der Index S soll darauf hinweisen, daß die relative Farbstoffstärke keine Konstante ist, sondern im allgemeinen mehr oder weniger von der Konzentration bzw. vom Farbstärkeniveau abhängt.

Im angeführten Beispiel ist die relative Farbstoffstärke definitionsgemäß:

$$P = \frac{2,0\%}{0,91\%} = 2,2 = 220\%.$$

Der Begriff der Farbstärke

Die vorgeschlagene Definition der relativen Farbstoffstärke ist zunächst noch inhaltsleer, weil deren Grundlage, der Begriff der Farbstärke, noch nicht erklärt ist. Wenn man nun die Koloristen fragt, was darunter zu verstehen sei, dann muß man feststellen, daß diese nicht in der Lage sind, diesen Begriff auch nur qualitativ zu umschreiben. Immerhin soll eines festgehalten werden: Unter der Farbstärke wird im folgenden eine *Eigenschaft gefärbter Oberflächen* verstanden. Genau so wie man einer farbigen Oberfläche einen bestimmten Farbton oder eine bestimmte Helligkeit zuschreibt, genau so kann man ihr auch eine bestimmte Farbstärke zuordnen.

Die Farbstärke ist also eine Eigenschaft einer Färbung und nicht eines Farbstoffes. Wie es zurzeit um die Möglichkeit einer sauberen, quantitativen Definition dieses Begriffes steht, davon wird noch die Rede sein müssen. Zunächst sei einmal angenommen, eine solche Definition liege vor und könne einer analytischen Lösung des Problems der Bestimmung relativer Farbstoff-

stärken zugrunde gelegt werden. Zur Veranschaulichung kann man die zweidimensionale Mannigfaltigkeit aller Körperfarben, welche in einer und derselben Farbstärke übereinstimmen, in den Farbkörper abbilden. Die Menge dieser Bildpunkte soll im folgenden als *Fläche konstanter Farbstärke* bezeichnet werden. Genau so, wie es Flächen konstanter Helligkeit oder Flächen konstanter Farbtons gibt, muß es auch Flächen konstanter Farbstärke geben. Sind diese Flächen konstanter Farbstärke bekannt, dann ist eine analytische Lösung unseres Problems prinzipiell möglich. Dabei kann man dem Vorgehen der Koloristen folgen.

Es bleibt dann noch das Verhalten des Standardfarbstoffs im Farbkörper analytisch zu fassen. Das ist vergleichsweise einfach, weil man sich dabei direkt auf Messungen stützen kann. Leider bestehen zwischen den farbmetrischen Variablen und der Farbstoffkonzentration keine einfachen Beziehungen, etwa in der Art des Beerschen Gesetzes. Im allgemeinen sind alle drei Koordinaten konzentrationsabhängig, und die Bildpunkte der Ausfärbungen eines Farbstoffs bilden eine Raumkurve mit der Konzentration als Parameter. Diese Raumkurve verläuft im allgemeinen mit wachsender Konzentration vom Bildpunkt des nahezu weißen, blindgefärbten Substrates bei monoton abnehmender Helligkeit und zunächst zunehmender Sättigung – die Kurve entfernt sich von der Unbuntachse – bis zu einem Sättigungsmaximum, und von dort verläuft sie bei nunmehr abnehmender Sättigung gegen die Unbuntachse zurück und auf den Schwarzpunkt zu. Für einen bestimmten Farbstoff ist die Bildkurve seiner Ausfärbungen charakteristisch, allerdings mit Bezug auf das Substrat und auf die Färbemethode. Wir bezeichnen diese Raumkurve daher als *Charakteristik* dieses Farbstoffes. Gelegentlich wird sie auch *Färbekurve* genannt. Ist nun sowohl die Charakteristik des Standardfarbstoffes als auch der Verlauf der Flächen konstanter Farbstärke bekannt, dann ist es prinzipiell möglich, relative Farbstoffstärken zu berechnen.

Dies kann folgendermaßen geschehen: Es liege eine Ausfärbung eines Probefarbstoffes in der Konzentration c_P vor. Ihr Bildpunkt sei P (Abb. 9). Gesucht ist die

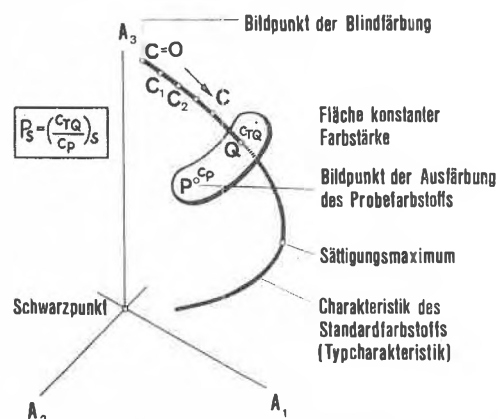


Abb. 9. Farbstoffcharakteristik und Fläche konstanter Farbstärke

Konzentration c_{TQ} derjenigen Ausfärbung des Standardfarbstoffes, welche gleiche Farbstärke besitzt wie die Probe. Der Bildpunkt dieser gesuchten Typfärbung sei Q . Er ergibt sich sehr einfach als Durchstoßpunkt der Typcharakteristik durch diejenige Fläche konstanter Farbstärke, in welcher der Probepunkt P liegt, d.h. die Koordinaten des gesuchten Punktes Q müssen sowohl der Gleichung der Typcharakteristik als auch der Gleichung der Fläche konstanter Farbstärke genügen. Die gesuchte Konzentration c_{TQ} ergibt sich aus der indizierten Typcharakteristik, und die relative Farbstoffstärke P wird nach Definition als Verhältnis c_{TQ}/c_P gewonnen.

Voraussetzung für jeden derartigen Versuch einer Berechnung relativer Farbstoffstärken ist die Kenntnis der Flächen konstanter Farbstärke. Leider ist es aber um diese Kenntnis zurzeit noch sehr übel bestellt. In einem Spezialfall ist die Übereinstimmung der Farbstärken trivial, nämlich wenn die Färbungen innerhalb der Unterscheidungsschwelle des Auges übereinstimmen. Dieser Spezialfall ist zwar wichtig und häufig, aber in diesem Zusammenhang völlig uninteressant. Weichen die zu vergleichenden Färbungen in der Chromatizität, d.h. im Farbton oder in der Sättigung oder in beiden Variablen voneinander ab, dann erst erhebt sich die Frage, nach welchem Kriterium die Gleichheit von Farbstärken zu beurteilen ist. Bei der Diskussion dieser Frage geht es um Beziehungen zwischen den farbmetrischen Bildpunkten von Färbungen. Die Farbstärke ist deshalb eine empfindungsmetrische Größe, die auf der Basis eines empfindungsmetrischen Systems diskutiert werden muß.

Tabelle 1: 1/1-Hilfstypen

Nr.	φ	Y	A_3
1	6,1179	63,60	75,88
2	0,5528	33,00	57,46
3	0,8753	20,00	46,23
4	1,1093	16,30	42,24
5	1,3899	9,40	32,86
6	1,9204	8,40	31,15
7	2,2780	7,60	29,68
8	2,7093	4,00	21,25
9	3,0158	4,10	21,55
10	2,9594	5,80	25,94
11	4,0913	6,10	26,61
12	4,5061	7,90	30,24
13	5,2867	9,90	33,67
14	4,4111	5,60	25,47
15	5,9545	7,20	28,91
16	0,0814	6,90	28,31
17	1,0553	5,00	24,01
18	3,3264	4,80	23,49

In Tabelle 1 sind die Hellbezugswerte Y der 1/1-Hilfstypen aufgeführt.

Bei diesen Hilfstypen handelt es sich um Textilfärbungen, die auf Grund von gehäuften visuellen Schätzungen auf gleiche Farbstärke eingestellt worden sind. Aus dem Vergleich der Zahlenwerte ergibt sich zunächst, daß die Flächen konstanter Farbstärke durch-

aus nicht etwa mit den Flächen gleicher Helligkeit zusammenfallen: *Farbstärke und Helligkeit sind wesentlich verschiedene Begriffe.*

Die erwähnte Reihe der Hilfstypen ist fast die einzige empirische Grundlage, auf der man aufbauen kann, abgesehen allerdings von Tausenden von Farbstärkebewertungen, die täglich von einer großen Zahl von Koloristen durchgeführt werden, aber ausgemessen und ausgewertet werden müßten. Die Hilfstypen allein erweisen sich als viel zu schmale empirische Basis für eine in der Praxis genügende Festlegung von Flächen konstanter Farbstärke. Trotzdem haben RABE und KOCH den Versuch gemacht, mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung diese Flächen analytisch zu fassen⁵. RABE und KOCH stützten sich dabei auf das DIN-System. Sie fanden durch Versuch und Irrtum, daß für die 1/1-Hilfstypen angenähert ein einfacher Zusammenhang zwischen der Dunkelstufe D und der Sättigungsstufe S besteht:

$$\theta = S' + 1,06 D, \quad (7)$$

worin

$$S' = \frac{10 - 1,2D}{9} \cdot S. \quad (8)$$

Die Beziehung (7) bedeutet, daß für Oberflächen gleicher Farbstärke ein linearer Zusammenhang zwischen einer korrigierten Sättigung S' und der Dunkelstufe D besteht. Die korrigierte Sättigung S' wird ihrerseits als Funktion der Sättigungsstufe S und der Dunkelstufe D definiert (Gl. 8).

Der ungefähr lineare Zusammenhang zwischen dieser korrigierten Sättigung und der Dunkelstufe ist in Abb. 10 illustriert⁵. Die Bedeutung der offenbar signifikanten

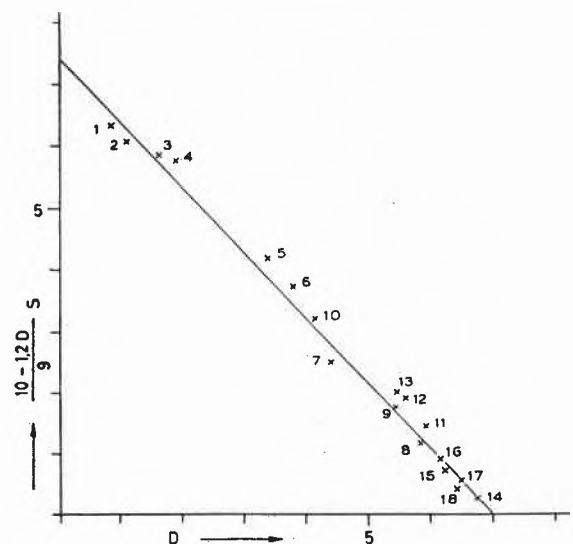


Abb. 10. Zusammenhang zwischen der korrigierten Sättigung S' und der Dunkelstufe D bei den 1/1-Hilfstypen

Restabweichungen von der Regressionsgeraden ist unübersichtlich. Es scheint, daß diese in erster Näherung eine Funktion des Farbtons allein sind. In Abb. 11 ist

⁵ P. RABE und O. KOCH, *Melliand Textilber.* 38 (1957) 173.

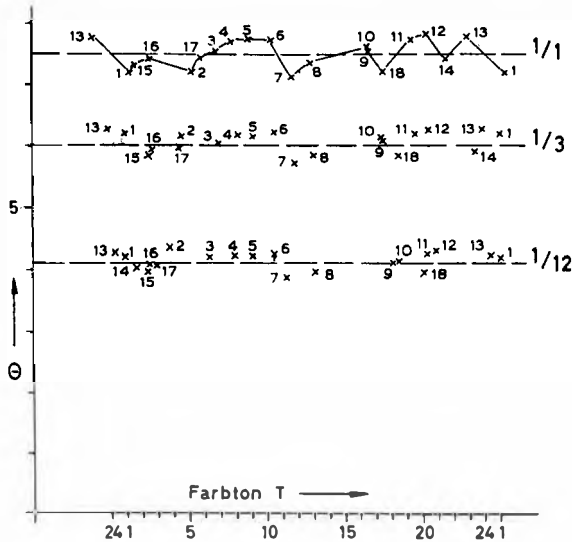


Abb. 11. θ nach RABE und KOCH für verschiedene Hilfstypenreihen in Funktion des DIN-Farbtönen T^5

die Größe θ nach RABE und KOCH für drei Hilfstypenreihen in Funktion des DIN-Farbtönen aufgetragen⁵. Die Abweichungen von der gestrichelt eingetragenen Horizontalen entsprechen im Extremfall bei den 1/1-Hilfstypen bis zu 30% in der Farbstoffkonzentration. Da die Hilfstypenreihen geringerer Farbstärke Abweichungen aufweisen, die qualitativ und grob quantitativ ähnlich verlaufen, schlagen RABE und KOCH vor, einen Korrekturfaktor $\theta_1(T)/\theta_0$ einzuführen, der die farbonabhängigen Restabweichungen berücksichtigt:

$$\theta' = \frac{\theta_1(T)}{\theta_0} \cdot \theta(T), \quad (9)$$

worin $\theta_0 = 7,5$: mittleres θ für 1/1-Hilfstypen,

$\theta_1(T)$: Farbonabhängigkeit des θ -Wertes bei den 1/1-Hilfstypen, nach Abb. 11 durch lineare Interpolation gewonnen.

Unsere eigenen Erfahrungen mit dieser korrigierten RABE-KOCH-Formel haben gezeigt, daß sie für verhältnismäßig grobe Einstellungen auf gleich Richttypstärke besonders dann durchaus brauchbar ist, wenn die Nuancen sehr weit auseinanderliegen. In derartigen Fällen erwies sie sich der visuellen Schätzung eines einzelnen Koloristen in der Genauigkeit und vermutlich auch in der Richtigkeit als weit überlegen. Dies dürfte allerdings weniger auf eine hohe Richtigkeit der RABE-KOCH-Formel zurückzuführen sein als auf die großen Streuungen, mit denen solche heterochrome koloristische Vergleiche behaftet sind. Bei feineren und präziseren Arbeiten, die auch eine präzise Kontrolle auf koloristischem Wege erlauben, haben wir weniger gute Erfahrungen mit der korrigierten RABE-KOCH-Formel gemacht. Dazu kommt, daß sie wegen des außerordentlichen Zeitaufwandes für die numerischen Rechnungen bei Routinearbeiten kaum in Frage kommen kann.

Ein weiterer Vorschlag eines Gleichheitskriteriums für Farbstärken stammt von GODLOVE⁶. Er bedient sich

⁶ I. H. GODLOVE, Amer. Dyestuff Rep. 43 (1954) 685.

des Munsell-Systems und definiert die Flächen konstanter Farbstärke zunächst durch die folgende Beziehung:

$$S = \sqrt{16(10 - V)^2 + C^2} = \text{const.} \quad (10)$$

Diese Formel entspricht der Annahme, daß die Flächen konstanter Farbstärke Kugeln mit dem Weißpunkt als Zentrum seien (vgl. Abb. 12). Diese An-

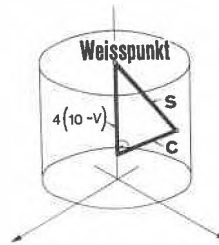


Abb. 12

Zur Definition der Flächen konstanter Farbstärke nach GODLOVE⁶

nahme erwies sich als zu grobe Näherung, so daß sich GODLOVE gezwungen sah, ein farbonabhängiges Korrekturglied einzuführen:

$$A = S + 0,025 C (\Delta H_{10PB}) = \text{const.} \quad (11)$$

Bei relativ hohen Helligkeiten hat GODLOVE passable Übereinstimmungen mit koloristischen Beurteilungen erhalten. Wir haben keine großen Erfahrungen mit der GODLOVE-Formel, doch ist sie, auch in der korrigierten Form, bei geringeren Helligkeiten sicher immer noch falsch, wie GODLOVE übrigens selbst zugibt⁶.

In Abb. 13 sind GODLOVES A -Werte für die 1/1-Hilfstypen den RABE-KOCHSchen θ -Werten in Funktion des DIN-Farbtönen T gegenübergestellt. Bemerkenswert ist, daß beide Ansätze zu Restabweichungen Anlaß geben, die in Funktion des Farbtönen ähnlich verlaufen. Im Fall des Ansatzes von GODLOVE scheinen sie größer zu sein. Dieser farbonabhängige, systematische Gang der

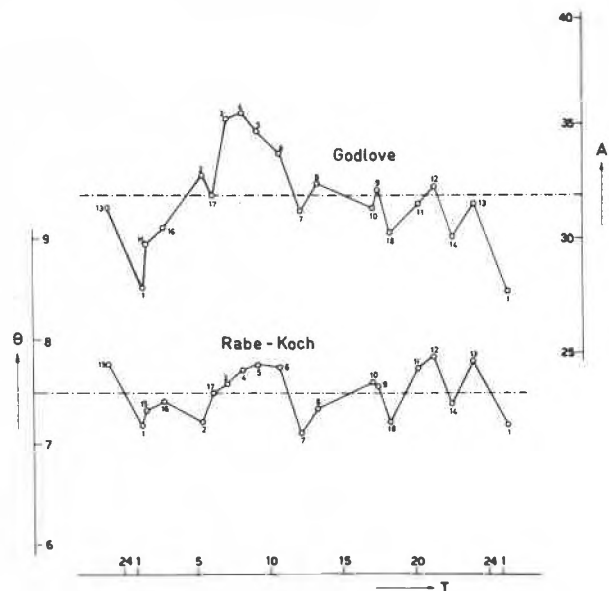


Abb. 13. A -Wert nach GODLOVE im Vergleich zu den θ -Werten nach RABE und KOCH in Funktion des DIN-Farbtönen T

Größen A und θ kann entweder dahin interpretiert werden, daß die beiden Ansätze denselben systematischen Fehler aufweisen, oder dahin, daß die empirischen Unterlagen, also die Hilfstypenreihe, systematische Fehler aufweist. Ein Entscheid darüber ist schwierig, und es bedarf eines massiv erweiterten empirischen Materials, um hier klarer zu sehen.

Während GODLOVE sowie RABE und KOCH sich darauf beschränkt haben, auf Grund eines verhältnismäßig wenig umfangreichen empirischen Materials durch Versuch und Irrtum analytische Ansätze für ein Gleichheitskriterium für Farbstärken zu finden, geht eine bemerkenswerte Arbeit von GANZ⁷ wesentlich tiefer. GANZ setzte sich in erster Linie mit der 1/1-Richttypfläche auseinander und hoffte, den koloristisch als Stärke bewerteten Grauteil abschätzen und analytisch fassen zu können. Diese Arbeiten sind leider noch nicht abgeschlossen. Von weiteren Untersuchungen in dieser Richtung darf ein wertvoller Einblick in das Wesen des Begriffes erwartet werden, der mit dem leider immer noch im wesentlichen inhaltsleeren Wort Farbstärke belegt ist.

Bei unseren eigenen Arbeiten gingen wir, ähnlich wie GODLOVE, von einer ganz einfachen Annahme aus, wobei wir allerdings bewußt darauf verzichteten, Flächen konstanter Farbstärke durch den ganzen Farbkörper zu legen. Dafür schien uns die zur Verfügung stehende empirische Basis viel zu eng zu sein. Wir beschränkten uns auf die Behandlung von Fällen, in denen nur kleine Farbdifferenzen in der Größenordnung von einer bis einigen wenigen NBS-Einheiten zwischen den Färbungen gleicher Farbstärken vorliegen, und wir hofften, wenigstens das differentielle Verhalten der Flächen konstanter Farbstärke auf einfache Weise beschreiben zu können. Dieser Fall nuancenmäßig nur wenig abweichender Färbungen ist im allgemeinen viel häufiger als der Vergleich bei großen Farbdifferenzen.

Diese Beschränkung auf kleine Nuancendifferenzen hat aber noch einen anderen Vorteil: Die Ansätze lassen sich dann nämlich verhältnismäßig genau koloristisch überprüfen. Erfahrungsgemäß sind die zufälligen Fehler einer koloristischen Farbstärkeabschätzung um so größer, je größer die Nuancendifferenzen werden, um schließlich Beträge zu erreichen, die eine einzelne Schätzung fast bedeutungslos werden lassen.

Bei unserer Annahme über den differentielle Verlauf der Flächen konstanter Farbstärke haben wir uns an das oben beschriebene Vorgehen der Koloristen bei der Abschätzung relativer Farbstoffstärken angelehnt. Wir haben angenommen, daß dabei aus der Konzentrationsreihe des Standardfarbstoffes diejenige Färbung ausgewählt wird, welche eine minimale Farbdifferenz gegenüber der zu vergleichenden Probe besitzt.

Stützt man sich auf ein empfindungsmetrisches System, dann, und allerdings nur dann, ist die geometrische Bedeutung dieser Annahme offensichtlich (Abb. 14):

⁷ E. GANZ, *Z. angew. Math. Physik* 8 (1957) 318.

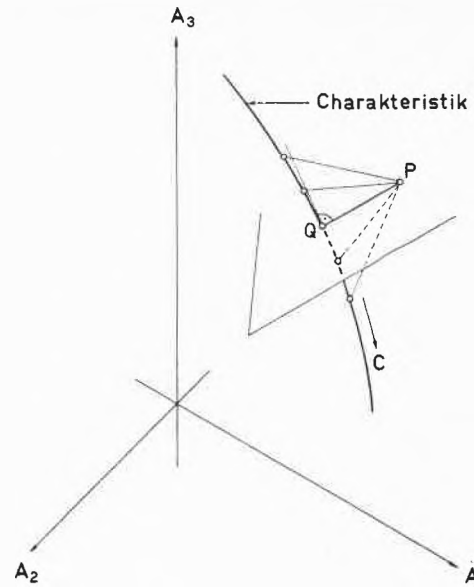


Abb. 14. Illustration zur Hypothese von der minimalen Farbdifferenz

Von allen Verbindungsstrecken zwischen dem Bildpunkt der Probe und Punkten auf der Charakteristik des Vergleichsfarbstoffes ist die Senkrechte die kürzeste. Daraus folgt, daß unsere Annahme gleichbedeutend ist mit der Voraussetzung, daß die Flächen konstanter Farbstärke in einem empfindungsmetrischen System senkrecht auf den Charakteristiken stehen. Diese Annahme erwies sich erwartungsgemäß als zu einfach, um allgemein richtig zu sein. Immerhin gibt sie den Verlauf der Flächen konstanter Farbstärke, wie er seit langem ganz grob bekannt ist⁸, qualitativ wieder (vgl. Abb. 15).

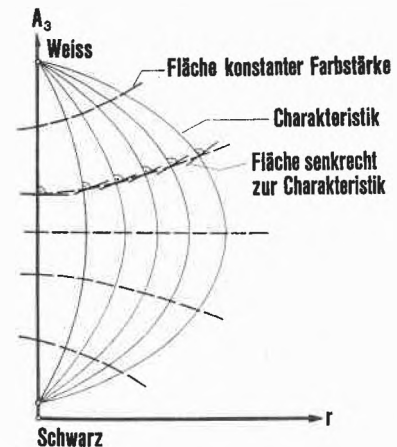


Abb. 15. Approximativer Verlauf der Farbstoffcharakteristiken und der Flächen konstanter Farbstärke nach D. B. JUDD⁸

Versuchsweise haben wir diese Annahme in einer größeren Anzahl von Beispielen der Berechnung relativer Farbstoffstärken zugrunde gelegt. Zu unserer eigenen Überraschung haben wir – mit Ausnahme des gelben Gebietes – keine signifikanten Abweichungen von den

⁸ D. B. JUDD, *Color in Business, Science and Industry*, New York/London 1952, S. 291.

koloristischen Befunden festgestellt, sofern nur die Nuancenabweichungen hinreichend klein waren. Dies dürfte allerdings wiederum weniger auf eine hohe Richtigkeit unserer Senkrechtenhypothese zurückzuführen sein als auf die Streuungen, mit denen die zum Vergleich herangezogenen koloristischen Befunde behaftet sind.

Wir haben die drei erwähnten Näherungen für den Verlauf der Flächen konstanter Farbstärke an Beispielen untereinander und mit den mittleren koloristischen Befunden verglichen. Diese Arbeiten sind zurzeit noch nicht abgeschlossen, doch scheint uns eine Tatsache daraus schon jetzt als gesichert hervorgegangen zu sein: Ersetzt man die wahren Flächen gleicher Farbstärke in einem hinreichend kleinen Bereich des Farbkörpers (einige wenige NBS-Einheiten) durch eine Ebene, dann begeht man keinen signifikanten Fehler. Es bleibt dann immer noch die Frage, wie diese Ebenen in einem konkreten Fall gewonnen werden können, und dabei sind wir der Meinung, daß dies am sichersten auf empirischem Wege geschieht.

Routinemäßige Bestimmung relativer Farbstoffstärken

Im folgenden soll dargelegt werden, wie die Berechnung relativer Farbstoffstärken in solchen Fällen routinemäßig im einzelnen durchgeführt werden kann, in denen die Farbdifferenzen zwischen Probe und Standard klein sind und in denen eine brauchbare Näherung für die Flächen gleicher Farbstärke vorliegt. Das prinzipielle Vorgehen wurde oben bereits gestreift.

Die *analytische Fassung der Charakteristiken* bereitet solange keine Schwierigkeiten, als man sich auf ein hinreichend kleines Stück beschränken kann. Dies ist oft der Fall, weil die zu vergleichenden Färbungen zum vornherein so gewählt werden können, daß sie in der Farbstärke nicht sehr stark abweichen. Oft geht es dabei um weniger als 25% in den Farbstoffkonzentrationen.

In Abb. 16 ist die Helligkeitskoordinate A_3 für Ausfärbungen von Brillantalizarinlichtviolett FFR auf Wollgabardine in Funktion der Konzentration c aufgetragen. Diese Funktion erweist sich als recht unlinear. Trägt man A_3 hingegen in Funktion des Logarithmus der Konzentration auf, dann ergibt sich ein Zusammenhang, der im Bereich mittlerer Konzentrationen in guter Näherung als linear approximiert werden darf. Über nicht ganz so große Bereiche linear sind die Zusammenhänge zwischen den anderen beiden Koordinaten (A_2 und A_1) und der Konzentration, doch bringt die Wahl von $\log c$ als unabhängiger Variablen auch dann eine Streckung der Kurven mit sich. Die Untersuchung einer großen Zahl von Charakteristiken auf verschiedenen Substraten hat gezeigt, daß in keinem Fall signifikante Abweichungen von der Linearität innerhalb von $\pm 25\%$ in der Farbstoffkonzentration auftreten. Mit der Linearisierung der Farbstoffcharakteristiken läßt sich eine wesentliche Vereinfachung der Rechnung erreichen, wie unten im einzelnen gezeigt wird.

Zur Ermittlung der linearisierten Charakteristik eines Farbstoffes aus den Messungen führen wir für jede der drei A -Koordinaten eine lineare Ausgleichsrechnung durch, welche die Regressionskoeffizienten b_i liefert.

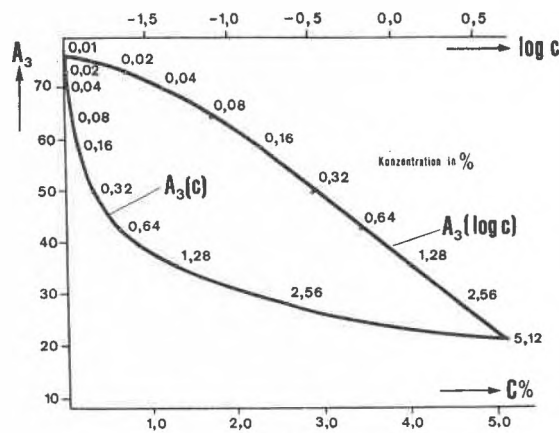


Abb. 16 Helligkeitskoordinate A_3 in Funktion der Farbstoffkonzentration c und in Funktion von $\log c$ für Brillantalizarinlichtviolett FFR

Diese drei Regressionskoeffizienten b_i werden im folgenden als Komponenten eines Vektors \vec{b} aufgefaßt:

$$\vec{b} = \frac{d}{d \log c_T} \vec{A}_T(c_T). \quad (12)$$

In Abb. 17 sind die Regressionsgeraden mit den zugehörigen 95%-Sicherheitsgrenzen für einen gelben Farbstoff illustriert. Wie aus Abb. 17 hervorgeht, rechtfertigt sich eine Ausgleichsrechnung angesichts der be-

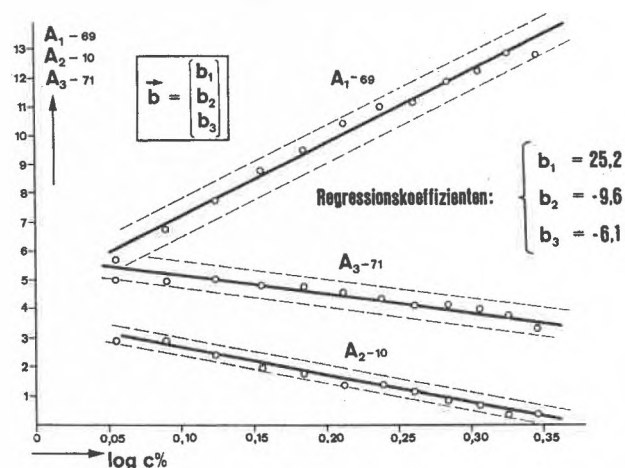


Abb. 17. Zur Ermittlung der Komponenten des Vektors \vec{b} aus den Meßwerten

trächtlichen, übrigens vorwiegend färberisch bedingten Streuungen.

Ist nun die Charakteristik dermaßen analytisch gefaßt, dann muß nur noch der Verlauf der Ebene konstanter Farbstärke analytisch beschrieben werden. Dies kann durch Angabe der Komponenten ihres Normaleneinheitsvektors \vec{n} geschehen.

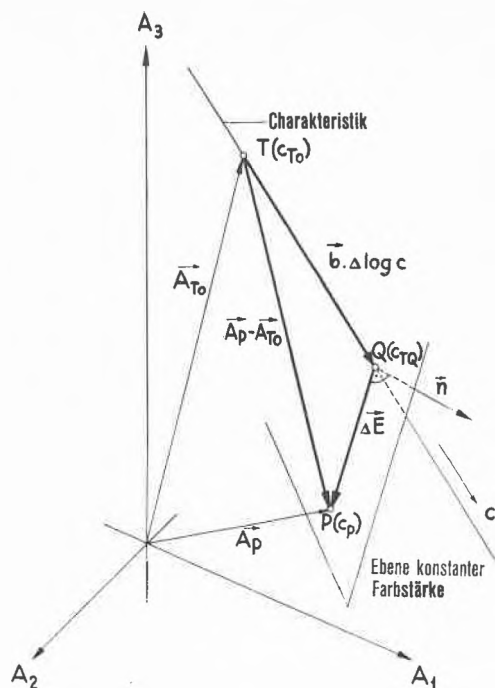


Abb. 18. Zur Ableitung der Formel (16)

Die Gerade TQ in Abb. 18 sei ein hinreichend lineares Stück der Charakteristik eines Standardfarbstoffes. Der Punkt T bzw. der Ortsvektor \vec{A}_{T_0} entspreche einer Ausfärbung des Standardfarbstoffes in einer Standardkonzentration c_{T_0} . Der Punkt P bzw. der Ortsvektor \vec{A}_p sei das Bild der Ausfärbung eines Probefarbstoffes in der Konzentration c_p . Die Aufgabe besteht nun darin, durch den Punkt P die Ebene konstanter Farbstärke zu legen, den Durchstoßpunkt Q der Charakteristik durch diese Ebene zu ermitteln und die dem Punkt Q entsprechende Konzentration c_{TQ} des Standardfarbstoffes aufzufinden. Interessant im Hinblick auf die Praxis ist auch die Restfarbdifferenz $\vec{\Delta E}$, und zwar sowohl der absolute Betrag dieses Vektors als auch dessen Richtung. Der Vektor \vec{TQ} besitzt die Richtung der Charakteristik. Der Pfeilsinn ist durch die Richtung definiert, in der die Konzentrationen zunehmen.

Sind die Komponenten des Vektors \vec{b} die drei Regressionskoeffizienten b_i , deren Berechnung oben angedeutet wurde, dann ist der Vektor \vec{TQ} offensichtlich $\vec{b} \cdot \Delta \log c$. Aus der Abbildung ist sofort ersichtlich, daß der Vektor $\vec{A}_p - \vec{A}_{T_0}$ die vektorielle Summe der beiden anderen in Abb. 18 hervorgehobenen Vektoren darstellt. Es gilt also

$$\vec{A}_p - \vec{A}_{T_0} = \vec{b} \cdot \Delta \log c + \vec{\Delta E}. \quad (13)$$

Da $\vec{\Delta E}$ nach Voraussetzung in der Ebene konstanter Farbstärke liegt, steht dieser Vektor auf deren Normaleinheitsvektor \vec{n} senkrecht, und das Skalarprodukt $\vec{n}' \cdot \vec{\Delta E}^*$ verschwindet. Nach skalarer Multiplikation der

* Gestrichelte Vektoren und Matrizen sind transportiert. Der Vektor \vec{n}' ist also ein Zeilenvektor.

Gleichung (13) mit \vec{n}' bleibt deshalb

$$\vec{n}' (\vec{A}_p - \vec{A}_{T_0}) = \vec{n}' \cdot \vec{b} \cdot \Delta \log c, \quad (14)$$

und daraus folgt durch Einsetzen von

$$\Delta \log c = \log \frac{c_{TQ}}{c_{T_0}} \quad (15)$$

die Schlußformel

$$\log \frac{c_{TQ}}{c_{T_0}} = \frac{\vec{n}' \cdot (\vec{A}_p - \vec{A}_{T_0})}{\vec{n}' \cdot \vec{b}}. \quad (16)$$

Da die Konzentration der Standardfärbung c_{T_0} bekannt ist, findet man aus dieser Beziehung sehr einfach die Konzentration c_{TQ} derjenigen Ausfärbungen des Standardfarbstoffes, die mit der Probe P farbstärkegleich ist, und das Verhältnis c_{TQ}/c_p ist als die gesuchte relative Stärke der beiden verglichenen Farbstoffe definiert. Die Farbdifferenz $\vec{A}_p - \vec{A}_{T_0}$ kann mit Hilfe der linearisierten Adams-Nickerson-Transformation (6''') aus den Differenzen der Normfarbwerte gewonnen werden:

$$\vec{A}_p - \vec{A}_{T_0} = M (\vec{X}_p - \vec{X}_{T_0}) = M \cdot \vec{\Delta X}, \quad (17)$$

worin

$$\vec{X}_p = \begin{pmatrix} X_p \\ Y_p \\ Z_p \end{pmatrix}, \quad \vec{X}_{T_0} = \begin{pmatrix} X_{T_0} \\ Y_{T_0} \\ Z_{T_0} \end{pmatrix}, \quad \vec{\Delta X} = \begin{pmatrix} X_p - X_{T_0} \\ Y_p - Y_{T_0} \\ Z_p - Z_{T_0} \end{pmatrix},$$

und die Gleichung (16) wird zu

$$\log \frac{c_{TQ}}{c_{T_0}} = \frac{\vec{n}'}{\vec{n}' \cdot \vec{b}} M \vec{\Delta X}. \quad (16')$$

Wegen

$$\frac{c_{TQ}}{c_{T_0}} \approx 1 \quad (18)$$

kann auch die Logarithmus-Funktion linearisiert werden, und die Beziehung (16') geht wegen (18) und wegen

$$\ln(1+x) \approx x \quad (19)$$

über in

$$\frac{\Delta c_T}{c_{T_0}} = \left[2,303 \left(\frac{\vec{n}'}{\vec{n}' \cdot \vec{b}} \right) M \right] \cdot \vec{\Delta X}, \quad (16'')$$

worin

$$\Delta c_T = c_{TQ} - c_{T_0}.$$

Kann in hinreichender Näherung angenommen werden, daß die Ebene konstanter Farbstärke senkrecht auf der Typcharakteristik steht, dann ist \vec{n} parallel zu \vec{b} . Da der Absolutbetrag von \vec{n} in (16'') herausfällt, kann \vec{n} durch \vec{b} ersetzt werden, und die Formel (16'') geht über in

$$\frac{\Delta c_T}{c_{T_0}} = \left[2,303 \left(\frac{\vec{b}'}{\vec{b}' \cdot \vec{b}} \right) M \right] \Delta X. \quad (16''')$$

Die Formeln (16'') oder (16''') liefern direkt die relative Abweichung der Konzentrationen, die den Punkten Q und T in Abb. 18 entsprechen.

Ist $\Delta c_T/c_{T_0}$ mit Hilfe von einer dieser Formeln berechnet worden, dann ergibt sich die relative Farbstoffstärke sehr einfach nach

$$P_T = \frac{c_{T_0}}{c_P} \left(1 + \frac{\Delta c_T}{c_{T_0}} \right). \quad (20)$$

In vielen praktischen Fällen genügt schon die Information, welche (16'') oder (16''') direkt liefern, nämlich das Verhältnis $\Delta c_T/c_{T_0}$, so daß sich ein Einsetzen in (20) erübrigt.

Der Inhalt der eckigen Klammern in (16'') und (16''') ist ein Zeilenvektor. Dieser muß für einen Bezugsfarbstoff und eine Standardkonzentration c_{T_0} einmal, und nur einmal, berechnet werden. Bei der routinemäßigen Bestimmung der relativen Farbstoffstärke von Probestoffen, z. B. von verschiedenen Lieferungen eines Farbstoffs in bezug auf den entsprechenden Typ in einer und derselben Standardkonzentration, besteht der numerische Rechenaufwand zur Gewinnung der relativen Farbstoffstärke aus den gemessenen Normfarbwerten (ΔX) im wesentlichen in einer einfachen skalaren Multiplikation zweier Vektoren, denn setzt man

$$2,303 \cdot \frac{\vec{n}'}{\vec{n}' \cdot \vec{b}} \mathbf{M} = \vec{k}', \quad (21)$$

dann wird (16'')

$$\frac{\Delta c_T}{c_{T_0}} = \vec{k}' \cdot \Delta X,$$

oder in Komponenten geschrieben:

$$\frac{\Delta c_T}{c_{T_0}} = k_1 \cdot \Delta X + k_2 \cdot \Delta Y + k_3 \cdot \Delta Z. \quad (16''''')$$

Aus der Schreibweise von Formel (16''''') wird besonders deutlich, daß der numerische Rechenaufwand sehr gering wird, wenn die Koeffizienten k_i für einen Typ einmal berechnet sind.

Es ist kein Zufall, daß wir in die Rechnung eine Ausfärbung des Standardfarbstoffs mit einbezogen haben. Es geschah dies darum, weil die üblichen Laborfärbungen selbst dann, wenn das Textilmaterial genau identisch ist, viel zu wenig genau absolut reproduzierbar sind. Man geht daher im allgemeinen so vor, daß man jedesmal, wenn eine Probe auf einen und denselben Standardfarbstoff zu beziehen ist, unter gleichen Färbbedingungen diesen Standardfarbstoff mitfärbt.

Ist das Verhältnis $\Delta c_T/c_{T_0}$ bekannt, dann ergibt sich die Restfarbdifferenz ΔE zwischen den farbstärkegleichen Färbungen, deren Bildpunkte in Abb. 18 mit P und Q bezeichnet sind, nach

$$\vec{\Delta E} = \mathbf{M} \vec{\Delta X} - 0,4343 \frac{\Delta c_T}{c_{T_0}} \cdot \vec{b}. \quad (22)$$

Aus den Komponenten des Vektors $\vec{\Delta E}$ können die entsprechenden Differenzen in den Zylinderkoordinaten, Δr , $\Delta \varphi$ und ΔA_3 sowie die Gesamtfarbdifferenz $|\vec{\Delta E}|$ mühelos, z. B. auf graphischem Wege, gewonnen werden. Die Differenz Δr mißt den Unterschied in der Sättigung, $r \cdot \Delta \varphi$ die Farbtondifferenz und ΔA_3 den Helligkeitsunterschied zwischen den Färbungen gleicher Farbstärke. Auf Grund der Gesamtfarbdifferenz $|\vec{\Delta E}|$ kann z. B. entschieden werden, ob eine Lieferung innerhalb einer vorgegebenen Toleranz mit dem Typ übereinstimmt.

Auf Grund der Komponenten des Vektors $\vec{A}_P - \vec{A}_{T_0}$ und mit Hilfe des Vektor \vec{b} sowie auf Grund geeigneter farbmetrischer Unterlagen über eventuelle Nuancierkomponenten ist es möglich, die Konzentration solcher Nuancierkomponenten vorzuberechnen.

Zusammen mit der Berechnung der Restfarbdifferenz $|\vec{\Delta E}|$ beansprucht die numerische Auswertung für eine einzelne Probe nur einige wenige Minuten, sofern die Daten des Standardfarbstoffs bekannt sind. Dieser geringe Zeit- und Arbeitsaufwand für die numerische Auswertung der Messungen ist auf die konsequente Linearisierung aller Beziehungen zurückzuführen. Gegenüber den uns bekannten bisherigen Versuchen zur farbmetrischen Bestimmung relativer Farbstoffstärken scheint uns der geringe Rechenaufwand bei mindestens gleicher Präzision innerhalb des Bereiches kleiner Farbdifferenzen der Hauptvorteil unseres Vorgehens zu sein. Es ist allerdings zuzugeben, daß die Ausmessung des Standardfarbstoffs, die anschließenden Ausgleichsrechnungen, die Berechnung der Elemente der Transformationsmatrix und die übrigen Vorbereitungsarbeiten ziemlich zeitraubend sind, doch müssen diese Arbeiten für einen Standardfarbstoff nur einmal durchgeführt werden.

Im folgenden sind die Näherungen und Annahmen, die der Formel (16''''') zugrunde liegen, nochmals zusammengestellt:

1. *Linearisierung der modifizierten Adams-Nickerson-Transformation innerhalb kleiner Bereiche des Farbkörpers.*

Wir haben den Einfluß dieser Fehlerquelle eingehend untersucht. Er ist gering, sofern man konsequent, d. h. für Probe und Typ, linearisiert.

2. *Linearisierung der Konzentrationsabhängigkeit der A-Koordinaten der Ausfärbungen des Standardfarbstoffs nach (12).*

Den Einfluß dieser Fehlerquelle haben wir an einer größeren Zahl von Beispielen untersucht. Innerhalb von $\pm 25\%$ in der Farbstoffkonzentration konnten wir in keinem Fall signifikante Abweichungen von der Linearität feststellen.

3. *Annahme: Der Vektor \vec{b} der Regressionskoeffizienten ist hinreichend genau reproduzierbar.*

Wir haben die Berechtigung dieser Annahme noch nicht im Detail untersucht, werden das aber noch tun. Immerhin besteht nach unseren bisherigen Erfahrungen kein Anlaß,

an der Richtigkeit dieser Annahme zu zweifeln, sofern die Färbebedingungen und das Substrat hinreichend genau übereinstimmen; die absoluten färberischen Streuungen werden ja dadurch berücksichtigt, daß nicht absolut, sondern nur relativ zu einer parallel hergestellten Ausfärbung des Standardfarbstoffs gemessen wird.

4. *Linearisierung der Flächen konstanter Farbstärke innerhalb kleiner Bereiche des Farbkörpers.*

Dieser Punkt wurde oben gestreift. Verglichen mit den Streuungen der koloristischen Bewertung dürfte diese Fehlerquelle irrelevant sein. Immerhin sind hier die Verhältnisse noch unübersichtlich.

5. *Annahme: Innerhalb kleiner Bereiche des Farbkörpers sind die Flächen konstanter Farbstärke parallel.*

Über die Berechtigung dieser Annahme wissen wir noch wenig. Man wird deshalb gut daran tun, durch geeignete Wahl der Konzentration der verglichenen Farbstoffe dafür zu sorgen, daß die Farbdifferenz zwischen Probe und Standardausfärbung in der Gegend ihres Minimums bleibt. Mit andern Worten: Die verglichenen Färbungen sollen schon von Anfang an so gewählt werden, daß sie möglichst gleiche Farbstärke besitzen. Dies läßt sich meist ohne Schwierigkeiten erreichen, z. B. auf Grund von Messungen in Lösung.

6. *Eventuelle Annahme: Die Flächen konstanter Farbstärke stehen senkrecht auf den Charakteristiken.*

Diese Annahme ist im allgemeinen nur in grober Näherung richtig und sollte nur dann verwendet werden, wenn keine besseren Unterlagen und insbesondere keine empirischen Daten über den Verlauf der Fläche konstanter Farbstärke zur Verfügung stehen. Daß diese Annahme bei hochgesättigten gelben Farbstoffen nicht der Wirklichkeit entspricht, wurde bereits erwähnt. Bei sehr hoch gesättigten Färbungen muß man damit auf jeden Fall auch bei anderen Farbtönen vorsichtig sein. Bei trübere Nuancen haben wir dagegen eine überraschend gute Übereinstimmung mit den koloristischen Befunden feststellen können.

In denjenigen Fällen, in welchen die Senkrechtenhypothese eine zu grobe Näherung darstellt, stehen zurzeit die folgenden Möglichkeiten zur Gewinnung der Komponenten des Vektors \vec{n} offen:

- Heranziehung empirischer Daten. Diese sollten von einer größeren Anzahl von Koloristen stammen.
- Berechnung auf Grund der Formel von RABE und KOCH, vorzugsweise auf Grund von Gleichung (7).
- Berechnung auf Grund der Formel von GODLOVE (Gl. 11).

7. *Linearisierung der Logarithmus-Funktion.*

Die systematischen Fehler, welche die Näherung (19) mit sich bringt, sind zu vernachlässigen, solange $\frac{\Delta c_T}{c_{T_0}}$ 10% nicht wesentlich übersteigt. Da ohnehin darauf geachtet werden muß, daß die Farbsterken von Typ- und Probefärbung nicht allzu stark abweichen, bringt die Linearisierung nach (19) keine zusätzlichen Einschränkungen in der Anwendbarkeit der Formeln (16) mit sich.

Zum Schluß soll unser Vorgehen bei der Bestimmung einer relativen Farbstoffstärke im Sinne eines Rezeptes nochmals zusammengefaßt werden. Es wird dabei angenommen, daß die nötigen, vorbereitenden Messungen

am Standardfarbstoff durchgeführt und ausgewertet seien, d. h. daß der Vektor \vec{k} bekannt sei.

- Man färbe den Standardfarbstoff unter standardisierten Färbebedingungen auf ein standardisiertes Substrat in einer Standardkonzentration aus. Unter identischen Färbebedingungen färbe man gleichzeitig und auf demselben Färbebad den Probefarbstoff auf dasselbe standardisierte Substrat in einer solchen Konzentration aus, daß von den beiden entstehenden Färbungen erwartet werden kann, daß sie ungefähr dieselbe Farbstärke aufweisen.
- Man messe die Normfarbwerte X , Y und Z der Standardfärbung und der Probefärbung.
- Man setze die Differenzen der Normfarbwerte in die Formel (16''') ein und man gewinnt:

a) die relative Farbstoffstärke des Probefarbstoffs in bezug auf den Standardfarbstoff in Prozenten,

man gewinnt:

b) den Absolutbetrag $|\Delta \vec{E}|$ der Farbdifferenz zwischen den farbstärkegleichen Färbungen von Standard- und Probefarbstoff. Es ist dies ein Maß für die gesamte Nuancendifferenz zwischen farbstärkemäßig entsprechenden Färbungen. Die Zahl $|\Delta \vec{E}|$ kann z. B. als Kriterium dafür verwendet werden, ob eine Lieferung eines Farbstoffes hinreichend genau mit dem Typ übereinstimmt.

man gewinnt:

c) die drei Komponenten ΔE_i der Farbdifferenz zwischen den farbstärkegleichen Färbungen von Standardfarbstoff und Probefarbstoff. Aus diesen drei Komponenten ergeben sich, z. B. auf graphischem Wege, die Differenzen im Farbton, in der Sättigung und in der Helligkeit zwischen farbstärkemäßig entsprechenden Färbungen, also die Art der Nuancenabweichungen.

und man gewinnt schließlich:

d) quantitative Unterlagen zur Vorausberechnung eventueller Nuancierkomponenten.

Wenn die obigen Ausführungen den Eindruck erweckt haben, daß der Einsatz der Farbmatrik zur objektiven und quantitativen Lösung von Problemen der koloristischen Praxis nicht immer ganz trivial ist, dann entspricht dies durchaus den Tatsachen, und zwar zeigt es sich, daß diese Schwierigkeiten in erster Linie davon herrühren, daß einige der fundamentalen Begriffe zurzeit noch immer einer sauberen und quantitativen Fassung entbehren, und es wird noch intensiver Anstrengungen bedürfen, um diese Grundlagen zu schaffen.

Die Farbmatrik ist eine verhältnismäßig junge wissenschaftliche Disziplin, deren Möglichkeiten noch bei weitem nicht erschöpft sind, im Gegenteil: Die Farbmatrik steht noch am Anfang ihrer Entwicklung, doch ist es schon jetzt möglich, praktische Problemstellungen anzugehen und befriedigende Lösungen zu finden.

Der Verfasser dankt den Herren Dr. P. BUCHNER und XAVER FINK für ihre intensive Mitarbeit bei der Bearbeitung der angeschnittenen Probleme.

Analogiebetrachtungen und Analogrechner zur quantenmechanischen Behandlung der Lichtabsorption der Farbstoffe

Von H. KUHN

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg

Man ist bestrebt, jeden neuen Sachverhalt, mit dem man sich auseinandersetzen hat, auf ein bekanntes Analogon zurückzuführen, das Neue soweit wie möglich in den Begriffen des Gewohnten und Vertrauten zu beschreiben, Analogiebetrachtungen anzustellen. Bei der näheren Untersuchung eines komplizierten Sachverhalts werden umständliche numerische Berechnungen vermieden durch Verwendung eines Analogrechners, d. h. durch experimentelle Untersuchung eines entsprechenden Sachverhalts an einem geeigneten Analogon. Analogiebetrachtungen und Analogrechner sind daher auch bei der Untersuchung der Lichtabsorption organischer Farbstoffe wichtig, einerseits zur Veranschaulichung der theoretischen Zusammenhänge und andererseits zur Gewinnung detaillierter quantitativer Aussagen.

A. Lichtabsorption kettenförmiger Farbstoffe bei klassischer, korrespondenzmäßiger und wellenmechanischer Betrachtungsweise

Monochromatisches Licht besitzt Eigenschaften einer Welle der Wellenlänge λ und der Frequenz $\nu = c/\lambda$ ($c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/s, Lichtgeschwindigkeit). Ein Elektron besitzt Eigenschaften eines Teilchens der Masse $m = 9,1 \cdot 10^{-28}$ g und der Ladung $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ esu. Das für die Absorption eines kettenförmigen Farbstoffmoleküls im Sichtbaren maßgebende Elektron, das Leuchtelektron, verhält sich in gewissem Sinne wie ein Teilchen, das sich der Farbstoffkette entlang mit einer bestimmten Geschwindigkeit v frei bewegt und an den Kettenenden reflektiert wird (Elektronengasmodell), also eine periodische Bewegung mit der Frequenz

$$\nu_0 = \frac{v}{2L} \quad (1)$$

($L =$ Kettenlänge) ausführt. Ist die Frequenz des Lichts gerade gleich der Frequenz ν_0 des Elektrons, so erfährt das Elektron, falls die Molekülkette in der Richtung des elektrischen Feldes des Lichts steht und der elektrische Feldvektor phasenrichtig schwingt, in jeder Phase eine beschleunigende Kraft (Abb. 1 a). Das Elektron nimmt Energie auf; der Farbstoff hat bei der betrachteten Frequenz $\nu_1 = \nu_0$ das erste Absorptionsmaximum. Ist die Lichtfrequenz gleich $\nu_2 = 2\nu_0$, so wird unter sonst gleichen Bedingungen das Elektron abwechselungsweise beschleunigt und verzögert (Abb. 1 b); das Licht wird nicht absorbiert. Ist die Lichtfrequenz gleich $\nu_3 = 3\nu_0$, so wird das Elektron während zwei Drittel der Zeit seiner Hin- und Her-Bewegung be-

schleunigt und während des restlichen Drittels verzögert (Abb. 1 c); es ist somit auf Grund des Modells zu erwarten, daß Licht absorbiert wird, daß aber die Absorptionsbande dreimal schwächer ist als die Bande bei ν_1 . Ist die Kette geknickt, so werden die Banden bei ν_1 und ν_3 schwächer sein als im Falle einer gestreckten Kette, da nur die Komponente des elektrischen Vektors in der Bewegungsrichtung des Elektrons, in der Kettenrichtung, wirksam ist.

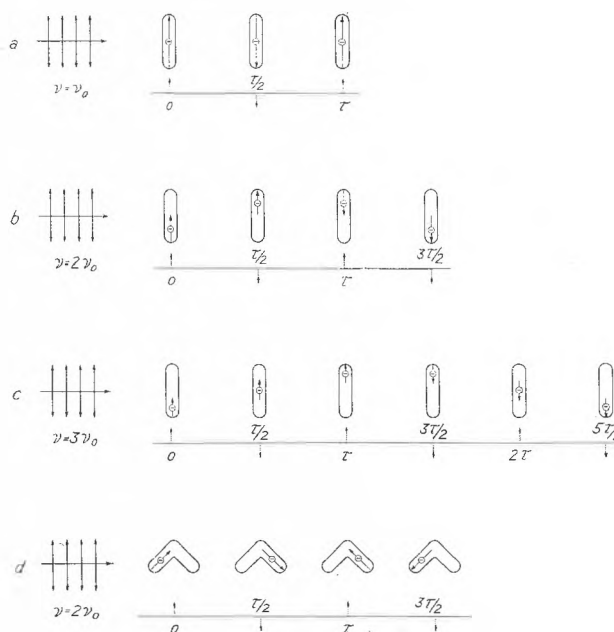


Abb. 1. Farbstoffkette im Feld der Lichtwelle zur Zeit 0, $\tau/2$, τ , $3\tau/2$... ($\tau = 1/\nu$; $\nu =$ Lichtfrequenz). Am Leuchtelektron greift eine alternierend nach oben und unten ziehende Kraft (punktierter Pfeil) an. Das Leuchtelektron bewegt sich der Farbstoffkette entlang hin und her (Frequenz ν_0); der ausgezogene Pfeil gibt die Bewegungsrichtung an. In den Fällen a, c und d wird Licht absorbiert, im Fall b nicht

Steht die Farbstoffkette senkrecht zur Richtung des elektrischen Lichtvektors, so wird aus den eben genannten Gründen im Falle einer gestreckten Kette kein Licht absorbiert. Im Fall einer geknickten Kette wird das Elektron durch Licht der Frequenz ν_1 oder ν_3 im Verlauf seiner Hin- und Her-Bewegung gleich lang beschleunigt und verzögert, so daß ebenfalls keine Lichtabsorption erfolgt. Die Banden bei ν_1 und ν_3 sind Längsbanden; allein die Komponente des elektrischen Vektors in Richtung vom Anfangspunkt zum Endpunkt der Kette ist wirksam. Wird dagegen im Fall der geknick-

ten Kette mit der Frequenz $\nu_2 = 2\nu_0$ phasenrichtig ange-
regt (Abb. 1d), so wird das Leuchtelektron in jeder
Phase beschleunigt. Je größer die Querausdehnung des
Moleküls ist, um so stärker ist die zu erwartende Quer-
bande bei ν_2 .

Bekanntlich werden Banden, die den so erwarteten
Banden entsprechen, festgestellt¹. Es sei hier nur das
Beispiel von Vitamin B₁₂ betrachtet. Neben der Bande
im Sichtbaren (ν_1 in Abb. 2) sind zwei starke Banden im
Ultraviolett festzustellen², wobei die langwelligere
Bande (ν_2 in Abb. 2) besonders stark ist, stärker als ν_1 .
Die besonders große Intensität von ν_2 beruht darauf³,
daß der Chromophor (stark ausgezogene Bindungen in
Abb. 2) quer zur Verbindungslinie vom Anfangspunkt
und Endpunkt der mesomeren Kette besonders ausge-
dehnt ist. Wie kürzlich im betrachteten Fall und in
weiteren Fällen gezeigt werden konnte⁴, ergibt sich aus
dem Dichroismus gestreckter Folien, welche die betrach-
teten Stoffe in fester Lösung enthalten, eine Bestätigung
dafür, daß ν_2 (Abb. 2) eine Querbande ist und ν_1 und
 ν_3 Längsbanden sind.

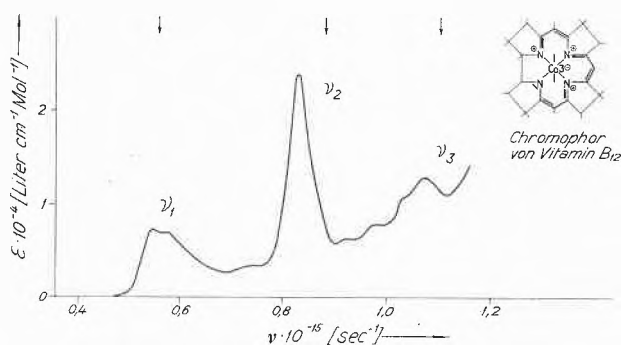


Abb. 2. Absorptionsspektrum von Vitamin B₁₂ (Kurve) und auf
Grund des zweidimensionalen Elektronengasmodells (Abschnitt D)
berechnete Lagen der Maxima der Banden ν_1 , ν_2 , ν_3 (Pfeile)

Bei näherer Betrachtung ist dem Elektron neben sei-
ner Teilchennatur Wellennatur zuzuschreiben. Die Wel-
len der π -Elektronen stehen in Analogie zu den stehen-
den Wellen einer Saite, die man sich der Molekülkette
entlangespannt denkt. Zwei ersten π -Elektronen ist die
stehende Welle mit einem Bauch zuzuschreiben, zwei
weiteren π -Elektronen die Welle mit zwei Bäuchen, usw.;
den letzten beiden für die Lichtabsorption maßgeben-
den π -Elektronen, die Welle mit n Bäuchen, falls n die
Zahl der π -Elektronenpaare in der Farbstoffkette dar-
stellt. Die Wellenlänge eines Leuchtelektrons ist somit
gleich $\lambda = 2L/n$. Da nach DE BROGLIE die Wellenlänge
eines Elektrons mit der Geschwindigkeit durch die Be-

ziehung $\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$ verknüpft ist ($h = 6,6 \cdot 10^{-27}$ erg/s,
Plancksches Wirkungsquantum), wird

$$v = \frac{h}{m\lambda} = \frac{h}{2mL} n, \quad (2)$$

und somit folgt

$$\nu_0 = \frac{v}{2L} = \frac{hn}{4mL^2} \quad (3)$$

eine Beziehung, welche ν_0 (und damit ν_1 , ν_2 , ν_3) aus L
und n zu ermitteln gestattet.

Bei weiterer Vervollständigung der Betrachtung ist
dem Licht neben seiner Wellennatur Quantennatur zu-
zuschreiben und von der Tatsache auszugehen, daß die
Absorption von Licht der Frequenz ν dann erfolgt, wenn
die Energie $h\nu$ eines Lichtquants gleich der Energie ist,
die aufgewendet werden muß, um das Leuchtelektron
aus seinem Zustand mit n Bäuchen der Elektronenwelle
in den Zustand mit $n+1$, $n+2$ oder $n+3$ Bäuchen zu
bringen. (Übergänge aus energieärmeren π -Elektronen-
zuständen in unbesetzte höhere Zustände sind bei der
gegebenen rohen Betrachtung zu vernachlässigen³). Es
folgt dann

$$\begin{aligned} \nu_1 &= \nu_0 \left(1 + \frac{1}{2n}\right) \\ \nu_2 &= 2\nu_0 \left(1 + \frac{2}{2n}\right) \\ \nu_3 &= 3\nu_0 \left(1 + \frac{3}{2n}\right), \end{aligned} \quad (4)$$

wobei ν_0 durch Gl. (3) gegeben ist. Diese Beziehungen
unterscheiden sich nur wenig von den oben erhaltenen
Ausdrücken

$$\nu_1 = \nu_0, \nu_2 = 2\nu_0, \nu_3 = 3\nu_0$$

und gehen für große Werte von n in diese über.

Auf Grund von Gl. (4) ergeben sich nur im Falle der
einfachsten Farbstoffe (symmetrische Cyanine) und
auch hier nur im Falle der Bande ν_1 (Hauptbande) mit
dem Experiment in quantitativer Übereinstimmung
stehende Aussagen über die Lage der Absorptionsban-
den³. Bei der näheren Betrachtung dieser einfachen
Farbstoffe und beim Übergang zu komplizierteren
Chromophoren ist das zur Beschreibung der Zustände
der π -Elektronen zugrunde gelegte Analogon der schwin-
genden Saite in verschiedener Hinsicht zu korrigieren
und zu erweitern, wie in den folgenden Abschnitten ge-
zeigt werden soll.

Die bekannte Tatsache, daß bei Verlängerung der Kette
eines Cyanins um eine $-\text{CH}=\text{CH}-$ -Gruppe die Wellenlänge des
Absorptionsmaximums der Hauptbande um etwa 100 m μ
anstigt, läßt sich bereits auf Grund von Gl. (1) verstehen, wenn
man $v = 1,3 \cdot 10^8$ cm/s setzt. [Dieser Wert ergibt sich auf Grund
der Tatsache, daß die Atome der mesomeren Kette abwechs-
lungsweise an einem Bauch und an einem Knoten der Welle
des Leuchtelektrons sitzen; die Wellenlänge λ des Leuchtelek-
trons ist also gleich $4l$ ($l = 1,40 \text{ \AA} =$ Länge der CC-Andert-
halbbindung) und die Geschwindigkeit gleich $v = \frac{h}{m\lambda} =$
 $1,3 \cdot 10^8$ cm/s⁻¹]. Bezeichnen wir mit $\lambda_{1,L}$ bzw. $\lambda_{1,L+2l}$ die

¹ G. M. LEWIS und M. CALVIN, *Chem. Rev.* 25 (1939) 237; L. ZECH-
MEISTER, A. L. LE ROSEN, W. A. SCHROEDER, A. POLGAR und
L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.* 65 (1943) 1940.

² R. BONNETT, J. R. CANNON, A. W. JOHNSON und A. TODD, *J. Chem.*
Soc. (London) 1957, 1148.

³ H. KUHN, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 16 (1958) 169, 17 (1959)
404.

⁴ R. ECKERT und H. KUHN, *Z. Elektrochem.* 64 (1960) 356.

Wellenlänge des Absorptionsmaximums des betrachteten Cyanins (Kettenlänge L) bzw. des um eine $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppe verlängerten Homologen (Kettenlänge $L + 2l$), so ist nach Gl. (1)

$$\begin{aligned} \Delta\lambda &= \lambda_{1,L+2l} - \lambda_{1,L} = \frac{c}{\nu_{1,L+2l}} - \frac{c}{\nu_{1,L}} \\ &= c \left(\frac{2(L+2l)}{v} - \frac{2L}{v} \right) = c \frac{4l}{v} \end{aligned}$$

und mit $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/s, $l = 1,40 \cdot 10^{-8}$ cm, $v = 1,3 \cdot 10^8$ cm/s, wird $\Delta\lambda$ gleich $128 \cdot 10^{-7}$ cm = 128 m μ .

B. Verzweigung

Im Fall eines verzweigten π -Elektronensystems sind die π -Elektronenzustände analog zu den Schwingungszuständen einer entsprechend verzweigten Saite, ähnlich wie sie im unverzweigten Fall den stationären Schwingungszuständen einer gewöhnlichen Saite entsprechen. Diese Zustände werden, vom Zustand mit der größten Wellenlänge der stehenden Welle beginnend, der Reihe nach mit den vorhandenen π -Elektronen besetzt; die Elektronen im obersten besetzten Zustand sind für die Lichtabsorption im Sichtbaren maßgebend. Auf Grund des verzweigten Saitenmodells läßt sich die Lichtabsorption einer Reihe von Verbindungen mit zum Teil überraschender Farbigkeit deuten³. Abb. 3 zeigt die

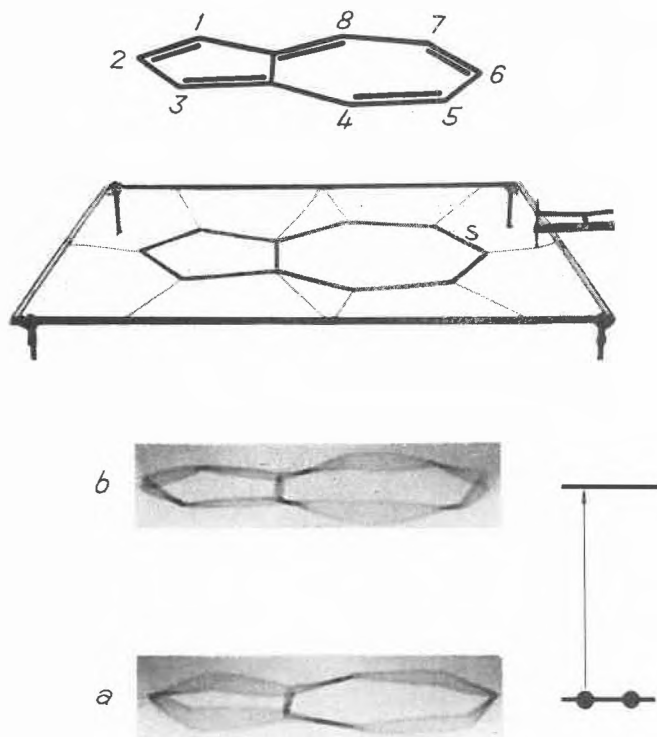


Abb. 3. Azulen. Wellenfunktion des Leuchtelektrons vor und nach dem Sprung, dargestellt durch die stehenden Wellen *a* und *b*, die man entlang der verzweigten Saite *s* erzeugen kann

Schwingungszustände, die dem obersten besetzten und dem nächsthöheren Elektronenzustand von Azulen entsprechen. Wie im Fall der unverzweigten Saite läßt sich

aus den Wellenlängen der stehenden Wellen der beiden Zustände unmittelbar die Anregungsenergie und damit die Frequenz des Absorptionsmaximums ermitteln. Der so erhaltene Wert unterscheidet sich um weniger als 20% vom experimentellen Betrag. Da die Elektronendichte proportional dem Quadrat der Wellenfunktion ist, sind die Anhäufungsstellen der Elektronenwolke an den Bäuchen der Elektronenwelle. Wie man aus Abb. 3 erkennt, sind diese Anhäufungsstellen im Zustand des Leuchtelektrons vor dem Sprung (Zustand *a*) an den Atomen 1, 3, 5, 7; nach dem Sprung (Zustand *b*) ist die Elektronendichte an diesen Atomen jedoch besonders gering. Denken wir uns an einem dieser Atome einen elektronenanziehenden Substituenten angebracht, der also eine positive Ladung am C-Atom zurückläßt, so tritt ein Gewinn an Coulombscher Energie ein, das Niveau von *a* wird gesenkt. Da nach dem Elektronensprung die Wolke am betrachteten Atom nicht mehr konzentriert ist, wird das Niveau von *b* vom betrachteten Substituenten kaum beeinflusst. Die Anregungsenergie steigt an, der Substituent bewirkt einen hypsochromen Effekt. Umgekehrt wirkt sich ein elektronenanziehender Substituent an den Stellen 2, 4, 6, 8 aus. Den gegenteiligen Effekt hat ein elektronenabstoßender Substituent. Der empirische Befund (Plattnersche Regel⁵) entspricht genau diesen Erwartungen, und das Ergebnis dieser Betrachtung deckt sich mit den Ergebnissen eingehenderer theoretischer Untersuchungen von PULLMAN, BROWN, MOFFITT und anderen⁶, die auf Grund der Molecular-Orbital-Methode durchgeführt wurden.

C. Berücksichtigung von Heteroatomen

Wir betrachten als Beispiel Kupferphthalocyanin (Abb. 4). Jeder der vier Benzolkerne stellt näherungsweise ein für sich geschlossenes Resonanzsystem dar, und als Chromophor bleibt der kräftig ausgezogene sechzehngliedrige Ring mit 18 π -Elektronen. Die Wellen der π -Elektronen in den beiden obersten besetzten Zuständen besitzen, auf den Ringumfang verteilt, acht Bäuche und dementsprechend acht Anhäufungsstellen der Elektronenwolke (Abb. 5, Zustände *a* und *b*). Im Zustand *b* sind die acht Bäuche an den acht N-Atomen, im Zustand *a* liegen sie an den Stellen der Knoten von Zustand *b*, also an den acht zwischen den N-Atomen liegenden C-Atomen. Vernachlässigen wir die Effekte, die durch den Unterschied der Elektronegativität von N und C hervorgerufen werden, so sind beide Zustände als

⁵ P. A. PLATTNER, *Helv. Chim. Acta* 24 (1951) 283; P. A. PLATTNER und E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 30 (1947) 910, 31 (1948) 804.

⁶ B. PULLMAN, M. MAYOT und G. BERTHIER, *J. Chem. Physics* 18 (1950) 257; R. D. BROWN, *Nature* 169 (1952) 286; C. A. COULSON, *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 933; H. C. LONGUET-HIGGINS und R. G. SOWDEN, *J. Chem. Soc. (London)* 1952, 1404; W. MOFFITT, *J. Chem. Physics* 22 (1954) 320; R. PARISER, *J. Chem. Physics* 25 (1956) 1112; F. GERSON und E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1877.

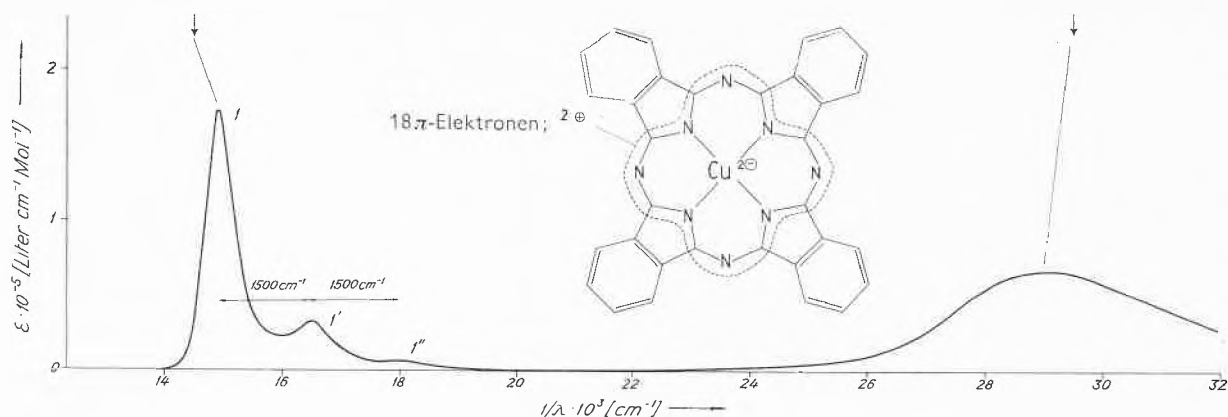


Abb. 4. Kupferphthalocyanin. Absorptionsspektrum eines in den Benzolkernen sulfurierten Produkts in Alkohol (90prozentig) (Kurve). Berechnete Lagen der Absorptionsmaxima (Pfeile)

energetisch gleichwertig zu betrachten, da die Elektronenwellenlänge λ gleich groß ist. Da jedoch Stickstoff elektronegativer ist als Kohlenstoff, besitzen die beiden Elektronen, deren Anhäufungsstellen der Ladungswolke an den N-Atomen liegen, geringere Energie als die beiden anderen Elektronen. In den beiden nächsthöheren im Grundzustand des Moleküls nicht besetzten π -Elektronenzuständen c und d (Abb. 5) erstreckt sich

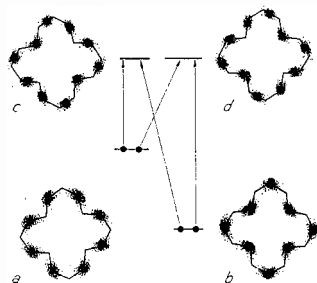


Abb. 5. Kupferphthalocyanin. Elektronenwolken und Energieniveaus der höchsten besetzten und der nächsthöheren π -Elektronenzustände

eine Wellenlänge mehr über den Ringumfang, und es sind daher zehn Anhäufungsstellen der Elektronenwolke über den Ringumfang verteilt. Wieder liegen die Wellenbäuche des einen Zustandes an den Knoten des anderen Zustandes; beide Ladungsverteilungen sind äquivalent (die eine entsteht aus der anderen durch Drehung von 90° um die Molekülmitte) und daher sind beide Zustände energetisch gleichwertig. Es sind zwei Absorptionsbanden zu erwarten, die den Übergängen $a \rightarrow c$, $a \rightarrow d$ und $b \rightarrow c$, $b \rightarrow d$ entsprechen.

Die Anregungsenergien und damit die Frequenzen der beiden Absorptionsmaxima lassen sich leicht ermitteln³. Es ist

$$\nu_{a \rightarrow c, d} = \nu_0 - \alpha \quad \nu_{b \rightarrow c, d} = \nu_0 + \alpha, \quad (6)$$

wo

$$\nu_0 = \frac{9}{2} \frac{h}{U^2 m} \quad (6a)$$

die Frequenz bei Vernachlässigung des Elektronegativitätsunterschiedes von N und C ist und

$$\alpha = \frac{1}{h} \left(4A_{=N-} + 4A_{=N-}^{\ominus} \right) \cdot \frac{2}{U}$$

Metall

diesem Unterschied Rechnung trägt. Darin ist $U = 16 l$ (Ringumfang) und $A_{=N-} = 3,9 \cdot 10^{-20}$ erg/cm bzw. $A_{=N-}^{\ominus} =$

$4,5 \cdot 10^{-20}$ erg/cm ein Parameter, der für den Elektronegativitätsunterschied von $=CH-$ und $=N-$ bzw. $=N-$ maßgebend ist.

Metall

Nach der korrespondenzmäßigen Betrachtung gemäß Abschnitt A ist die Umlaufgeschwindigkeit eines Leuchtelektrons (Wellenlänge $U/4$) gleich $v = h/(m \cdot U/4)$; die Umlauffrequenz und somit die Frequenz des Absorptionsmaximums bei Vernachlässigung des Elektronegativitätsunterschiedes von N und C ist also gleich $\nu_0 = v/U = 4h/(m \cdot U^2)$. Die Beziehung unterscheidet sich von Gl. (6a) nur darin, daß der Faktor 4 anstelle von $9/2$ steht.

Man findet, daß die Maxima an den durch Pfeile in Abb. 4 angedeuteten Stellen liegen sollten. Die gute Übereinstimmung mit der Erfahrung (Kurve) ist überraschend. Das Spektrum bezieht sich auf ein in den Benzolringen sulfuriertes Produkt in einer Lösung von 90% Alkohol und 10% Wasser⁷. In diesem Medium liegen Einzelmoleküle vor, und die Banden sind einfach. Bei höherem Wassergehalt besitzen die Banden kompliziertere Struktur, was darauf beruht, daß ein Gemisch von Monomeren und Dimeren, bei höherer Konzentration ein Gemisch von Dimeren und Tetrameren, vorliegt⁷. Es wäre von Interesse, an anderen Stellen im inneren Ring eines Phthalocyanins N-Atome einzuführen oder N-Atome durch C-Atome zu vertauschen. Dadurch müßten starke voraussehbare Farbverschiebungen eintreten.

Im Falle der freien Base des Phthalocyanins (Abb. 6) besitzt die Bande im Sichtbaren auch unter Bedingun-

⁷ E. SCHNABEL, H. NÖTHER und H. KUHN, in Vorbereitung.

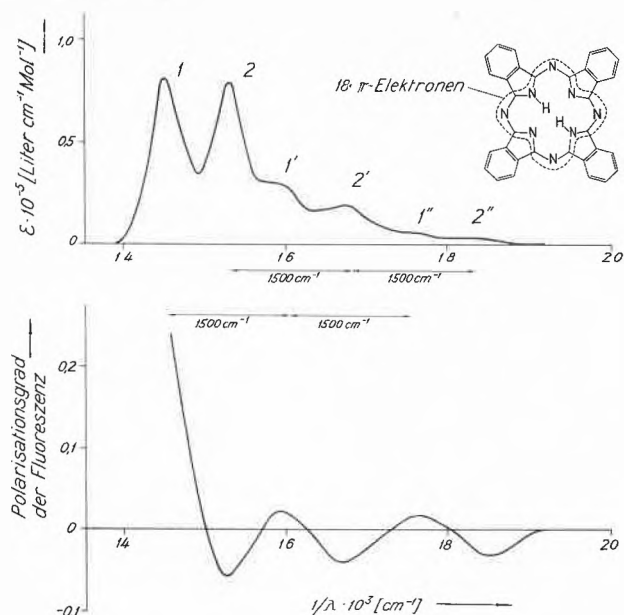


Abb. 6. Phthalocyanin, freie Base. In den Benzolringen sulfuriertes Produkt in Glycerin. Extinktionskoeffizient ϵ und Fluoreszenzpolarisationsgrad in Abhängigkeit von der Wellenzahl des Erregerlichts. Die Banden 1, 1', 1'' entsprechen dem Übergang $a \rightarrow c$, die Banden 2, 2', 2'' dem Übergang $a \rightarrow d$

gen, wo Einzelmoleküle vorliegen (10^{-5} molare Lösung des in den Benzolringen sulfurierten Produktes in 70prozentigem Alkohol oder in Glycerin) kompliziertere Struktur (Abb. 6). Die Aufspaltung in zwei starke Banden (1 und 2) kommt dadurch zustande, daß die beiden Zustände c und d hier nicht mehr wie im Metallkomplex äquivalent sind. Bei c liegen an den N-Atomen, welche mit H-Atomen verknüpft sind, Anhäufungsstellen der Elektronenwolke, bei d an den beiden anderen (weniger elektronegativen) N-Atomen. c ist daher energieärmer als d . Die kleinen Banden entsprechen Übergängen in höhere Schwingungsquantenzustände. 1' und 1'' sind wie 1 dem Elektronensprung $a \rightarrow c$ zuzuschreiben, 2' und 2'' wie 2 dem Sprung $a \rightarrow d$. Die Übergangsmomente von $a \rightarrow c$ und $a \rightarrow d$ stehen senkrecht aufeinander; da das Übergangsmoment der Fluoreszenzbande (Übergang $c \rightarrow a$) parallel zum Übergangsmoment von $a \rightarrow c$ liegt, ist zu erwarten, daß der Polarisationsgrad p des Fluoreszenzlichts einer Lösung des Farbstoffs in einem viskosen Medium im Bereich der Banden

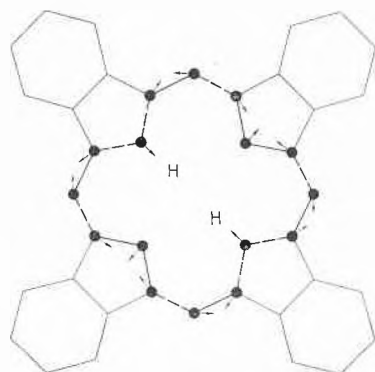


Abb. 7. Phthalocyanin, freie Base. Beim Elektronenübergang $a \rightarrow c$ angeregte Normalschwingung des Molekülgerüsts

1, 1', 1'' positiv, im Bereich der Banden 2, 2', 2'' negativ ist. Dies wird tatsächlich festgestellt⁸ (Abb. 6).

Betrachten wir das Zustandekommen der Banden 1' und 1'' (die Betrachtung kann sofort auf die Banden 2' und 2'' und auf die Banden 1' und 1'' von Abb. 4 übertragen werden): Beim Übergang eines Elektrons aus dem Zustand a in den Zustand c nimmt die π -Elektronendichte in den in Abb. 7 kräftig ausgezogenen Bindungen zu, in den gestrichelten Bindungen ab; die erstgenannten Bindungen werden also verkürzt, die letztgenannten verlängert. Die Zunahme der π -Elektronendichte über den kräftig ausgezogenen Bindungen rührt daher, daß nach Abb. 5 über jeder dieser Bindungen im Zustand c ein Dichtemaximum ist, während die Dichtemaxima im Zustand a über den C-Atomen liegen. Es wird somit die in Abb. 7 angedeutete Normalschwingung angeregt. Die Frequenz dieser Normalschwingung ist etwa gleich der Frequenz, die man der Valenzschwingung einer CN-Anderthalbbindung zuzuschreiben hat ($\nu_0/c = 1500 \text{ cm}^{-1}$) und die sich beispielsweise aus dem IR-Spektrum von Melamin⁹ ergibt. Man erwartet also, daß der Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Schwingungsteilbanden etwa 1500 cm^{-1} beträgt. Dies ist tatsächlich der Fall (Abb. 6). Je stärker die betrachtete Normalschwingung angeregt wird, je stärker also beim Elektronensprung die Bindungslängen geändert werden, um so stärker treten die höheren (bei höheren Frequenzen liegenden) Schwingungsteilbanden hervor. Es verhalten sich die Intensitäten aufeinanderfolgender Schwingungsteilbanden (bei der Teilbande niedrigster Frequenz beginnend) wie $1 : a : \frac{a^2}{2!} : \frac{a^3}{3!} : \dots$, wobei der Parameter a dadurch gegeben ist, daß die Größe $\sqrt{2a}$ das Verhältnis ist zwischen der Amplitude, mit welcher die betrachtete Normalschwingung beim Elektronensprung angeregt wird, und der Amplitude, die nach der klassischen Mechanik der zugehörigen Nullpunktsschwingung zuzuschreiben wäre¹⁰.

Aus der Elektronendichteänderung, die sich auf Grund des Modells ergibt, kann die Änderung der Bindungslänge und damit der Wert von a abgeschätzt werden. Es ist, wie im folgenden näher ausgeführt wird, $a \approx 0,2$. Die Intensitäten der Banden 1, 1' und 1'' müßten sich demnach etwa wie $1 : 1/5 : 1/50$ verhalten. Tatsächlich ist nach Abb. 6 die Bande 1' viermal kleiner als 1, und 1'' ist gerade noch feststellbar. Entsprechendes gilt für 2, 2', 2''.

Nach dem Elektronengasmodell folgt, daß beim Sprung $a \rightarrow c$ die π -Elektronendichte in der Mitte jeder in Abb. 7 kräftig dargestellten Bindung um etwa 5% zunimmt, in der Mitte jeder schwach angedeuteten Bindung um etwa 5% abnimmt¹¹.

⁸ F. BÄR, H. LANG, E. SCHNABEL und H. KUHN, im Druck.

⁹ A. ROOSENS, *Bull. Soc. Chim. Belges* 59 (1950) 377.

¹⁰ F. BÄR, W. HUBER und H. KUHN, *Z. Elektrochem.* 64 (1960) 551.

¹¹ Zu diesem Ergebnis gelangt man auf Grund des verfeinerten eindimensionalen Elektronengasmodells von Abschnitt D, und zu praktisch derselben Aussage führt auch das Elektronengasmodell in seiner einfachsten Form (Beschreibung der Elektronenzustände durch Sinuswellen).

Die betrachteten Bindungen werden also zunächst um etwa 5% des Unterschiedes zwischen der Bindungslänge einer CN-Einfachbindung und einer CN-Andertalbbindung (0,1 Å) verkürzt bzw. verlängert. Da jedoch bei der Verkürzung bzw. Verlängerung einer Bindung die π -Elektronendichte in der Bindung wiederum zu- bzw. abnimmt, tritt eine etwa doppelt so große Verkürzung bzw. Verlängerung auf, als oben zunächst angenommen wurde, d. h. die betrachteten Bindungen verändern beim Übergang vom Grundzustand zum betrachteten Elektronenanregungszustand ihre Gleichgewichtslängen um 0,01 Å. Dadurch wird, wie erwähnt, die Normalschwingung in Abb. 7 angeregt, wobei näherungsweise angenommen werden kann, daß alle Atome im Innenring mit derselben Amplitude γ um ihre neue Gleichgewichtslage schwingen, wobei $\gamma \approx 0,01 \text{ \AA} / \sqrt{3}$ ist (vgl. Abb. 7). Unter dieser Voraussetzung wird

$$\sqrt{2a} = \frac{\gamma}{(1/2\pi)\sqrt{h/(M_{ges}v_0)}}, \quad (7)$$

wobei $M_{ges} = (8 \cdot 12 + 8 \cdot 14)/(6 \cdot 10^{23}) \text{ g} = 3,5 \cdot 10^{-22} \text{ g}$ die gesamte schwingende Masse darstellt und h wiederum das Plancksche Wirkungsquantum ist. Durch Einführen der angegebenen Werte in diese Beziehung folgt, wie oben erwähnt, der Betrag $a = 0,2$. Die hier gegebene einfache Betrachtungsweise führt auch im Falle der Polyene und Polyine, wo eingehendere Untersuchungen^{10,12} vorliegen, zu einer mit dem Experiment in Übereinstimmung stehenden Beschreibung der Schwingungsstruktur der Hauptbande.

D. Berücksichtigung des Potentialverlaufs entlang der Molekülkette

Bei näherer Betrachtung ist zu berücksichtigen, daß sich ein π -Elektron nicht frei entlang der Molekülkette bewegen kann, sondern sich in einem durch das Molekülgerüst gegebenen Potential $V(s)$ befindet. Diese Tatsache ist beispielsweise für die Lichtabsorption des kürzlich von SONDHEIMER¹³ dargestellten vielgliedrigen durchkonjugierten Kohlenstoffrings von Abb. 8 wichtig,

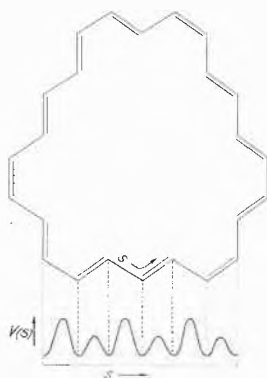


Abb. 8. Cyclotetracosadodecaen. Ausschnitt aus dem Potential $V(s)$ eines π -Elektrons, das man sich der Kette entlanggeführt denkt (schematisch)

da hier wie bei Polyenen abwechselungsweise Einfachbindungen (Bindungsabstand 1,47 Å) und Doppelbindungen

¹² H. KUHN, W. HUBER und F. BÄR, *Calcul des Fonctions d'Onde Moléculaire*, Editeur Centre Nationale de Recherche Scientifique, Paris 1958, S. 179.

¹³ F. SONDHEIMER und R. WOLOVSKY, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 4755.

(Bindungsabstand 1,34 Å) vorliegen¹⁴. Die potentielle Energie $V(s)$ eines π -Elektrons, das man sich der Kette entlanggeführt denkt (Koordinate s), besitzt den in Abb. 8 für einen Ausschnitt schematisch angedeuteten Verlauf. $V(s)$ ist in der Mitte jeder Doppelbindung tiefer als in der Mitte jeder Einfachbindung. Der Potentialverlauf läßt sich auf Grund gewisser Modellvorstellungen^{12,3} leicht angeben und durch Superposition von Anteilen jedes einzelnen Atoms erhalten.

Die Zustände eines Elektrons in einem in dieser Weise vorgegebenen Potential lassen sich mit Hilfe eines elektrischen Analogrechners ermitteln. Das Prinzip dieses Rechners beruht auf der bekannten Analogie zwischen elektrischen, mechanischen und wellenmechanischen Systemen¹⁶. Er besteht aus einer (in dem hier betrachteten Fall zu einem Ring geschlossenen) Kette von Schwingkreisen, die durch gleiche Kapazitäten miteinander gekoppelt sind. Jeder Schwingkreis wird einem Punkt im Potential $V(s)$ zugeordnet, und die Kapazität des Schwingkreises wird so festgelegt, daß sie bis auf einen Proportionalitätsfaktor gleich ist der potentiellen

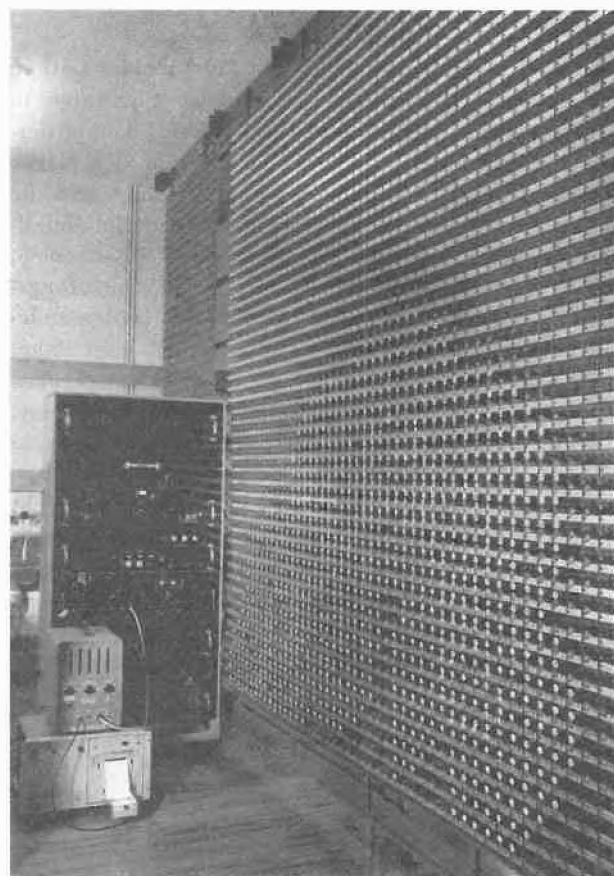


Abb. 9. Analogrechner zur Ermittlung der Wellenfunktionen und Eigenwerte der Energie eines Elektrons im zweidimensionalen Potentialfeld

¹⁴ Dies ergibt sich auf Grund einer entsprechenden theoretischen Untersuchung, wie sie in vorangehenden Arbeiten¹² im Fall der Polyene und Polyacetylene durchgeführt wurde¹⁵.

¹⁵ K. DREXHAGE und H. KUHN, in Vorbereitung.

¹⁶ Vgl. H. KUHN, *Chimia* 9 (1955) 237.

Energie $V(s)$ am entsprechenden Punkt. Die Selbstinduktionen aller Schwingkreise und die Kopplungskapazitäten sind alle gleich groß. Man regt mit Wechselspannung an und ändert die Frequenz. Bei bestimmten Frequenzen stellen sich Eigenschwingungen des gesamten Systems ein; es bilden sich entlang der Kette stehende Wellen aus, die den Elektronenwellen entsprechen. Ist eine solche Eigenschwingung angeregt, so kann durch Abtasten der Spannungsamplitude an jedem Schwingkreis die entsprechende Elektronenwellenfunktion ermittelt werden. Aus der Eigenfrequenz kann die Energie des entsprechenden Elektronenzustandes bestimmt werden. Aus Energien und Wellenfunktionen der interessierenden Elektronenzustände lassen sich Lage und Intensität der Absorptionsbanden angeben.

In noch besserer Näherung sind die π -Elektronen als Elektronen zu behandeln, die sich in einem zweidimensionalen Potential $V(x,y)$ befinden. Der genaue Verlauf des Potentials kann wiederum auf Grund von bestimmten Modellvorstellungen leicht durch Superposition der Anteile jedes Atoms ermittelt werden. Das Problem läßt sich mit einem entsprechenden Analogrechner lösen, in welchem das Potentialgebirge $V(x,y)$ durch ein Netz von Schwingkreisen simuliert wird. Abb. 9 zeigt eine Teilansicht des Rechners, der zusammen mit W. HUBER, F. P. SCHÄFER, F. BÄR, H. MARTIN, W. KNAAK und H. DEHNERT entwickelt wurde. Zur Nachbildung der interessierenden Funktionen $V(x,y)$ sind 4000 Schwingkreise vorhanden. An jedem Verknüpfungspunkt des Netzwerkes wird die Spannung automatisch abgetastet. Ein Signal, das die abgetastete Spannung angibt, wird auf ein Tonband gegeben und dort zunächst für jeden Punkt des Netzes gespeichert. Da die *normierte* Wellenfunktion interessiert, muß zunächst die Summe der Quadrate der gespeicherten Werte gebildet werden, und jeder Wert muß durch diese Quadratsumme geteilt werden; diese Operationen geschehen auf elektronischem Wege. Das Ergebnis wird automatisch gedruckt. Diese Vorrichtung wurde von F. P. SCHÄFER entwickelt.

Auch ohne nähere Betrachtung der Ergebnisse, die mit den genannten Analogrechnern erhalten werden, kann das recht komplizierte Spektrum von Cyclotetracosadodecaen¹⁷ (Abb. 11) quantitativ gedeutet werden¹⁵. Man findet leicht durch Abzählen der π -Elektronen, daß sich im höchsten besetzten Elektronenzustand (wie bei den Polyenen) an jeder Doppelbindung ein Bauch der Elektronenwelle, also eine Anhäufungsstelle, befindet (Abb. 10, Zustand *c*). Im untersten unbesetzten Zustand hat die Welle gleich viele Bäuche, die sich aber nun in jeder Einfachbindung (Abb. 10, Zustand *d*) befinden. Wäre das Potential entlang der Molekülkette konstant, so müßte beiden Zuständen dieselbe Energie zugeschrieben werden, da die de-Broglie-Wellenlänge in beiden Fällen gleich groß ist. Da die Anhäufungsstellen der Elektronenwolke von Zustand *c* an Stellen tieferer

potentieller Energie liegen als die Anhäufungsstellen von Zustand *d*, ist *c* energieärmer als *d*. Nach einer vor längerer Zeit gegebenen einfachen Behandlung der Polyene ist der Energieunterschied zwischen diesen Zuständen

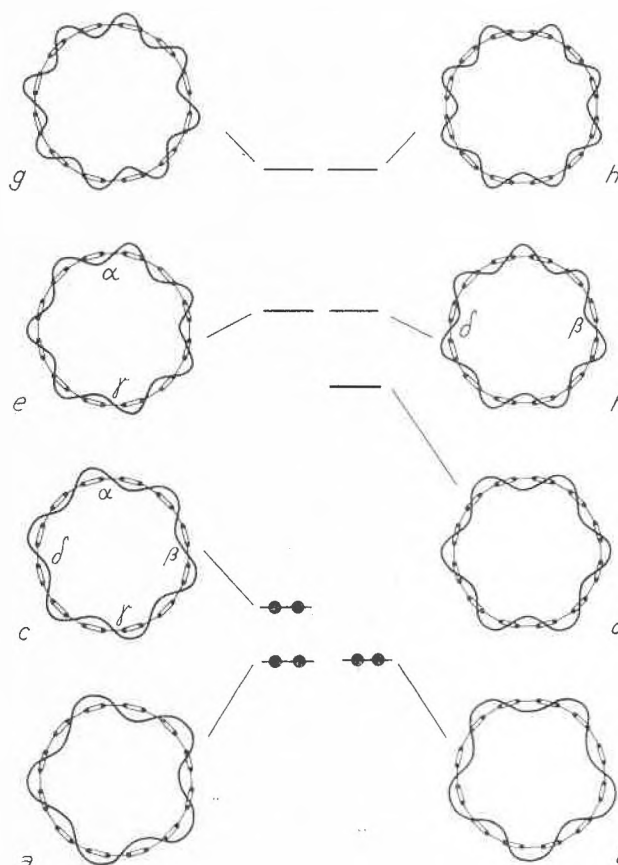


Abb. 10. Cyclotetracosadodecaen. Elektronenwellen und Energie-niveaus der höchsten besetzten und nächst höheren Zustände von π -Elektronen. Molekülkette schematisierend auf Kreis dargestellt

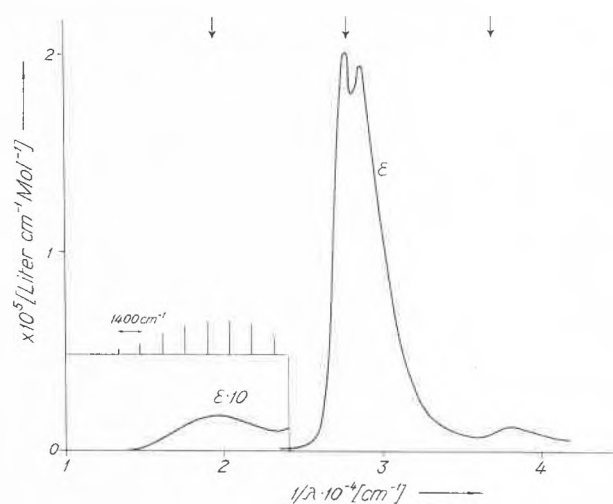


Abb. 11. Cyclotetracosadodecaen. Absorptionsspektrum in Isooktan nach SONDHEIMER (Kurve). Berechnete Lagen der Absorptionsmaxima (Pfeile). Berechnete Lagen und relative Intensitäten der Schwingungsteilbanden der langwelligsten Absorptionsbande (Striche)

¹⁷ Herr Professor SONDHEIMER hat uns das Spektrum in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt.

gleich 2,4 eV¹⁸. Das Maximum der langwelligen schwachen Bande, welche dem Übergang $c \rightarrow d$ entspricht, müßte somit bei 520 $m\mu$ liegen. Die genauere Untersuchung¹⁵ liefert den Wert 535 $m\mu$. Die Werte stehen mit dem experimentellen Befund (Abb. 11) in guter Übereinstimmung.

Es stellt sich die Frage, warum die langwellige Bande so überraschend breit ist. Nach Anregung des Moleküls in dieser Bande sind die Elektronenzustände c und d durch je ein Elektron besetzt. Da die Wellenbäuche und damit die Anheftungsstellen der Elektronenwolke im Zustand c an den Doppelbindungen, im Zustand d an den Einfachbindungen liegen, ist die den beiden Elektronen insgesamt zuzuschreibende Wolke gleichmäßig über den Ring verschmiert. Da sich auch die Wolken der übrigen besetzten Elektronenzustände zu einer gleichmäßig über den Ringumfang verteilten Wolke ergänzen, sind im betrachteten Elektronenanregungszustand des Moleküls alle CC-Bindungen als Aderhalbbindungen zu betrachten, und es ist ihnen (wie den CC-Bindungen im Grundzustand von Benzol¹⁹) eine Gleichgewichtslänge von 1,40 Å zuzuschreiben. Da im Grundzustand des betrachteten zyklischen Polyens die Bindungslängen alternierend 1,34 Å und 1,47 Å betragen, findet nach der Elektronenanregung sofort eine Verkürzung aller Einfachbindungen und eine Verlängerung aller Doppelbindungen statt, und es setzt eine CC-Valenzschwingung ein. Aus der angegebenen Bindungslängeänderung kann leicht der Parameter a ermittelt werden, und es ergibt sich der Wert $a = 7$ ²⁰. (Da die Bindungslängenänderung etwa 6 mal so groß ist wie im oben betrachteten Fall des Phthalocyanins, ist a rund $6^2 = 36$ mal so groß wie in jenem Fall). Man erwartet daher Schwingungsteilbanden im Intensitätsverhältnis $1 : a^2/2! : a^3/3! : \dots$ usw., also im Verhältnis $1 : 7 : 24,5 : \dots$, deren Abstand durch die reziproke Wellenlänge der angeregten CC-Valenzschwingung gegeben ist, welche etwa 1400 cm^{-1} beträgt (Abb. 11). Nimmt man an, daß die Schwingungsteilbanden durch Lösungsmittelleffekte

verschmiert sind, so folgt eine Bandenform, welche mit der Form der beobachteten Bande praktisch übereinstimmt (Abb. 11).

Die Hauptbande entspricht Übergängen von c (Abb. 10) in die Zustände e und f , in welchen sich eine Welle mehr über den Ringumfang erstreckt als in den Zuständen c und d . Der Sprung $c \rightarrow e$ entspricht praktisch genau der Hauptbande eines Polyens mit sechs konjugierten Doppelbindungen. Dies folgt daraus, daß die Wellenfunktionen der Zustände c und e unverändert bleiben, wenn wir die Kette an den Stellen α und γ unterbrochen denken. Entsprechendes gilt für den Übergang $c \rightarrow f$, falls man die Kette an den Stellen β und δ unterbrochen denkt. Es ist daher bei derselben Wellenlänge, wo die Hauptbande von Dodecahexaen liegt (bei 360 $m\mu$ ²¹) eine starke Bande zu erwarten. Diese Erwartung wird durch den experimentellen Befund bestätigt (Abb. 11). Wären alle Einfachbindungen unter sich als gleichwertig zu betrachten und ebenso alle Doppelbindungen, so müßten die Banden, die den Übergängen $c \rightarrow e$ und $c \rightarrow f$ entsprechen, zusammenfallen. Am Kalottenmodell ist jedoch zu erkennen, daß eine ebene Anordnung des Moleküls sterisch gehindert ist und gewisse Einfachbindungen stärker als andere aus der Ebene herausgedreht sind, also nicht als gleichwertig mit den anderen zu betrachten sein werden¹⁵. Es ist daher zu erwarten, daß die Energieniveaus der Zustände e und f nicht genau zusammenfallen, und es ist somit nicht überraschend, daß die Bande bei 360 $m\mu$ ein Doppelmaximum besitzt (Abb. 10).

Die nähere Betrachtung¹⁵ zeigt, daß an der Hauptbande bei 360 $m\mu$ auch die Übergänge $a \rightarrow d$, $b \rightarrow d$, $a \rightarrow e$, $b \rightarrow e$, $a \rightarrow f$, $b \rightarrow f$ (Abb. 10) und Übergänge aus den unterhalb von a und b liegenden Zuständen mit vier über den Ringumfang sich erstreckenden Wellen in Zustand d beteiligt sind; diesen Übergängen ist jedoch (wie sich bei Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen gemäß Abschnitt E zeigt) insgesamt eine 30 mal kleinere Oszillatorenstärke zuzuschreiben als den Übergängen $c \rightarrow e$ und $c \rightarrow f$; die jenen weiteren Übergängen entsprechenden Banden werden daher im Untergrund der Hauptbande verborgen sein.

Ferner ergibt sich, daß die schwache Bande bei 260 $m\mu$ (Abb. 11) mit den Übergängen aus den unterhalb von a und b liegenden Zuständen (mit vier über den Ringumfang sich erstreckenden Wellen) in die Zustände e und f verknüpft ist, ebenso mit den Übergängen $c \rightarrow g$ und $c \rightarrow h$. Es ist zu erwarten, daß die Maxima dieser Übergänge bei 270 $m\mu$ auftreten und daß die letztgenannten Übergänge eine etwa 10 mal kleinere Oszillatorenstärke besitzen als die erstgenannten, falls die Molekülform von Abb. 8 zugrunde gelegt wird. Bei Zugrundelegung der unten diskutierten Molekülform von Abb. 12 ist dagegen die für die Übergänge $c \rightarrow g$, $c \rightarrow h$ berechnete Oszillatorenstärke merklich größer, als man auf Grund des Experiments (Abb. 11) erwartet. Dies deutet darauf hin, daß die Molekülform in Abb. 8 und nicht die Form in Abb. 12 wirklich ist.

Die Oszillatorenstärken der Banden bei 360 $m\mu$ und 260 $m\mu$ können leicht berechnet werden¹⁵, und es folgen bei Zugrundelegung der Molekülform von Abb. 8 die Werte 3,4 und 0,3. In guter Übereinstimmung da-

¹⁸ Bei roher Betrachtung kann anstelle des Potentials von Abb. 8 ein Potential zugrunde gelegt werden, das die Form einer Sinuswelle mit Wellentälern an den Doppelbindungen und Wellenberg an den Einfachbindungen hat (Amplitude V_0). Im Fall $V_0 = 2,4$ eV ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den nach diesem Modell berechneten Wellenlängen der Absorptionsmaxima der Polyene mit der Erfahrung^{3,12}. Im vorliegenden Fall eines zyklischen Polyens ergibt sich auf Grund dieses Modells, daß der Energieunterschied zwischen oberstem besetztem und nächsthöherem Zustand gleich $0,999 V_0$, also wie oben erwähnt gleich 2,4 eV ist.

¹⁹ L. PAULING, *Nature of the Chemical Bond*, 2. Auflage, Cornell University Press, Ithaca 1960, S. 235.

²⁰ Die Doppelbindungen verlängern sich um $(1,40 - 1,34) \text{ \AA} = 0,06 \text{ \AA}$, und die Einfachbindungen verkürzen sich um $1,47 - 1,40 = 0,07 \text{ \AA}$. Bei der so angeregten Normalschwingung (Frequenz $\nu_0 = 1400 \text{ cm}^{-1} \cdot c = 4,2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$) schwingen alle 24 CH-Gruppen, deren Massen man sich vereinfachend in den C-Kernen vereinigt denkt (Gesamtmasse $M_{\text{ges}} = 24 \cdot 13/6 \cdot 10^{23} \text{ g} = 5 \cdot 10^{-22} \text{ g}$), mit näherungsweise gleicher Amplitude ($\gamma = 0,06 \text{ \AA} / \sqrt{3}$) um ihre neuen Gleichgewichtslagen¹⁵. Durch Einführen der angegebenen Werte in Gl. (7) folgt der oben erwähnte Betrag $a = 7$.

²¹ L. ZECHMEISTER, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 15 (1958) 31.

mit ergeben sich experimentell die Beträge 3,14 und 0,25. Im Fall der Bande bei $520\text{ m}\mu$ hängt der berechnete Wert der Oszillatorenstärke empfindlich von den Annahmen über die Atomanordnung ab, da der Übergang bei vollkommen ebener und symmetrischer Anordnung verboten wäre. Unter der Annahme, daß gewisse Bindungen so aus der Ebene herausgedrückt seien, wie es am Kalottenmodell als plausibel erscheint, ergibt sich, daß der Übergang erlaubt ist und eine Intensität besitzt, welche der beobachteten ungefähr entspricht.

Ein Weg zur Berechnung der Oszillatorenstärken und Richtungen der Übergangsmomente von Absorptionsbanden sei im folgenden am Beispiel der Form a in Abb. 12 des betrachteten Moleküls und am Übergang $c \rightarrow e$ angedeutet. Diese Form ist, ebenso wie verschiedene fast ebene Formen¹³, in Betracht zu ziehen, wie man am Kalottenmodell ansehen kann¹⁵. Da eine numerische Berechnung der Oszillatorenstärken insbesondere im Fall nicht ebener Moleküle sehr mühsam ist, verwenden wir einen Analogrechner¹⁵. Man ermittelt in der oben erwähnten Weise die eindimensionalen Wellenfunktionen Ψ_c und Ψ_e des Elektrons vor und nach dem Sprung, bildet das Produkt der beiden Funktionen, trägt dieses Produkt graphisch gegen s (Koordinate entlang der Molekülkette) auf eine Bleifolie auf und schneidet die Abschnitte aus, welche die Funktion $\Psi_c \Psi_e$ mit der Abszissenachse bildet. Ein Drahtmodell M , welches die Form des Molekülgerüsts besitzt und denselben Maßstab hat wie die Abszissenachse in der graphischen Auftragung von $\Psi_c \Psi_e$ und ein zweites spiegelbildliches Modell M' werden an den Enden einer um ihren Mittelpunkt 0 allseitig drehbaren Achse A so befestigt, daß dieser Mittelpunkt zum Inversionszentrum wird (Abb. 12). Das System ist dann bei beliebiger Richtung der

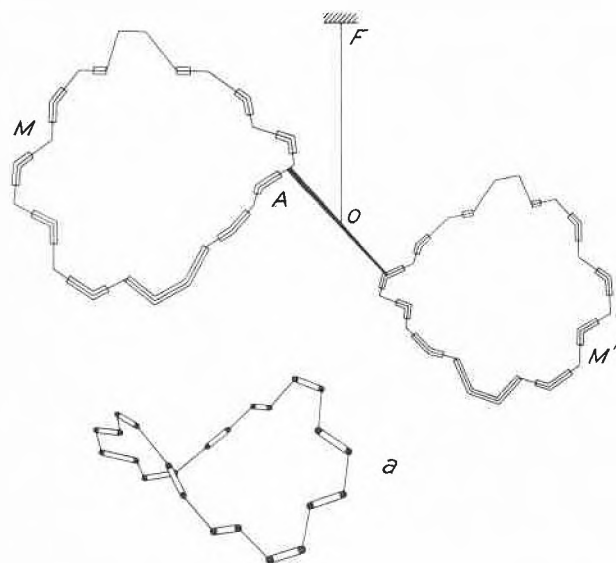


Abb. 12. Analogrechner für Oszillatorenstärke und Polarisation von Absorptionsbanden. Achse A in Mittelpunkt 0 aufgehängt. An A sind Molekülmodell M (mit positiven Anteilen von $\Psi_c \Psi_e$) und spiegelbildliches Modell M' (mit negativen Anteilen von $\Psi_c \Psi_e$) befestigt. Das Übergangsmoment besitzt die Richtung $F0$ des Lotes

Achse A stets in der Schwebelage. Nun wickelt man alle Abschnitte, welche die positiven Teile der Funktion $\Psi_c \Psi_e$ mit der Abszissenachse bilden, an die zugehörige Stelle auf dem Drahtmodell des Molekülgerüsts, und alle Abschnitte, welche die negativen Teile bilden, an die zugehörige Stelle auf dem spiegelbildlichen Modell (Abb. 12). Das Gebilde ist dann nicht mehr in der Schwebelage, sondern nimmt eine bestimmte stabile Lage an. Man kann zeigen, daß die Richtung des Lotes die Richtung des Übergangsmomentes darstellt. Die Achse A wird nun mit einer zweiten Achse A' , welche A im Mittelpunkt 0 trifft und lotrecht steht, fest verbunden. Die ganze in sich feste Anordnung $M M' A A'$ ist um 0 allseitig frei drehbar. Man bringt nun auf der Achse A' ein Gewicht an und verschiebt es so lange, bis die Anordnung wieder (bei beliebiger Richtung der Achse) in der Schwebelage ist. Aus der Größe des Gewichts und dessen Abstand vom Drehpunkt 0 ergibt sich die Oszillatorenstärke der Bande.

E. Berücksichtigung der Coulombschen Wechselwirkung des Leuchtelektrons mit anderen Elektronen

Bei genauerer Betrachtung muß berücksichtigt werden, daß nicht nur das Leuchtelektron, sondern auch die anderen Elektronen im Molekül durch das elektrische Feld der Lichtwelle beeinflusst werden und dann ihrerseits durch ihre COULOMBSche Ladung das Leuchtelektron beeinflussen. Die Wirkung, welche die σ -Elektronen des Farbstoffmoleküls und die Elektronen der Lösungsmittelmoleküle auf das Leuchtelektron ausüben, kann man dadurch berücksichtigen, daß man die Molekülsubstanz einerseits und das Lösungsmittel andererseits als Dielektrika verschiedener Dielektrizitätskonstanten betrachtet²². Es stellt sich dann die Aufgabe, bei gegebenem äußerem Feld E das am Leuchtelektron angreifende Feld F zu ermitteln. Diese Aufgabe ist bis jetzt nur im Fall kugelförmiger und ellipsoidaler Teilchen behandelt worden, und es ist von Interesse, das Feld F im Inneren eines beliebig geformten Moleküls zu kennen. Um die numerische Behandlung dieses Problems, die in jedem Einzelfall sehr mühsam wäre, zu umgehen, kann von der bekannten Tatsache ausgegangen werden, daß die Potentialverteilung in einem elektrostatischen Feld mit der Potentialverteilung in einem analogen stationären elektrischen Feld, einem Elektrolyttrog, übereinstimmt²³. Zwischen zwei parallelen Kupferplatten (Abstand d), die in einen Elektrolyten eintauchen und an denen die Spannung V angelegt ist, ist ein elektrisches Feld $E' = V/d$ vorhanden, das dem elektrischen Feld E der Lichtwelle entspricht. In

²² Siehe z. B. C. J. F. BÖTTCHER, *Theory of Electric Polarisation*, Elsevier Publishers, Amsterdam 1952.

²³ Das Prinzip ist von verschiedenen Autoren²⁴ als Analogrechner angewandt worden, um das Feld im Innern von Röhren zu berechnen, allerdings nur in Fällen mit räumlich konstanter Dielektrizitätskonstante.

²⁴ R. THEILE und J. HIMPAN, *Telefunkenröhre* 18 (1940) 50; F. REINIGER, *Philips techn. Rdsch.* 17 (1956) 220; W. J. KARPLUS, *Analog Simulation*, New York 1958, S. 157.

diesen Elektrolyten wird ein Körper von der Form des interessierenden Moleküls gebracht, der ebenfalls aus leitfähigem Material besteht, und zwar muß das Verhältnis der Leitfähigkeit des Außenmediums zur Leitfähigkeit dieses Körpers gleich sein dem Verhältnis der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zur Dielektrizitätskonstante des Moleküls. Mit einer Sonde wird dann das Potential im maßgebenden Bereich im Innern des Modells abgetastet. Aus dem Gradienten F' dieses gemessenen Potentials in einem betrachteten Punkt ergibt sich das innere Feld F am entsprechenden Punkt im Inneren des Moleküls, da die Beziehung $F/E = F'/E'$ gelten muß. Praktisch genügt es, aus Symmetriegründen Modelle von Halbmolekülen zu benutzen, die dadurch erhalten werden, daß Hohlmodelle aus Polyäthylen hergestellt werden, die in den Außen elektrolyten eintauchen und mit einem Innenelektrolyten anderer Leitfähigkeit gefüllt werden. Viele kurze Kupfernägel durchstecken nagelbrettähnlich den Polyäthylenmantel und stellen so an jeder Stelle des Mantels Potentialgleichheit zwischen den angrenzenden Punkten des Innenelektrolyts und des Außenelektrolyts her²⁵.

Bei der näheren Betrachtung der Lichtabsorption und bei Untersuchung metastabiler Zustände ist es wichtig, die Wechselwirkung des Leuchtelektrons mit den anderen für das Absorptionsspektrum des Farbstoffs im Sichtbaren und nahen Ultraviolett maßgebenden π -Elektronen zu berücksichtigen. Die quantenmechanische Betrachtung führt unter gewissen vereinfachten Annahmen auf dasselbe System von Differentialgleichungen, welches auch das Verhalten eines Systems gekoppelter Oszillatoren beschreibt, die von einer periodisch wirkenden Kraft angeregt werden; die Eigenfrequenzen und Kopplungsgrößen sind durch die Einzelwellenfunktionen der π -Elektronenzustände festgelegt und lassen sich daher angeben, wenn die Eielektronwellenfunktionen (etwa in der in Abschnitt D beschriebenen Weise) ermittelt worden sind. Das Verhalten eines Systems gekoppelter mechanischer Oszillatoren bei Einwirkung einer periodisch wirkenden äußeren Kraft läßt sich unter Umgehung mühsamer numerischer Berechnungen leicht angeben, indem man experimentell untersucht, wie sich ein analoges System gekoppelter elektrischer Schwingkreise bei Anregung mit Wechselspannung verhält. Wir verwenden einen entsprechenden Analogrechner²⁶, bei welchem die in jedem Einzelfall verschiedenen Werte der Eigenfrequenzen, Kopplungsgrößen und Dämpfungsglieder durch Einstecken geeigneter Kondensatoren und Widerstände leicht einzustellen sind. Man regt mit verschiedenen Frequenzen ν_{el} an, mißt die dissipierte Leistung L_{el} in

Abhängigkeit von ν_{el} und trägt L_{el}/ν_{el}^2 als Ordinate gegen ν_{el} als Abszisse auf. Man kann zeigen, daß diese Auftragung (bei Anlegen geeigneter linearer Abszissen- und Ordinatenmaßstäbe) gleichzeitig den berechneten molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_{Licht} des Farbstoffs gegen λ_{Licht} darstellt. In gewissen Bereichen der Frequenz ν_{el} ist L_{el} besonders groß (Resonanzbereiche des Systems gekoppelter elektrischer Schwingkreise) und in den zugehörigen Bereichen von λ_{Licht} ist daher ϵ_{Licht} besonders groß (Absorptionsbereiche der Farbstoffe, die durch den Analogrechner simuliert werden). Naturgemäß bleibt die Schwingungsstruktur der Absorptionsbanden hier unberücksichtigt.

Die für das betrachtete Problem erforderlichen Kopplungsgrößen sind auf numerischem Wege nur sehr mühsam zu gewinnen. Das Problem läßt sich auf die Frage zurückführen nach der Coulombschen Wechselwirkungsenergie $\sum_{k,l>k} \frac{e_{1k} e_{2l}}{r_{kl}}$ zwischen einer ersten Gesamtheit von n_1 Punktladungen (e_{1k} ; $k = 1$ bis n_1), die sich auf einer Ebene E_1 befinden, und einer zweiten Gesamtheit von n_2 Punktladungen (e_{2l} ; $l = 1$ bis n_2), die auf einer Parallelebene E_2 sitzen, die sich in einem bestimmten Abstand von E_1 befindet. Jede dieser Gesamtheiten besteht in praktischen Fällen aus etwa 10^3 Ladungen, und die interessierende Summe hat somit etwa 10^6 Glieder. Um eine numerische Berechnung zu umgehen, kann ein analoges Problem wiederum im stationären elektrischen Feld behandelt werden. Man simuliert jede positive bzw. negative Punktladung der ersten Gesamtheit durch eine Stromquelle bzw. Stromsenke entsprechender Größe, die an einer entsprechenden Stelle in einem Elektrolyten sitzt. Dies läßt sich leicht erreichen, indem man alle Stromquellen bzw. Stromsenken über Widerstände, die proportional $1/|e_{1k}|$ ($k = 1$ bis n_1) sind, an dieselbe Spannung $+V$ bzw. $-V$ gegen Erde anlegt. Jede Punktladung der zweiten Gesamtheit wird durch eine Sonde an der entsprechenden Stelle im Elektrolyten simuliert, die man mit einem Widerstand, der proportional $1/|e_{2l}|$ ($l = 1$ bis n_2) ist, verbindet. Die freien Enden aller Widerstände zu den Sonden, die positive Ladungen simulieren, werden verbunden und über einen Strommesser geerdet. Entsprechend wird mit den Widerständen, die negative Ladungen simulieren, vorgegangen. Aus der Differenz der Ströme, die in den beiden Strommessern gemessen werden, ergibt sich der Wert der gesuchten Summe. Es muß die Bedingung erfüllt sein, daß der Spannungsabfall im Elektrolyten neben dem Spannungsabfall in den Widerständen zu vernachlässigen ist. Wir haben eine Anordnung mit steckbaren Widerständen gebaut, mit der die interessierenden Probleme rasch behandelt werden können²⁷.

²⁵ G. SIMON, Diss. Marburg 1960; H. KRAUSE, Diss. Marburg 1959.

²⁶ F. SEELIG, W. HUBER und H. KUHN, in Vorbereitung.

²⁷ W. HUBER, G. SIMON und H. KUHN, in Vorbereitung.

The Role of the Triplet State in Dye Photochemistry*

By G. PORTER

Department of Chemistry, The University, Sheffield

Two excited electronic states are of principal importance in dye photochemistry—the lowest excited singlet S_1 and the lowest triplet T_1 . The former usually determines the colour of the dye whilst the triplet state has no effect on colour since radiative transitions from the ground state are forbidden. Higher singlet and triplet states are not normally populated by visible light and, even if excitation to these states does occur, radiationless conversion to S_1 or T_1 is usually very rapid.¹

The important photochemical reactions of dyes are those which result in fading or phototendering of the fabric. These reactions may proceed from either the S_1 or T_1 states and in principle such reactions may be prevented by increasing the probability of radiationless transitions. If S_1 is responsible we shall wish to increase the probability of the $S_1 \rightarrow S_0$ or $S_1 \rightarrow T_1$ crossings whilst if T_1 is responsible we must increase the probability of the $S_1 \rightarrow S_0$ or $T_1 \rightarrow S_0$ crossings. Research in this field is therefore concerned with two main questions:

- 1) In any particular dye reaction what part is played by the S_1 and T_1 states?
- 2) What factors determine the radiationless transition probabilities of the crossings $S_1 \rightarrow S_0$, $S_1 \rightarrow T_1$ and $T_1 \rightarrow S_0$ and by what means can these transitions be enhanced?

* Dieser Vortrag ist nur als Zusammenfassung eingegangen, da der Inhalt praktisch vollständig in den nebenstehend zitierten Arbeiten enthalten ist.

On the first question very little work has yet been carried out on actual dye molecules but the experimental methods for solution of the problem are available and have been used for the detailed study of several model systems. The quinones, and duroquinone in particular, have been investigated by flash photolysis methods² and it has been shown that attack on the substrate by excited duroquinone occurs via the S_1 state and not via T_1 . This must not be assumed to be generally the case and it is known that the similar reaction of aromatic ketones, such as benzophenone, proceeds via the T_1 state.³

Considerable progress has been made recently in studies of the second problem and particularly of the factors affecting the $T_1 \rightarrow S_0$ radiationless transition.⁴ Deactivation of the triplet state can be brought about by paramagnetic molecules or ions and also by transfer to a molecule with a lower triplet level.^{5,6} In many cases such energy transfer processes are very efficient and photochemical reaction of a molecule can be completely suppressed by addition of a small amount of quenching substance.

¹ G. PORTER, *Proc. Chem. Soc., Tilden Lecture 1959*, 291.

² K. BRIDGE and G. PORTER, *Proc. Roy. Soc. A244* (1958) 259, 276.

³ G. PORTER and F. WILKINSON, to be published.

⁴ G. PORTER and M. W. WINDSOR, *Proc. Roy. Soc. A245* (1958) 238.

⁵ G. PORTER and M. R. WRIGHT, *Faraday Soc. Disc.* 27 (1959) 18.

⁶ A. TERENIN and V. ERMOLAEV, *Trans. Faraday Soc.* 52 (1956) 1042.

Ursachen der Eigenschaften von Farbstoffen als Faserschädiger und -nichtschrädiger. Modellvorstellungen zur Primärreaktion

Von F. DÖRR

Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

Zusammenfassung

Das unterschiedliche photochemische Verhalten verschiedener Anthrachinonfarbstoffe wird auf die konstitutionsabhängige energetische Lage von Zuständen, in denen ein sogenanntes einsames Elektron am Sauerstoff angeregt ist, gegenüber dem niedersten Triplettzustand der π -Elektronen zurückgeführt. Das O-Radikal wirkt stark dehydrierend, der Triplettzustand der π -Elektronen lagert O_2 an und überträgt es auf die Umgebung. Der Einfluß von Substituenten auf die Termelage wird qualitativ erklärt.

Das Symposium über Photochemie in bezug auf Textilien faßte 1949 die damaligen Kenntnisse auf diesem Gebiet zusammen¹. BOWEN² gab dort eine Übersicht über die möglichen Photoreaktionen von Farbstoffen. Inzwischen wurden viele neue Erkenntnisse gewonnen, die es ermöglichen, sich für einzelne, besonders wichtige Vorgänge eine Modellvorstellung zu machen.

¹ Symposium on Photochemistry in Relation to Textiles, *J. Soc. Dyers Colourists* 65 (1949) 585–788. ² E. J. BOWEN, *ibid.* 613.

Allgemeines über die Elektronenkonfiguration farbiger Substanzen

Alle Farbstoffe enthalten sogenannte π -Elektronen, die sich oberhalb und unterhalb der Molekelebene aufhalten, sich leicht über größere Teile der Molekel bewegen können und untereinander starke Wechselwirkung haben. Dazu kommen «einsame» oder nichtbindende n -Elektronen, die an den Heteroatomen lokalisiert sind und mit den π -Elektronen nur sehr geringe Wechselwirkung zeigen, weil sie ihre größte Dichte in der Molekelebene haben und ihre Ladungswolken deshalb mit denen der π -Elektronen nur wenig überlappen. Die leichte Anregbarkeit dieser π - und n -Elektronen ist die Ursache für die Farbigkeit einer organischen Verbindung.

Photoreaktionen gehen von einem angeregten Elektronenzustand der Molekel aus, der durch Absorption eines Lichtquants erreicht wird. Für den Mechanismus der Reaktion sind der Energieinhalt $E = h\nu$ dieses Zustandes, seine Lebensdauer τ und die für ihn charakteristische Ladungsverteilung in der Molekel bestimmend. Zustände mit paarweise abgesättigten Elektronenspins heißen Singulett (S), solche mit zwei gleichgerichteten Spins Triplett (T). Für die durch langwelliges (sichtbares) Licht anregbaren niedersten Elektronenzustände einer einfachen Molekel mit π - und n -Elektronen ergeben sich so schematisch folgende Elektronenkonfigurationen in der Schreibweise der «Einelektronenbahnen» (Abb. 1):

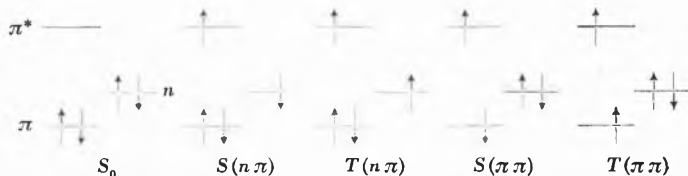


Abb. 1. Besetzungsschema für die untersten Elektronenzustände

Dabei bedeuten: $\uparrow\downarrow$ Elektronen mit Spin, S_0 Singulett-Grundzustand, π^* niederste leere π -Bahn, $S(n\pi)$ niederster S -Zustand mit einem angeregten n -Elektron, $S(\pi\pi)$ niederster angeregter S -Zustand der π -Elektronen und $T(n\pi)$ bzw. $T(\pi\pi)$ die zugehörigen Triplett-zustände.

Die Absorptionsbanden der π -Elektronen ($\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden) sind etwa 10^3 mal so intensiv wie die der n -Elektronen ($n \rightarrow \pi^*$ -Banden). Die relative Lage der Niveaus n und π hängt stark von der Konstitution der Molekel ab. Dies soll am Beispiel der Ketone näher erläutert werden, da die meisten Faserschädiger zu den Anthrachinonfarbstoffen gehören.

Die unteren Elektronenzustände einfacher Ketone

Beim Formaldehyd entspricht die Energie zur Anregung der Konfiguration $S(n\pi)$ der thermochemischen Trennungenergie der $\text{CO}-\pi$ -Bindung: $h\nu(n\pi) \approx 80 \text{ kcal/}$

Mol^3 . Die angeregte Molekel ist am C etwas geknickt⁴. Diese Verhältnisse sind in Abb. 2a bis c modellmäßig veranschaulicht⁵.

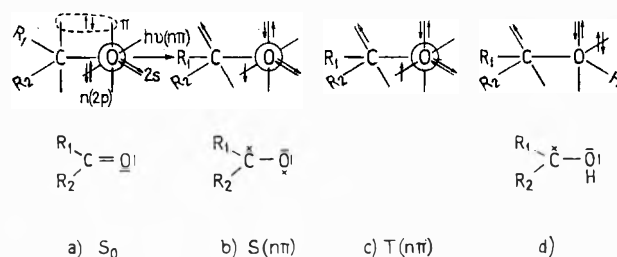


Abb. 2. Modell für $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung und Photoreaktion der Keto-gruppe

Einen Hinweis, wie dieses Modell zu modifizieren ist, wenn R_1 und R_2 π -Elektronen tragen, die mit dem radikalen π -Elektron am Keto-C in Wechselwirkung treten (und eventuell auf die n -Elektronen einen induktiven Einfluß ausüben), gibt uns die Abb. 3, in der Absorptions- und Lumineszenzspektren alkoholischer Lösun-

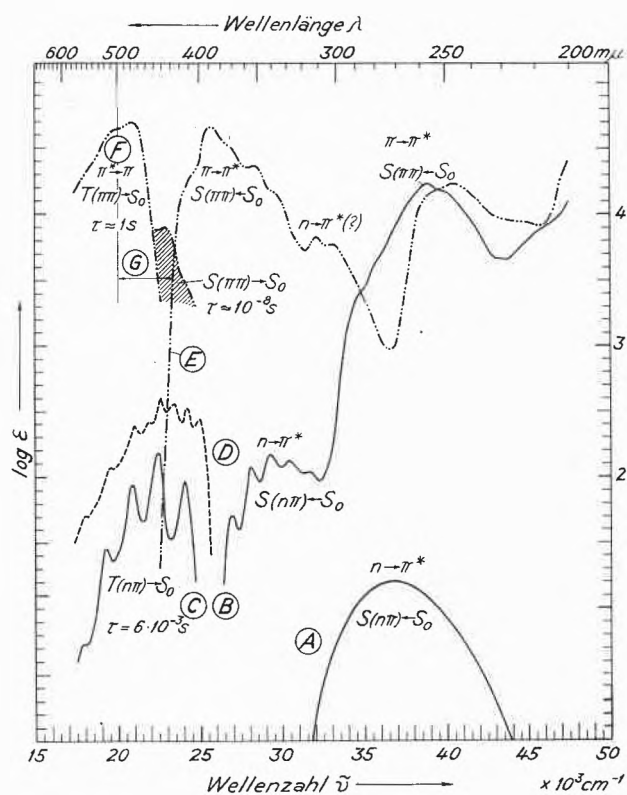


Abb. 3. Absorptionsspektren in Alkohol: A Aceton, 300°K; B Benzophenon, 100°K; E Michlers Keton 100°K; Lumineszenzspektren bei 100°K: C Benzophenon in absolutem Alkohol; D wie C + 10% W.; G, F Michlers Keton i. A. I = Abklingzeit

³ D. BRÜCK und G. SCHEIBE, *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 901.

⁴ A. D. COHEN und C. REID, *J. Chem. Physics* 24 (1956) 85. G. W. ROBINSON, *Canad. J. Physics* 34 (1956) 699. J. C. D. BRAND, *J. Chem. Soc. [London]* 1956, 858.

⁵ F. DÖRR, *Z. Elektrochem.* 64 (1960) 580.

gen von Aceton (I), Benzophenon (II) und 4,4'-Dimethylaminobenzophenon (III) dargestellt sind. Die Abklingzeiten τ der Lumineszenz wurden mittels einer Phosphoroskopscheibe abgeschätzt.

Sehr ähnlich wie in Michlers Keton (III) liegen die Verhältnisse bei Dibenzalaceton und anderen Ketonen mit größeren Substituenten R_1, R_2 . Aus diesen Spektren ist zu ersehen: Ketone, bei denen die schwache $n \rightarrow \pi^*$ -Bande die längstwellige Absorptionsbande ist, emittieren aus dem Zustand $T(n\pi)$, der eine Lebensdauer von 10^{-3} bis 10^{-2} s hat. Das Lumineszenzspektrum zeigt die charakteristische C-O-Schwingungsfrequenz bei etwa 1660 cm^{-1} . Die Wechselwirkung mit Wasser (über H-Brücken) macht sich im zusätzlichen Auftreten eines Emissionssystems bemerkbar, das bei gleicher Feinstruktur etwa 800 cm^{-1} kürzerwellig liegt. Bei Vergrößerung des π -Elektronensystems bleibt die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande praktisch stehen; die intensive $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande rückt nach langen Wellen. Wenn sie die $n\pi^*$ -Bande überholt hat, beobachtet man kurzlebige Fluoreszenz aus $S(\pi\pi)$ und langlebige Phosphoreszenz aus $T(\pi\pi)$; die Schwingungsstruktur der Lumineszenz weist auf C-C-Schwingungen hin (1200 cm^{-1}). Im Termeschema Abb. 4 sind die beobachteten Zustände eingetragen (nicht streng maßstäblich). Stark polare Lösungsmittel, ebenso wie Substituenten mit induktiver Wirkung verschieben $S(n\pi)$ etwas nach höherer Energie. Eine zusammenfassende Darstellung der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge gab SIDMAN⁶.

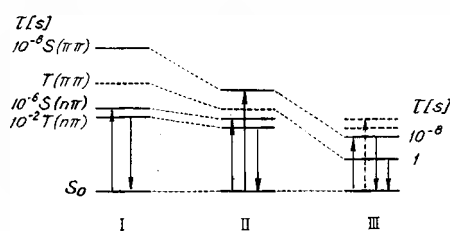
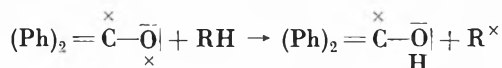


Abb. 4. Schematische Termeschemata

Das photochemische Verhalten einfacherer Ketone

Über die Photochemie von Benzophenon ist seit langem folgendes bekannt^{7,8}: Nach Anregung des Zustandes $S(n\pi)$ ist Benzophenon fähig, H-haltigen Lösungsmitteln H-Atome zu entreißen:



Dabei werden die Elektronen am Sauerstoff umgeordnet (in Richtung auf die Hybridisierung sp^3), wie in Abb. 2d angedeutet ist. In flüssiger Lösung ist die Ausbeute dieser Reaktion groß, in eingefrorener Lösung

dagegen sehr klein; es ist noch nicht geklärt, ob sie einer Aktivierungsenergie bedarf oder ob es eine Rückreaktion gibt, wenn die gebildeten Radikale nicht auseinander diffundieren können. Das «Kohlenstoffradikal» $(\text{Ph})_2 = \text{C}-\text{OH}$ hat eine relativ große Lebensdauer; es reagiert leichter mit einem zweiten zu Benzpinakon als mit dem Lösungsmittel⁹. Das bedeutet: Für die Dehydrierung des Lösungsmittels ist das radikale Elektron am O («Sauerstoffradikal») notwendig. Die relativ große Lebensdauer der energetisch nahe beieinanderliegenden Zustände $S(n\pi)$ und $T(n\pi)$ erhöht die Reaktionswahrscheinlichkeit. Im Michlers Keton werden diese $n\pi$ -Zustände aber offenbar sehr rasch desaktiviert, weil auch bei kurzweiliger Anregung sofort die Fluoreszenz aus $S(\pi\pi)$ auftritt.

Analoge Mechanismen im Anthrachinon

Wie weit lassen sich diese Vorstellungen nun auf Anthrachinonfarbstoffe übertragen? Auch Anthrachinon und seine kurzweilig absorbierenden (d. h. gelben bis roten) Derivate oxydieren im Licht Alkohol mit einer Quantenausbeute ≈ 1 , also ohne Radikalketten auszulösen^{10,11}. Durch die Lichtabsorption entsteht ein Diradikal¹²⁻¹⁴, das entweder einem geeigneten Substrat (Cellulose) ein H-Atom entreißt oder in Gegenwart von Wasser einem Hydroxylion ein Elektron¹⁵. Die Folge ist die direkte oder indirekte (über diffundierendes H_2O_2) Oxydation der Cellulose. Das entstandene Semichinon-Kohlenstoffradikal, nicht aber das primäre Diradikal, reagiert mit O_2 der Luft¹³. Dafür spricht auch die folgende Beobachtung: Anthrachinon in wasserhaltigem Äthanol zeigt bei Erregung mit UV zunächst blaue Lumineszenz mit einer Abklingdauer $\tau \approx 10^{-2}$ s (bei tiefer Temperatur) und C-O-Schwingungsquanten. Während der Belichtung der Lösung entsteht ein gelbes Photoprodukt mit langweiliger Fluoreszenz, das beim Schütteln, vermutlich durch Reaktion mit O_2 , momentan verschwindet. Mit thermischen Daten läßt sich abschätzen⁵, daß im Semichinon die Aufspaltung der zweiten Keto- π -Bindung nur mehr sehr wenig Energie erfordert, weil bei der Ausbildung einer vollaromatischen Struktur durch Vereinigung der beiden radikalen π -Elektronen ein hoher Energiebetrag frei wird. Am Semichinon des Naphthochinons wurde mittels Spin-Resonanz gefunden, daß sich das radikale π -Elektron vorwiegend in 1-Stellung aufhält, also vom Keto-C wegwandert^{16,17}.

⁹ G. SCHEFFEL, Z. Elektrochem. 58 (1954) 793.

¹⁰ A. BERTHOUD und D. PORRET, Helv. Chim. Acta 17 (1934) 694.

¹¹ J. L. BOLLAND und H. R. COOPER, Proc. Roy. Soc. [London] A 225 (1954) 405.

¹² N. K. BRIDGE und G. PORTER, Proc. Roy. Soc. [London] A 244 (1958) 259.

¹³ N. K. BRIDGE und W. M. MACLEAN, J. Soc. Dyers Colourists 75 (1959) 147.

¹⁴ E. W. ABRAHAMSON, Vortrag am Coll. Spectr. in Bologna 1959.

¹⁵ C. H. BAMFORD und M. J. S. DEWAR, J. Soc. Dyers Colourists 65 (1949) 674.

¹⁶ J. E. WERTZ und J. L. VIVO, J. Chem. Physics 24 (1956) 479.

¹⁷ H. M. MCCONNELL, J. Chem. Physics 24 (1956) 632.

⁶ J. W. SIDMAN, J. Chem. Physics 27 (1957) 429; Chem. Reviews 58 (1958) 689.

⁷ H. L. BÄCKSTRÖM, Z. physik. Chem. B 25 (1934) 99. The Svedberg Memorial Volume, Uppsala 1944.

⁸ G. O. SCHENCK, Z. Elektrochem. 56 (1952) 855.

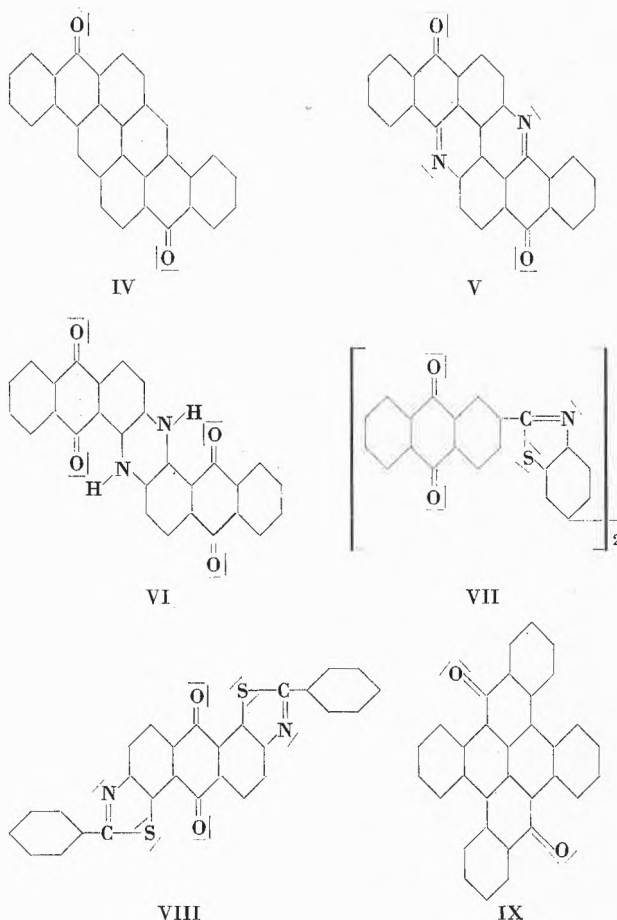
Die unteren Elektronenzustände aktiver und inaktiver Farbstoffe

Nach diesen Befunden ist die dehydrierende Wirkung der angeregten Ketone und Chinone an die Existenz eines relativ langlebigen niedersten Elektronenzustandes der Konfiguration $S(\pi\pi)$ oder, wahrscheinlicher, $T(n\pi)$ gebunden. Die Zustände $S(\pi\pi)$ und $T(\pi\pi)$ müssen energetisch höher liegen (wie im Termschema II, Abb. 4). Das heißt, Faserschädiger sollten schwache langwellige $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbanden und starke, aber kurzweilig gelegene $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden haben, also gelb oder rot aussehen, weil sich Keto- $n \rightarrow \pi^*$ -Banden nicht weit ins Langwellige verschieben lassen. Gelbe Nichtschädiger könnten auf verschiedene Weise entstehen: Die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande kann durch induktiv wirkende Substituenten, durch innere Wasserstoffbrücken zu den n -Elektronen oder durch Metallchelate mit diesen nach kurzen Wellen unter die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande verschoben sein. Die Terme haben dann die Reihenfolge III (Abb. 4). Der gleiche Effekt, verbunden mit Farbvertiefung zu Blau und Grün, wird durch Substituenten bewirkt, die die Energie der Zustände $S(\pi\pi)$ und $T(\pi\pi)$ erniedrigen, d. h. die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden nach langen Wellen verschieben. Das sind solche Substitutionen, die eine mehr aromatische Grenzstruktur begünstigen und dabei die Ketogruppe polarer machen. Schädiger sollten, auf der Faser bei der Temperatur flüssiger Luft, keine stark langwellig verschobene Phosphoreszenz aus $T(\pi\pi)$ mit $\tau \approx 1$ s zeigen, sondern die kurzlebige (10^{-2} s), wenig gegen die $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption verschobene Emission aus $T(n\pi)$. Schließlich könnte, in Analogie zu Michlers Keton, die C-O-Infrarotfrequenz bei Nichtschädigern etwas erniedrigt sein.

Vergleich mit der Erfahrung

Daß sich praktisch alle Schädiger unter den gelben und roten Farbstoffen befinden, ist längst bekannt. Einige der obigen Vermutungen wurden schon mehrfach ausgesprochen, wenn auch zum Teil modellmäßig anders gedeutet*. Experimentell fanden MORAN und STONEHILL¹⁸ bei den meisten faserschädigenden Anthrachinonfarbstoffen schwache langwellige Absorptionsbanden, jedoch bei keinem inaktiven. Die Messungen sind durch die geringe Löslichkeit sehr erschwert; auch die Reinigung ist sehr mühsam. Viele Schädiger zeigen kurzlebige Lumineszenz¹⁹. Pyridinringe und positive Substituenten (induktive Wirkung) machen die Farbstoffe meist inaktiv, Beispiel: Pyranthron (IV) — Flavanthron (V). Ähnlich wirkt $>NH$ in Nachbarschaft zu $>C=O$, indem die aktiven n -Elektronen durch innere Wasserstoffbrücken oder Ausbildung der Enolform gebunden werden. An einigen Farbstoffen, z. B. dem inaktiven Indanthrenblau RS (VI), ist dies mit Infrarotspektrosko-

pie nachgewiesen²⁰. Gegenüber der einzigen CO-Frequenz des Anthrachinons bei 1676 cm^{-1} und des photoaktiven Indanthrenblaus 4GF (VII) (1670 cm^{-1}), zeigt Indanthrenblau eine solche bei 1650 cm^{-1} und eine durch die innere N-H-O-Brücke beeinflusste bei 1632 cm^{-1} . (Pyranthron [IV], dessen Ketobande bei 1640 cm^{-1} liegt, obwohl es ein Schädiger ist, ist kein Chinon.)



Auch andere Substituenten in 1- und 5-Stellung am Anthrachinon können die n -Elektronen des O abschirmen (z. B. Sulfogruppen), während sie in 2- und 6-Stellung unwirksam sind¹¹. (Andererseits dürften dieselben aktiven Elektronen wesentlich zur Adsorption auf der Faser beitragen.) Theoretische Untersuchungen über die Wirkung verschiedener Substitutionen auf die Terme der π -Elektronen des Anthrachinons haben KUBOYAMA sowie ANNO und Mitarbeiter²¹ angestellt.

Andere Chromophore mit $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen

Bisher war nur von den n -Elektronen der Ketogruppe die Rede. Auch die Azogruppe hat an den Stickstoffatomen n -Elektronen, die Anlaß zu $n \rightarrow \pi^*$ -Banden geben. Auch hier dürfte der angeregte Zustand ein Diradi-

* Siehe auch Anmerkung am Schluß des Artikels.

¹⁸ J. J. MORAN und H. I. STONEHILL, *J. Chem. Soc.* [London] 1957, 765.

¹⁹ OSTER und Mitarbeiter, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 294, 913, 1581; 79 (1957) 2461, 3992; zit. nach ¹³ D. N. SHYGININ und Mitarbeiter, Vortrag am Coll. Spectr. in Bologna 1959.

²⁰ G. M. WYMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 4599.

²¹ A. KUBOYAMA, *Bull. Chem. Soc. Japan* 31 (1958) 752; T. ANNO, J. MATUBARA und A. SADO, *ibid.* 30 (1957) 168, 31 (1958) 728, 734.

kal mit einem radikalen, dehydrierenden n -Elektron (sp^2) am N und einem radikalen π -Elektron sein. Tatsächlich wird zum Beispiel Isopropanol von Azobenzol und 4-Amino-4'-nitro-azobenzol in Licht dehydriert, wenn O_2 ausgeschlossen wird; in Gegenwart von O_2 wird das Lösungsmittel oxydiert²². Für die einsamen (basischen) Elektronen von Stickstoffatomen in Ringen liegen $S(n\pi)$ und $T(n\pi)$ immer über $T(\pi\pi)$, auch wenn eine $n \rightarrow \pi^*$ -Bande beobachtet wird, d. h. wenn $S(n\pi)$ unter $S(\pi\pi)$ liegt²³. Ring-Schwefelatome scheinen dagegen eine Aktivität zu verursachen oder die Wirkung von Stickstoffatomen im gleichen Ring zu kompensieren; Algogelb GC (VIII) ist ein Beispiel hierfür. Bei den echten Schwefelfarbstoffen sind die gelben wieder aktiver als die tieferfarbigen²⁴.

Sauerstoffübertragung durch Kohlenstoff-Diradikale

Schließlich muß noch auf eine große Gruppe photochemischer Reaktionen hingewiesen werden, bei denen der angeregte Farbstoff als Überträger von locker angelegtem O_2 an das Substrat oder an Lösungspartner wirkt: die sensibilisierte Photooxydation. Diese Reaktionen sind von SCHENCK⁸ eingehend untersucht und beschrieben worden. Alle dazu geeigneten Farbstoffe der verschiedensten Klassen haben einen Triplettzustand der π -Elektronen $T(\pi\pi)$ als niedersten angeregten Elektronenzustand. Die Konfiguration $T(\pi\pi)$ ist näherungsweise ein Kohlenstoff-Diradikal. Sie bildet sich besonders in aromatischen Ringen aus, also eventuell auch

bei blauen und grünen Anthrachinonfarbstoffen. Das grüne Tetrabenzopyrenchinon (IX), das keine weiteren Heteroatome enthält, geht z. B. eine solche labile O_2 -Verbindung ein²⁵; die Baumwollfaser scheint jedoch kein wirksamer Akzeptor für derart angebotenen Sauerstoff zu sein. SCHENCK und Mitarbeiter zeigten auch, wie O- und N-Radikale von C-Radikalen zu unterscheiden sind^{8, 26}.

Es ist selbstverständlich, daß in der Praxis neben dem Farbstoff noch mancherlei Verunreinigungen auf der Faser adsorbiert sind, die, neben Sauerstoff und Wasser, in die Folgereaktionen eingreifen und den praktischen Wert eines Farbstoffes bestimmen können. Über den Mechanismus der für die Praxis sehr unangenehmen «Blauffresserei» kann auf Grund der obigen Betrachtungen ohne genauere Kenntnis von Zwischenreaktionen noch nichts ausgesagt werden. Es ist erwiesen, daß manche Farbstoffe schon durch langwelliges Licht dazu angeregt werden können, Elektronen an die Umgebung abzugeben, die unter Emission der Fluoreszenzbande wieder langsam ($\tau > 1$ s) zurückkehren können²⁷. Semichinon-ähnliche Molekeln stabilisieren sich u. U. auch durch radikalische Abtrennung eines Halogenatoms und Ausbildung einer aromatischen Struktur²⁸.

Anmerkung bei der Korrektur: Der Verfasser dankt Herrn ABRAHAMSON für das Manuskript eines Vortrags, der in den *Proc. Cellulose Conference Ind., Syracuse 1959*, 127-41, erschienen ist und ihm leider entgangen war. E. W. ABRAHAMSON, J. PANIK und K. V. SARKANEN kommen darin zu Schlüssen, die weitgehend mit den hier vorgelegten übereinstimmen. Termlagen, Substitutionseffekte und Reaktionsmechanismen werden diskutiert.

²² B. E. BLAISDELL, *J. Soc. Dyers Colourists* 65 (1949) 618.

²³ R. MÜLLER und F. DÖRR, *Z. Elektrochem.* 63 (1959) 1150.

²⁴ D. ASHTON, D. CLIBBENS und M. E. PROBERT, *J. Soc. Dyers Colourists* 65 (1949) 650.

²⁵ CH. DUFRAISSE und M. LOURY, *ibid.* 786.

²⁶ G. O. SCHENCK und Mitarbeiter, *Naturwiss.* 41 (1954) 374, 452.

²⁷ J. KERN, Diss. TH München 1959, unveröffentlicht.

²⁸ F. FEICHTMAYR und G. SCHEIBE, *Z. Naturforsch.* 13b (1958) 51.

La dégénérescence mésomérique des colorants polyméthiniques

Par A. VAN DORMAEL

Services de Recherches Chimiques de la S.A. Photo-Produits Gevaert à Mortsel (Belgique)
et Faculté des Sciences de l'Université de Louvain (Belgique)

Résumé

Toute matière colorée organique est représentée par des formules électromères limites caractérisées par l'ensemble d'un groupe donneur d'électrons, d'un groupe polarisable et d'un groupe capteur d'électrons. La structure réelle de cette substance est un hybride plus ou moins dégénéré de ces structures limites.

L'auteur rappelle la formule générale des colorants polyméthiniques cationiques, caractérisés par un groupe $-NR(=+)$, électrocaptateur et un groupe $-NR-$ électrodonneur, celle des colorants anioniques, porteurs d'un groupement $>C=O$ électrocaptateur, et un groupe $>CO(-)$ électrodonneur et celle des colorants ionoïdes internes, présentant un groupe $>C=O$ électrocaptateur et un groupe $-NR-$, électrodonneur.

Le degré de dégénérescence de ces colorants peut être exprimé quantitativement par certaines données optiques, parmi lesquelles l'auteur signale :

1. La variation de l'incrément optique d'un groupement vinylique dans une série homologue. C'est ainsi que dans une série homologue de colorants polyméthiniques cationiques parfaitement dégénérés, c'est-à-dire dont les deux structures limites possèdent la même énergie, l'introduction d'un groupement vinylique produit un effet bathochrome de $100 m\mu$ environ. L'auteur signale cependant que le premier terme de la série des cyanines peut présenter une anomalie dans ses données optiques qu'on peut attribuer dans des cas déterminés à la contribution anormalement élevée de certaines formes électromères stabilisées par la géométrie propre à cette molécule et dans d'autres cas à l'état de torsion de la molécule

(révélé par l'examen röntgenographique) qu'on peut attribuer à des encombrements stériques. Comme ces facteurs ne jouent pas pour les termes supérieurs de ces séries, la prudence s'impose dans l'application du critère de l'incrément optique.

2. Le maximum d'absorption d'un colorant polyméthinique asymétrique parfaitement dégénéré est égal à la moyenne arithmétique des maxima d'absorption des deux colorants asymétriques correspondants. L'écart à cette règle des moyennes constitue une expression de la non-dégénérescence du colorant asymétrique. Dans ces considérations on doit toutefois tenir compte des anomalies d'absorption rencontrées dans les colorants symétriques.

3. Le maximum d'absorption d'un colorant ionoïde interne subit une variation (bathochrome ou hypsochrome) en fonction de la polarité du solvant. L'augmentation de la polarité du solvant favorise le poids de la structure polaire aux dépens de la contribution de la structure non-ionique. Ce phénomène est bien connu dans les cas des mérocyanines où il est attribué généralement à la contribution de la structure ionique à groupement $\text{>C=O}^{(-)}$. Il est cependant intéressant de noter que l'examen d'une mérocyanine dégénérée, dérivée de la rhodanine, dans l'état fondamental, par la spectrographie infrarouge indique que la fonction carbonyle n'y a pas le caractère d'un hybride $\text{>C=O} \leftrightarrow \text{>C=O}^{(-)}$.

L'auteur décrit enfin une classe de colorants polyméthiniques entièrement nouvelle, les *phosphinines*, caractérisées par une chaîne polyméthinique, qui se termine d'une part par un groupe électrodonneur $\text{>C=P}^{(-)}$ et d'autre part par un groupe électrocapteur $\text{>C=P}^{(+)}$. L'étude de cette classe de colorants a mené également à des colorants mixtes, les *phosphocyanines*, portant comme groupe électrocapteur le groupe $\text{>C=P}^{(+)}$ et comme groupe électrodonneur un groupe -NR- , ainsi que les *mérophosphinines*, caractérisées par la présence d'un groupe $\text{>C=P}^{(-)}$ électrodonneur et un groupe >C=O ou -C=N , électrocapteur. Des représentants de ces classes constituent des sensibilisateurs optiques des émulsions photographiques. L'état de dégénérescence de ces colorants polyméthiniques phosphorés peut être exprimé par les trois méthodes mentionnées ci-haut.

A. La notion de colorants polyméthiniques et de leur dégénérescence

Au point de vue de sa constitution chimique, toute matière colorée organique est représentée par des formules électromères limites caractérisées par l'ensemble d'un groupement donneur d'électrons, d'un groupement polarisable et d'un groupement capteur d'électrons¹.

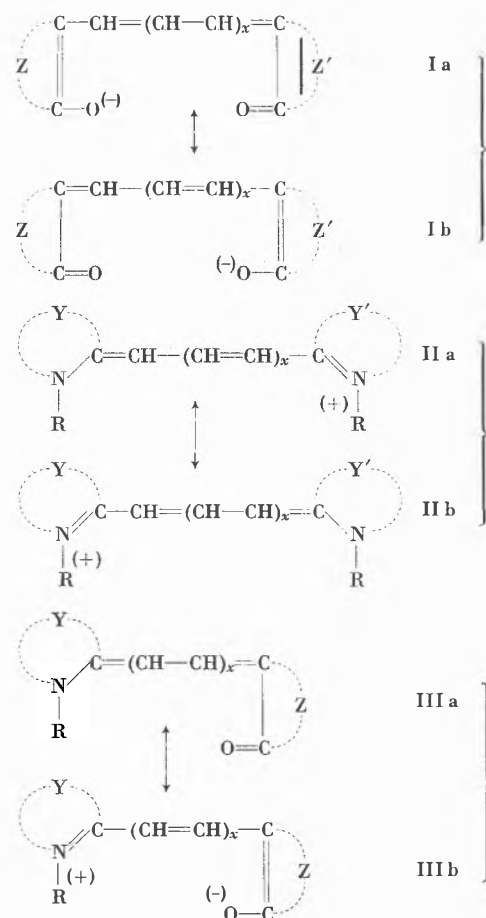
La structure réelle de cette substance est un hybride plus ou moins dégénéré de ces structures limites.

En pratique, on a constaté que les classes essentielles de colorants renferment les hétéroatomes d'azote et d'oxygène comme groupements donneurs ou capteurs d'électrons aux extrémités de leur système de conjugaison.

On dispose d'autre part d'une variété extrêmement riche de colorants polyméthiniques, dont les données optiques précises figurent dans la littérature moderne et auxquels on peut rattacher aisément la plupart des autres classes de matières colorées.

Dans les colorants polyméthiniques on distingue essentiellement trois classes de dérivés.

La première, constituée par les colorants anioniques, est celle des *oxonols* et répond au système de résonance $\text{I a} \leftrightarrow \text{I b}$; la deuxième comporte les colorants cationiques ou *cyanines*, qui sont représentées par les formules limites $\text{II a} \leftrightarrow \text{II b}$, tandis que les *mérocyanines* désignent les colorants ionoïdes internes, caractérisés, en général, par les formules électromères $\text{III a} \leftrightarrow \text{III b}$.



Dans ces formules générales le groupement carbonyle dérive d'un composé cétoéthylénique cyclique ou hétérocyclique (Z), tel que la pyrazolone, la rhodanine, l'isoxazolone, la thiohydantoïne, l'acide barbiturique, etc..., tandis que les noyaux hétérocycliques azotés, marqués Y, sont des dérivés azoliques, tels que la pyridine, la quinoléine, le thiazole, le benzothiazole, l'oxazole, etc.

Dans le système des *oxonols* $\text{I a} \leftrightarrow \text{I b}$ on reconnaît le système mésomérique de l'homologue vinylique supérieur de l'anion carboxyle; on y retrouve également le système de conjugaison d'un colorant tel que la phénolphthaléine. Les cyanines $\text{II a} \leftrightarrow \text{II b}$ sont caractérisées par le système de résonance des homologues vinyliques d'un sel d'amidinium, qu'on retrouve également dans les colorants cationiques du triphénylméthane, tels que le vert malachite. Les mérocyanines $\text{III a} \leftrightarrow \text{III b}$ sont à considérer comme les homologues vinyliques du système de résonance des amides et sont à rapprocher de colorants ionoïdes internes, tels que les indophénols.

¹ Cfr. P. BRUYLANTS, *Ind. Chim. Belge* 15 (1950) 148.

Au cas où dans les colorants anioniques et cationiques Z a la même signification que Z' et Y la même signification que Y' nous pouvons parler d'édifices parfaitement dégénérés: leurs structures (a) et (b), étant identiques, ont, en effet, la même énergie. Par contre, si nous considérons le cas de colorants anioniques ou cationiques asymétriques ($Z \neq Z'$ et $Y \neq Y'$) et le cas des colorants ionoïdes internes, les deux structures électromères les plus stables, (a) et (b), ne sont plus identiques et peuvent dès lors posséder une énergie différente. Trois cas peuvent se présenter ici

- ou bien les formes (a) et (b) ont la même énergie et la structure réelle sera complètement dégénérée; on parle de colorant asymétrique, mais énergétiquement symétrique;
- ou bien la structure (a) est plus stable que la formule (b) et dans ce cas l'état réel du colorant, intermédiaire entre (a) et (b) se rapprochera de la structure (a);
- ou bien la structure (b) domine aux dépens de la structure (a) et la dégénérescence sera dès lors également imparfaite comme dans le cas précédent. Nous indiquons dans les édifices non dégénérés la formule privilégiée par la double flèche (\leftrightarrow) mésomérique².

B. L'expression quantitative de la dégénérescence

La simple considération des formules mésomères extrêmes d'un colorant ne permet pas toujours de conclure à la dégénérescence ou non de l'édifice. Dans la majeure partie des cas on devra avoir recours à un certain nombre de termes de comparaison.

De l'étude des données optiques de plusieurs centaines de colorants polyméthiniques, le chimiste organicien a pu établir certaines règles qui conduisent en quelque sorte à une expression quantitative de l'état de dégénérescence de ces composés.

Nous illustrons cette façon de procéder en considérant successivement la variation de l'incrément optique d'un groupement vinylique dans une série homologue, la déviation d'un colorant asymétrique à la règle des moyennes et la variation des données optiques d'un colorant ionoïde interne en fonction de la polarité du solvant. Cet aperçu nous permettra d'attirer l'attention sur certaines anomalies dans la relation qui existe entre la constitution chimique et l'absorption de la lumière de colorants polyméthiniques classiques, ainsi que sur la nécessité de revoir la représentation du système chromophorique de certains de ces colorants.

a) L'incrément optique vinylique

Si on considère l'allongement de la chaîne de conjugaison dans des composés vinyliques peu dégénérés, tels que le stilbène et ses homologues (IV), on constate un

Tableau 1

n	λ_{max}	$i_{CH=CH}$
0	251 m μ	59 m μ
1	310 m μ	23 m μ
2	333 m μ	22 m μ
3	355 m μ	22 m μ
4	377 m μ	22 m μ

effet bathochrome relativement petit et qui va en décroissant en fonction de l'allongement de la chaîne. En effet, si l'incrément vinylique ($i_{CH=CH}$) lors du passage du diphenyle au stilbène est encore de 59 m μ , il tombe à 23 m μ lors du passage du stilbène au 1,4-diphénylbutadiène-1,3 (voir tableau 1).

Par contre, de nombreux exemples choisis dans la classe des sels d'amidinium symétriques, ont montré que l'incrément optique d'un groupement vinylique, lors de l'allongement de la chaîne de conjugaison, prend une valeur plus grande et relativement constante, de l'ordre de 100 m μ ³. Ce comportement, illustré par le tableau 2, caractérise les édifices à structures électromères principales symétriques et par conséquent parfaitement dégénérés.

Tableau 2

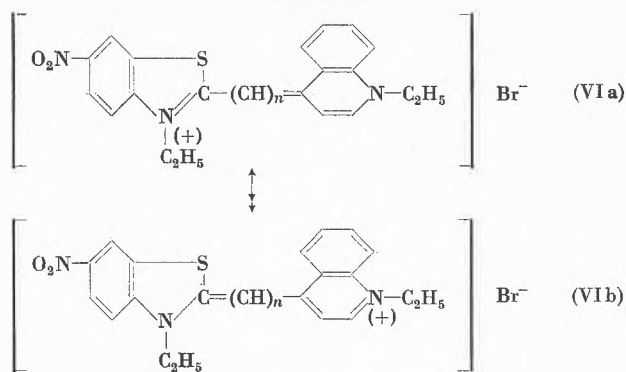
n	λ_{max}	$i_{CH=CH}$
1	382 m μ	103 m μ
2	485 m μ	105 m μ
3	590 m μ	100 m μ
4	690 m μ	100 m μ

Entre ces cas extrêmes, nous retrouvons les cas intermédiaires des colorants asymétriques. C'est ainsi que la simple considération de la valeur des incréments optiques des colorants VI, dérivés du 6-nitrobenzothiazole et de la quinoléine, permet d'exprimer la non-dégénérescence de ces édifices (voir tableau 3).

² A. VAN DORMAEL et A. DE CAT, *Ind. Chim. Belge* 15 (1950) 311.

³ L. G. S. BROOKER, F. L. WHITE, G. H. KEYES, C. P. SMYTH et R. F. OESTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 63 (1941) 3192.

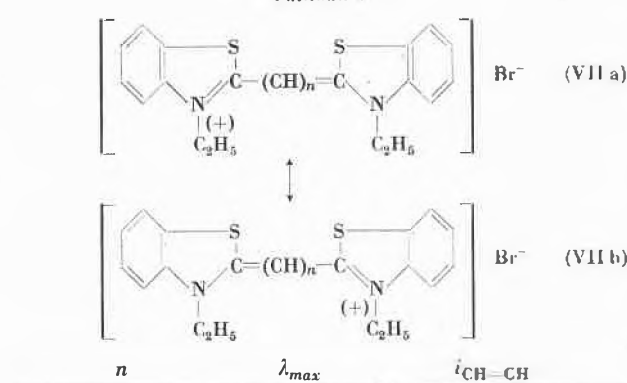
Tableau 3



n	λ_{max}	$i_{CH=CH}$
1	504,5 $m\mu$	112,5 $m\mu$
3	617 $m\mu$	63 $m\mu$
5	680 $m\mu$	

Dans le cas des cyanines symétriques du benzothiazole (VII, voir tableau 4) on observe entre le terme $n = 1$ et le terme $n = 3$ un incrément optique fort élevé, de 135 $m\mu$. La conception usuelle du système chromophorique de ces édifices symétriques suggère l'image d'une structure réelle parfaitement dégénérée, intermédiaire entre les formes électromères les plus stables VIIa et VIIb, indépendamment de la valeur de n . Toutefois, lors d'une étude spectrale antérieure⁴, nous avons conclu à un comportement anormal du premier terme de cette série (VII, $n = 1$) que nous avons expliqué en considérant à côté des formules extrêmes classiques VIIa et VIIb, $n = 1$, les formules électromères VIIc et d à

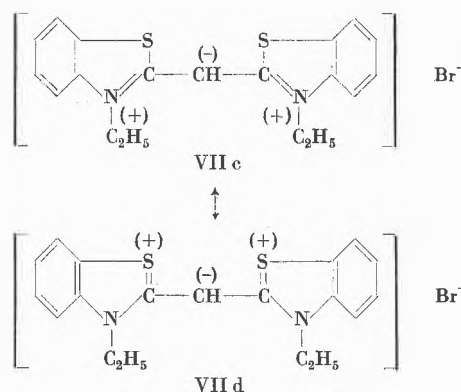
Tableau 4



n	λ_{max}	$i_{CH=CH}$
1	422 $m\mu$	135 $m\mu$
3	557 $m\mu$	93 $m\mu$
5	650 $m\mu$	112 $m\mu$
7	758 $m\mu$	

⁴ A. VAN DORMAEL et J. NYS, *Bull. Soc. Chim. Belges* 61 (1952) 614; A. VAN DORMAEL et J. NYS, *Memoria 28 Congreso Internacional de Química Industrial Madrid*, oct. 1955, II, 1066.

atome de carbone central carbéniate, stabilisé d'une part par le caractère aromatique des deux noyaux hétérocycliques et d'autre part, en vertu du caractère géométrique particulier de cet édifice⁵.



Ces structures VIIc et VIId sont, en effet, caractérisées par la proximité des deux charges positives et de la charge négative par suite de la faible longueur de la chaîne. D'autre part, cette stabilisation par résonance de la forme carbéniate VIIc \longleftrightarrow VIId est beaucoup moins importante dans le cas de la cyanine monométhinique symétrique dérivée de la quinoléine, où la forme sulfonium VIId serait remplacée par une forme carbénium beaucoup moins privilégiée. Nous attribuons ainsi le maximum d'absorption du colorant VII, $n = 1$, situé à une longueur d'onde particulièrement courte (423 $m\mu$) à l'influence de la structure supplémentaire VIId anormalement stable vis-à-vis de la structure correspondante de l'homologue supérieur VII, $n = 3$.

Tableau 5

n	λ_{max}	$i_{CH=CH}$
1	514 $m\mu$	152 $m\mu$
3	666 $m\mu$	

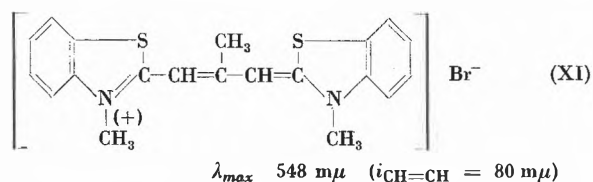
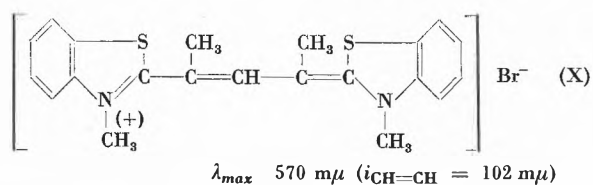
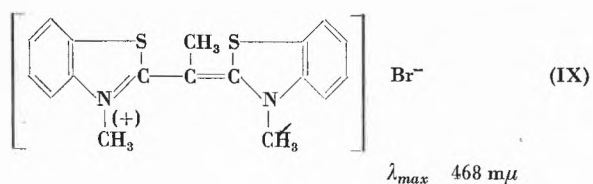
Le maximum particulièrement hypsochrome du colorant monométhinique symétrique (VIII, $n = 1$) dérivé du noyau de benzodithiylum⁶ par rapport à celui de son homologue vinylique supérieur (VIII, $n = 3$) (voir le tableau 5) peut être attribué, de même à la contribution d'une structure correspondante à celle de VIId de même énergie que la structure classique correspondante à VIIa.

Si nous considérons les données optiques du tableau 6, qui se rapportent aux cyanines du benzothiazole portant

⁵ J. NYS et A. VAN DORMAEL, *Bull. Soc. Chim. Belges* 65 (1965) 809.

⁶ R. WIZINGER, *Chimia* 12 (1958) 79; L. SODER et R. WIZINGER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1733 et 1779.

Tableau 6



un substituant méthyle dans leur chaîne, nous sommes frappés par une autre anomalie: l'incrément vinylique entre les données optiques du premier terme de la série (IX) et les homologues supérieurs (X ou XI) reprend une valeur nettement inférieure à celle rencontrée dans les benzothiazolcyanines non substituées dans la chaîne (VII) ou dans les dithiylcyanines (VIII).

Dans le cas de la cyanine monométhinique (IX), portant un groupement méthyle sur l'atome de carbone de la chaîne, nous sommes en présence d'un système non-coplanaire. L'absence de coplanéité dans un colorant dont les structures classiques sont énergétiquement symétriques produit un effet bathochrome^{7,8} par rapport au colorant correspondant coplanaire (VII, $n = 1$). Il est donc très probable, dans le cas de la cyanine encombrée (IX), que l'effet bathochrome dû à la non-coplanéité est compensé en une certaine mesure par l'effet hypsochrome attribué à une structure analogue à VII d.

Tableau 7

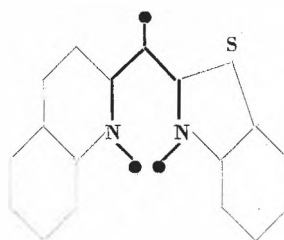
(XII)

n	λ_{max}	$i_{\text{CH}=\text{CH}}$
1	386 $\text{m}\mu$	114 $\text{m}\mu$
3	500 $\text{m}\mu$	114 $\text{m}\mu$

Nous pensons également que l'incrément vinylique de 114 $\text{m}\mu$ (voir tableau 7), observé entre les maxima d'ab-

sorption⁹ des cyanines monométhinique et triméthinique de la série du benzimidazole (XII), est également une résultante d'une part d'un effet bathochrome dû à la non-coplanéité du colorant monométhinique et d'autre part de l'effet hypsochrome dû à la présence de structures correspondantes à celle de VII d.

Remarquons encore que nous avons fait effectuer¹⁰ une étude de diffraction aux rayons X de cyanines monométhiniques portant un groupement méthyle sur l'atome de carbone central. Les résultats obtenus¹¹ dans le cas de la cyanine monométhinique dérivée de la quinoléine et du benzothiazole et portant un groupement méthyle sur la chaîne montrent que les plans contenant les deux noyaux, benzothiazole et quinoléine, forment entre eux un angle dièdre de 60 degrés, l'édifice étant de la forme *trans-trans*:



b) La règle des moyennes

Le maximum d'absorption d'un colorant polyméthinique structuralement asymétrique est égal à la moyenne arithmétique des maxima d'absorption des deux colorants symétriques correspondants. Cette règle, connue sous le nom de la règle des moyennes, a été vérifiée pour un très grand nombre de colorants polyméthiniques asymétriques dégénérés^{12,3,13}. Toutefois, dans le cas où le colorant structuralement asymétrique présente une asymétrie énergétique dans ses formes électromères classiques, on constate que son maximum d'absorption est inférieur à celui calculé d'après la règle des moyennes. La valeur de cet écart à la règle constitue dès lors une expression du degré de non-dégénérescence du colorant considéré.

A titre d'exemple nous pouvons considérer le cas de la cyanine triméthinique asymétrique VI ($n = 3$), caractérisée, comme nous l'avons vu, par un maximum d'absorption situé à 617 $\text{m}\mu$. Aux dépens des colorants symétriques correspondants, la 6-nitrobenzothiazol-

⁹ J. NYS, résultats non publiés.

¹⁰ Cette étude a été exécutée au laboratoire de chimie physique de l'Université de Louvain sous la direction du Professeur M. VAN MEERSSCHE que nous remercions bien sincèrement.

¹¹ J. EFFINGER, Dissertation, Université de Louvain 1956: *Détermination par les rayons X de la structure cristalline et moléculaire d'une pseudocyanine*; J. EFFINGER, G. GERMAIN, J. MEUNIER, J. VANDERAUWERE et M. VAN MEERSSCHE, *Acta Crystallogr.* (sous presse) et *Bull. Soc. Chim. Belges* (sous presse).

¹² A. I. KIPRIANOV et G. T. PILYUGIN, *Byull. Vscouv. Khim. Obshchestva im. D. I. Mendeleeva* 1939, n° 3-4, ref. *Chem. Abstr.* 34 (1940) 4663.

¹³ L. G. S. BROOKER et R. H. SPRAGUE, *J. Amer. Chem. Soc.* 63 (1941) 3203 et 3214.

⁷ K. J. BRUNINGS et A. H. CORWIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 64 (1942) 593.

⁸ V. a. A. VAN DORMAEL, *Ind. Chim. Belge* 15 (1950) 138.

cyanine triméthinique, λ_{max} 584 m μ et la 4-quinocyanine triméthinique, λ_{max} 704 m μ , on calcule pour le colorant asymétrique:

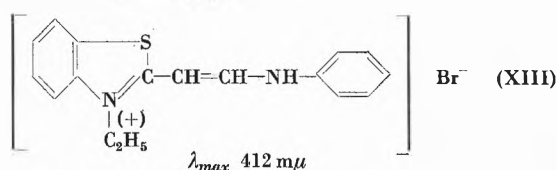
$$\frac{584 + 704}{2} = 644 \text{ m}\mu.$$

On trouve ainsi pour le colorant asymétrique VI ($n = 3$), une déviation à la règle des moyennes de

$$644 - 617 = 27 \text{ m}\mu,$$

qui confirme le degré de non-dégénérescence déjà révélé par l'incrément vinylique.

Considérons de même le colorant asymétrique de la classe des anilino-vinyls (XIII), λ_{max} 412 m μ , caractérisé par un système de résonance d'un sel d'amidinium asymétrique et qui peut être considéré comme l'hybride structural, dérivé d'une part de la benzothiazolocyanine monométhinique (VII, $n = 1$), $\lambda_{max} = 422 \text{ m}\mu$, et d'autre part du sel de l'anil de la β -anilinoacroléine (V, $n = 1$), λ_{max} 382 m μ .



Aux dépens des données optiques de ces édifices symétriques on calcule pour le dérivé anilino-vinyls (XIII):

$$\frac{422 + 382}{2} = 402 \text{ m}\mu$$

et on remarque dès lors un écart à la règle des moyennes de $402 - 412 = -10 \text{ m}\mu$.

Ce résultat est surprenant, en ce sens que nous sommes en présence d'un écart négatif à la règle des moyennes⁴. Ce comportement anormal, qui ne se rencontre d'ailleurs pas chez les homologues vinyliques supérieurs, avait été attribué antérieurement³ au rapprochement excessif, dans ce dérivé anilino-vinyls, des atomes d'azote, porteurs de la charge positive.

Contrairement à cette façon de voir, une étude⁵ nous a amenés à croire que le comportement du dérivé anilino-vinyls (XIII) est normal, mais que la déviation négative à la règle des moyennes trouve son origine dans le comportement anormal de la cyanine monométhinique du benzothiazole (VII, $n = 1$).

Cet exemple montre combien la prudence s'impose dans l'application de la règle des moyennes pour évaluer le degré de dégénérescence d'un colorant asymétrique.

c) Solvatochromie des colorants polyméthiniques

Les colorants polyméthiniques ionoïdes internes, de la famille des mérocyanines, et pour lesquels on peut exclure un équilibre tautomérique, présentent en général la propriété de se dissoudre avec des colorations différentes dans des solvants «inertes», tels que les hydrocarbures, les éthers, les alcools, les cétones, etc. Cette solvatochromie est attribuée à une modification dans la

Tableau 8

λ_{max} (éthanol)	470 m μ
(pyridine)	515 m μ
solvatochromie	- 45 m μ

mésomérie de la matière colorée sous l'effet de la nature du solvant¹⁴⁻¹⁷.

C'est ainsi que dans une mérocyanine (III) à noyau Y fortement basique et à noyau Z fortement acide, et où on admet, en général, déjà dans l'état fondamental, une contribution dominante de la structure polaire (III b) aux dépens de la forme neutre (III a), plusieurs auteurs ont constaté que le passage d'un solvant à un autre solvant plus polaire est accompagné d'un effet hypsochrome. En effet, sous l'effet de la polarité du solvant on augmente encore le poids de la forme polaire déjà privilégiée et on diminue par conséquent encore la non-dégénérescence du système de résonance (III a) \leftrightarrow (III b).

Par contre, si on a à faire à une mérocyanine parfaitement dégénérée à l'état fondamental, ou à un colorant où la structure non-polaire prédomine quelque peu, on peut observer un effet bathochrome lors du passage d'un solvant à un solvant plus polaire. Dans ce cas, la polarité du solvant favorise la dégénérescence du système de résonance.

Le premier cas, à solvatochromie hypsochrome, se rencontre par exemple dans la mérocyanine (XIV) dont les données optiques figurent dans le tableau 8, tandis que le deuxième cas, à solvatochromie bathochrome, est illustré par les données optiques du tableau 9 se rapportant à la mérocyanine XV.

Nous voyons ainsi que l'étude de la solvatochromie d'un colorant ionoïde interne permet d'exprimer l'état de dégénérescence de cet édifice.

Le degré de polarisation des mérocyanines, qui exprime en somme leur degré de dégénérescence ressort d'autre part des données de différents auteurs qui ont mesuré le moment dipolaire de ces molécules¹⁸.

¹⁴ K. DIMROTH, *Angew. Chem.* 60 (1948) 70.

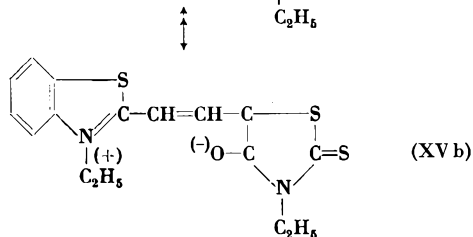
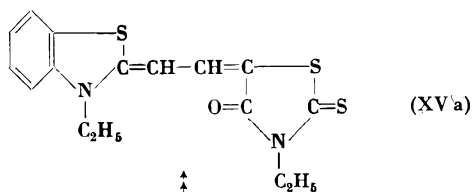
¹⁵ H. KUHN, *Z. Elektrochem.* 53 (1949) 165. L. G. S. BROOKER, G. H. KEYES, R. H. SPRAGUE, R. H. VANDYCKE, E. VAN LARE, G. VAN ZANDT, F. L. WHITE, H. W. J. CRESSMAN et S. G. DENT jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 5332.

¹⁶ L. G. S. BROOKER, G. H. KEYES et W. W. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.* 64 (1942) 199.

¹⁷ A. I. KIPRIANOV, *Ukr. Khim. Zhur.* 28 (1952) 339.

¹⁸ L. M. KUSHNER et C. P. SMYTH, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1939) 1401; E. A. SHOTT-L'VOVA, I. K. SYRKIN, I. I. LEVKOV et Z. P. SYTNIK, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.* 116 (1957) 804.

Tableau 9



λ_{max} (éthanol)	524 m μ
(pyridine)	512 m μ

solvatochromie + 12 m μ

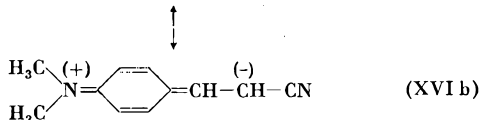
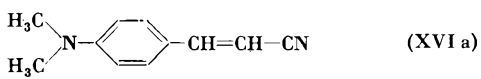
A la suite des mesures de la solvatochromie et des moments dipolaires on admet en général^{14-17, 3} que la structure réelle d'une mérocyanine dans son état fondamental est intermédiaire entre les structures extrêmes classiques III a \longleftrightarrow III b, XIV a \longleftrightarrow XIV b, XV a \longleftrightarrow XV b, etc...

On devait donc s'attendre à trouver pour ces édifices une fréquence infrarouge du carbonyle intermédiaire entre celle d'un carbonyle non polaire >C=O et celle d'un carbonyle entièrement polarisé $\text{>C-O}^{(-)}$, comme c'est le cas dans un amide, tel que le diméthylformamide. Une étude récente^{19, 20}, nous a cependant montré que la spectrographie à l'infrarouge révèle une fréquence de vibration C=O extrêmement élevée dans les mérocyanines telles que l'édifice (XV) :

$$\nu_{CO} \begin{cases} \text{dans le CCl}_4: 1695 \text{ cm}^{-1} \\ \text{dans le KBr}: 1676 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$

Les résultats de l'ensemble de ces études signifient que l'étalement des électrons π le long de la chaîne de conjugaison dans les mérocyanines ne semble pas s'étendre au

Tableau 10



isomère fus. 62° : λ_{max} 362 (log ϵ = 4,55)
et 245 (log ϵ = 4,06)

isomère fus. 158° : λ_{max} 362 (log ϵ = 4,60)
et 245 (log ϵ = 4,05)

¹⁰ J. Nys et R. JANSSEN, *Meded. Vlaamsche Chem. Vereen.* 20 (1958) 65.

²⁰ J. Nys, *Compte-Rendu du 31^e Congrès Int. Chim. Ind. Liège*, Sept. 1958, *Ind. Chim. Belge*, Numéro spécial, 2 (1959) 505.

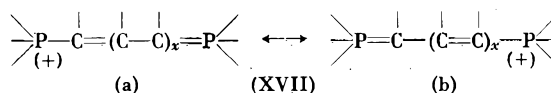
groupement carbonyle et que par conséquent l'atome d'oxygène du carbonyle ne semble pas jouer le rôle de capteur d'électrons dans la forme non-polaire (III a). Il ne reste donc plus qu'à considérer un des atomes de carbone de la chaîne de conjugaison pour jouer le rôle de capteur d'électrons.

Il nous paraît intéressant de rapprocher ces conclusions de celles trouvées dans une étude des données optiques (voir tableau 10) de mérocyanines (XVI) portant en bout de chaîne un groupement nitrilique. D'après les auteurs²¹, les isomères *cis* et *trans* présentent des courbes d'absorption identiques et ils en concluent que le groupement nitrilique ne prend pas part à la mésomérie (XVI a) \longleftrightarrow (XVI b).

Nous pouvons ainsi voir que la définition usuelle du système chromophorique des mérocyanines se trouve fortement compromise à la suite de ces constatations expérimentales.

C. Etude de la dégénérescence des phosphinines

Au cours de recherches de nouveaux sensibilisateurs pour émulsions photographiques^{22, 23} nous avons synthétisé une classe nouvelle de colorants cationiques, les *phosphinines*, caractérisées par une chaîne polyméthinique qui porte d'une part un groupe électrodonneur $\text{>C=P}^{(+)}$ et d'autre part un groupe électrocapteur $\text{>C-P}^{(+)}$. Ces colorants répondent au système de résonance XVII a \longleftrightarrow b.



Il est remarquable combien ces colorants se prêtent favorablement à l'étude de la relation constitution chimique et couleur.

Dans le tableau 11 on remarque, en effet, que les incréments vinyliques pour les trois premiers termes des phosphinines symétriques (XVIII) sont proches de la valeur idéale de 100 m μ .

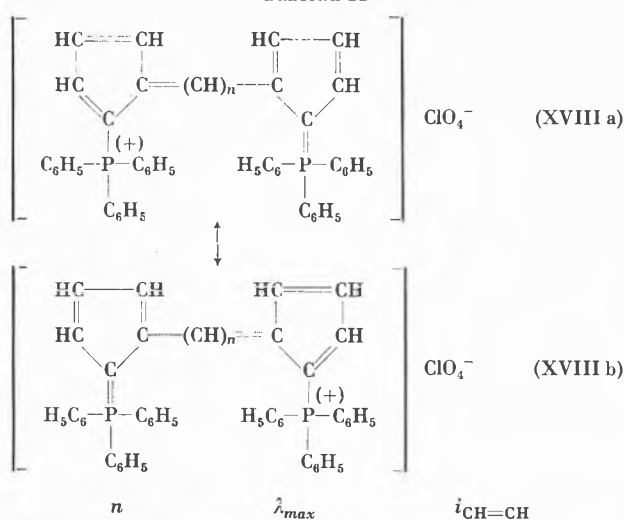
L'étude de cette classe de colorants nous a également conduits à des dérivés polyméthiniques mixtes, les *phosphocyanines*, portant un groupement électrocapteur $\text{>C-P}^{(+)}$ et un groupement électrodonneur -NR-. Un tel édifice est illustré par le composé mixte (XIX), qui représente un hybride structural d'une phosphinine (XVIII, n = 1) et d'une benzothiazolcyanine triméthinique (VII, n = 3). On remarque aussi, dans le tableau 12, que la règle des moyennes s'applique d'une façon parfaite à ce colorant asymétrique puisque la déviation n'est que de -0,5 m μ . Nous pouvons en conclure que la phosphocyanine XIX constitue un système complètement dégénéré ou en d'autres mots que la «basicité»,

²¹ M. COENEN et M. PESTEMER, *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 785.

²² A. VAN DORMAEL, J. NYS, H. DEPOORTER et S.A. Photo-Produits Gevaert, demandes de brevets déposées.

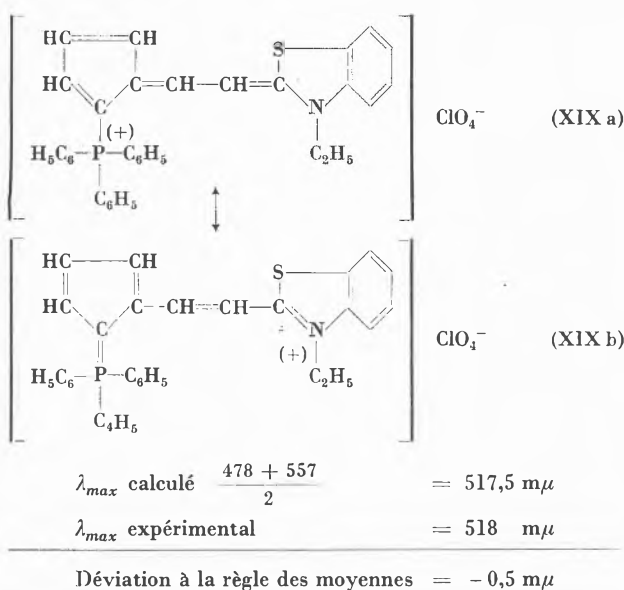
²³ A. VAN DORMAEL, J. NYS et H. DEPOORTER, *Sci. Ind. Photogr.*, à paraître.

Tableau 11



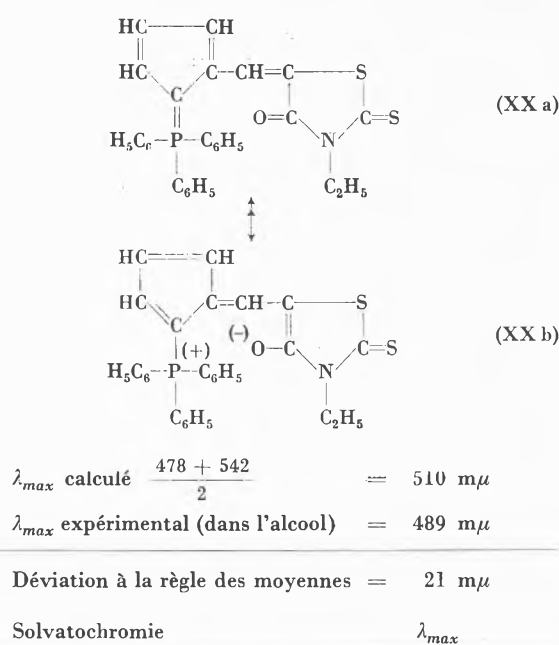
au sens de BROOKER²⁴, du groupement phosphonyléni- que est fort analogue à celle du benzothiazole. Nous arrivons à cette même conclusion en appliquant la règle des moyennes à un autre colorant mixte, représentant de la classe des *mérophosphinines*, tel que le dérivé (XX), caractérisé par une chaîne polyméthinique terminée d'une part par un groupement électrodonneur $\text{>C}=\text{P}<$ et d'autre part par un groupement électrocapteur $\text{>C}=\text{O}$. Nous voyons, en effet, dans les données optiques du tableau 13, que le maximum d'absorption calculé pour XX en faisant la moyenne entre le maximum d'ab-

Tableau 12



²⁴ L. G. S. BROOKER *Rev. Mod. Physics* 14 (1942) 275.

Tableau 13



benzène	483 $\text{m}\mu$
pyridine	488 $\text{m}\mu$
alcool	489 $\text{m}\mu$
pyridine + eau 70 : 30	496 $\text{m}\mu$
pyridine + eau 30 : 70	501 $\text{m}\mu$
eau	505 $\text{m}\mu$

sorption de la phosphinine monométhinique (XVIII, $n = 1$, λ_{max} 478 $\text{m}\mu$) et de l'oxonol monométhinique de la N-éthylrhodanine (λ_{max} 542 $\text{m}\mu$) on trouve une valeur de 510 $\text{m}\mu$ qui dépasse de 21 $\text{m}\mu$ celle du maximum d'absorption trouvé expérimentalement pour une solution alcoolique de la mérophosphinine (XX).

Cette valeur de 21 $\text{m}\mu$ est fort voisine de celle de 25,5 $\text{m}\mu$ qui représente la déviation à la règle des moyennes de la mérocyanine (XV) dérivée du benzothiazole et de la N-éthylrhodanine.

λ_{max} calculé pour (XV)	$\frac{557 + 542}{2}$	= 549,5 $\text{m}\mu$
λ_{max} expérimental (XV) dans l'alcool		= 524 $\text{m}\mu$
Déviation à la règle des moyennes de (XV)		= 25,5 $\text{m}\mu$

Enfin, en appliquant la solvatochromie à la mérophosphinine (XX), on remarque des données optiques du tableau 13 que le passage d'un solvant peu polaire, tel que le benzène à un solvant à constante diélectrique plus élevée tel que l'eau, produit un effet bathochrome. Nous pouvons en conclure que la mérophosphinine (XX) constitue un système légèrement non dégénéré dans lequel la forme non polaire prédomine légèrement aux dépens de la structure polaire.

La synthèse de ces différentes phosphinines est publiée ailleurs²⁵.

²⁵ H. DEPOORTER, J. NYS et A. VAN DORMAEL, *Tetrahedron* (à paraître).

D. Conclusions

Nous avons voulu montrer par quelques exemples que la considération des structures extrêmes mésomères classiques et de quelques données optiques de colorants polyméthiniques permet d'évaluer l'état de dégénérescence et dès lors la structure électronique réelle de ces édifices.

Nous avons cependant constaté également qu'une certaine prudence s'impose dans des cas déterminés où

il faut tenir compte non seulement de la géométrie propre de ces molécules ou de leur état d'encombrement stérique, mais également du fait que certains groupements électrocapteurs classiques ne semblent pas participer à la chaîne de conjugaison qu'ils terminent.

Au terme de cet exposé il m'est très agréable de remercier mon collaborateur, le Dr J. NYS, Chef du Département Colorants aux Recherches Chimiques de la S.A. Photo-Produits Gevaert, pour la communication de plusieurs données optiques ainsi que pour des discussions fructueuses.

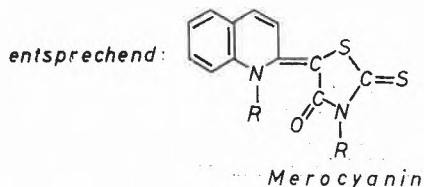
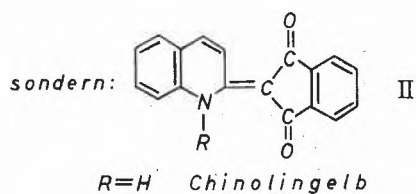
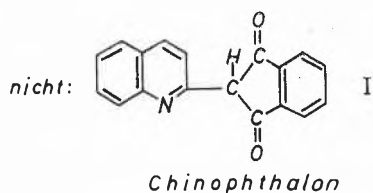
Über Neutrocyanine

Von O. RIESTER

Agfa Aktiengesellschaft, Leverkusen

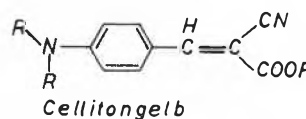
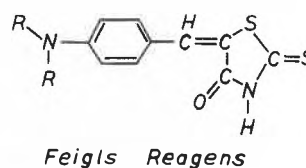
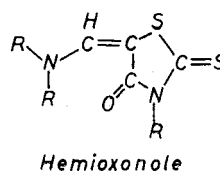
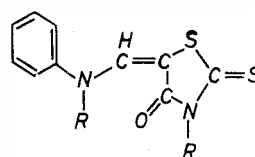
Als Neutrocyanine bezeichnen wir nicht-ionogene Polymethinfarbstoffe. Sie zeigen bei der Elektrophorese keine Wanderung, im Gegensatz zu den basischen Cyaninen und zu den Azidocyaninen, von denen ein Teil auch Oxonole genannt wird.

Das schon im Jahre 1882 von JACOBSEN gefundene Chinolingelb wurde lange Zeit als Chinophthalon I formuliert. WIZINGER postulierte aber die Formel mit einer Doppelbindung zwischen beiden Zyklen, und RICHARD KUHN hat durch Alkylieren am Ringstickstoff bewiesen, daß die Farbigeit dieser Verbindung nur mit der Formel II vereinbar ist.

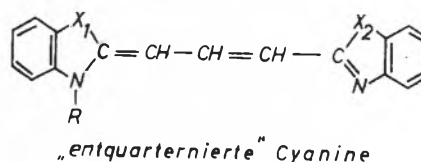


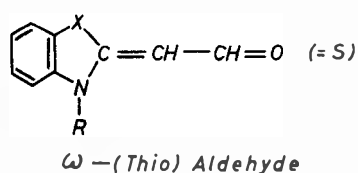
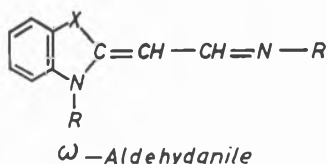
Aus dieser Erkenntnis ergibt sich eine Brücke zu den von KENDALL und von BROOKER synthetisierten Merocyaninen, die demnach Analoge des Chinolingelbs sind. Die Merocyanine und ebenso deren Vinylenhomologe erwiesen sich als Sensibilisatoren für photographische

Halogensilberemulsionen und wurden deshalb in der Industrie weiterentwickelt.



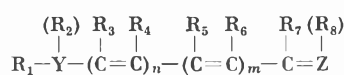
Es ergab sich weiter, daß der basische Teil des Moleküls auch ein einfaches Amin sein kann. Die Farbstoffe dieser Untergruppe wurden als Hemioxonole bezeichnet. Ebenfalls zu den Neutrocyaninen gehört das schon lange bekannte Feigls Reagens und einige Cellitongelbfarbstoffe. Aus den letzteren ergab sich, daß auch der azide Ring durch eine offene Gruppierung ersetzt werden kann.





Die sogenannten entquarternierten Cyanine sowie die ω -Aldehyde und deren Anile fallen ebenfalls unter den Begriff Neutrocyanine. Als allgemeine Formel für diese Farbstoffgruppe kann folgende dienen:

Allgemeine Formel der Neutrocyanine

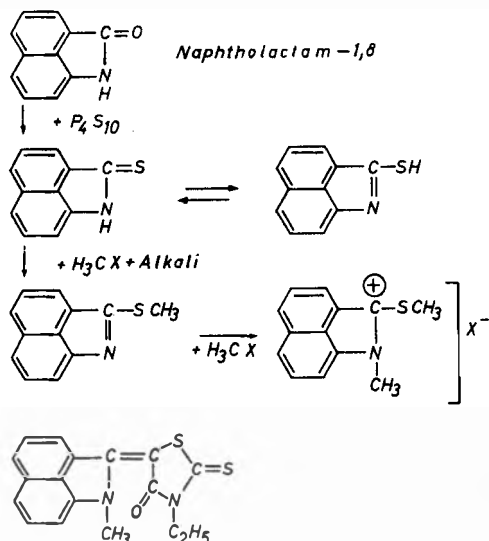


Y und Z = N, O, S, Se

- $R_6 + R_7$ -Ring = Hemioxonole
- $R_2 + R_3, R_6 + R_7$ -Ring = Merocyanine
- $R_2 + R_3, R_7 + R_8$ -Ring = entquarternierte Cyanine
- $R_2 + R_3$ -Ring = ω -Aldehyd(-Anile)
- $R_3 + R_4$ -Benzolring = Phenylloge

Eine ungeradzahlige Polymethinkette erstreckt sich zwischen zwei Heteroatomen, von denen eines alle Valenzen betätigt, während das andere ungesättigt ist. Durch Ringschluß zwischen den Resten R ergeben sich dann die verschiedenen Untergruppen. Von den Merocyaninen sind solche, die den Oxazol-, Thiazol- usw.-Ring enthalten, wohl bekannt.

Einen neuen Ringschluß haben wir ausgehend vom Naphtholactam (Naphthostyryl) bereits 1936 bis 1942 auf folgendem Wege erhalten:



In dieser Untersuchung sollen zunächst solche Neutrocyanine verglichen werden, die den Rhodaninring, im folgenden kurz als \textcircled{R} bezeichnet, enthalten. An seiner Stelle wurden zwar auch andere Gruppierungen mit aktiven Methylengruppen in die entsprechenden Neutrocyanine übergeführt. Jedoch sollen diese letzteren, vor kurzem auch von DOKUNICHIN und Mitarbeitern auf einem sehr ähnlichen Wege erhaltenen Neutrocyanine aus dem Naphtholactam hier außer Betracht bleiben.

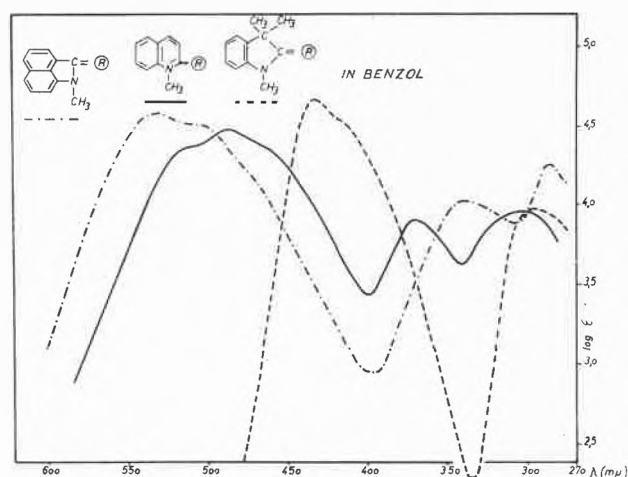


Abb. 1

Die Extinktionskurve in Benzol zeigt ein auffallend langwelliges Maximum bei $531 \text{ m}\mu$, welches auf eine Ausdehnung des konjugierten Systems vom Stickstoff des Naphthostyryls über Teile des Naphthalinrings bis zum Thion-Schwefel des Rhodanins schließen läßt. Die Spannung im Molekül ist durch den 5-Ring in 1,8-Stellung des Naphthalins und den anschließenden Rhodaninring sicherlich nicht mehr normal. Mit dem BRIEGLEB-STUART-Modell ist kein spannungsfreier Aufbau möglich, aber immerhin noch eine planare Lage des Moleküls zu realisieren. Das Maximum im UV bei $340 \text{ m}\mu$ dürfte dem Naphtholactamsystem zukommen. Auf das andere Maximum bei $295 \text{ m}\mu$ wird später zurückgekommen werden (vgl. Abb. 1).

Das bekannte Merocyanin mit dem Chinolinring zeigt mehrere langwellige Absorptionsmaxima, die kaum mehr definierten Konjunktionssystemen zuzuordnen sind und auf einen räumlich gespannten («overcrowded» nach BROOKER) Zustand hindeuten. Im BRIEGLEB-STUART-Modell sind Chinolin- und Rhodaninring nicht mehr in eine Ebene zu bringen.

Eine sehr viel einfachere Absorptionskurve mit zwei Maxima zeigt das Trimethylindolin-Merocyanin. Der ebene Bau des Moleküls ist hier völlig ungestört möglich, und durch die ringschließende Isopropylgruppe wird der Benzolring in die planare Lage einbezogen. Das Maximum, bei $432 \text{ m}\mu$ entspricht einer Ausdehnung des Schwingungssystems bis zum Thion-Schwefel (vgl. Abb. 2).

Eine Formulierung mit negativer Ladung am Keto-sauerstoff ist nicht angebracht, wie der Vergleich mit

dem Absorptionsmaximum des 2-Acetyl-methylen-trimethyl-indolins zeigt, dessen Absorptionsmaximum bei 345 mμ fast genau mit dem Minimum des Merocyanins bei 335 mμ zusammenfällt. Das kurzweilige Maximum bei 296 mμ fällt dagegen mit dem Absorptionsmaximum des N-Aethylrhodanins bei 297 mμ zusammen, was vermuten läßt, daß dieses Maximum durch den Rhodaninring verursacht wird. Andererseits weist aber auch das 2-Methylentrimethylindolin eine Absorption in diesem Gebiet auf, so daß eine Klärung durch konstitutionelle Abwandlung folgen muß. Die Farbstoffe der Hemioxo-

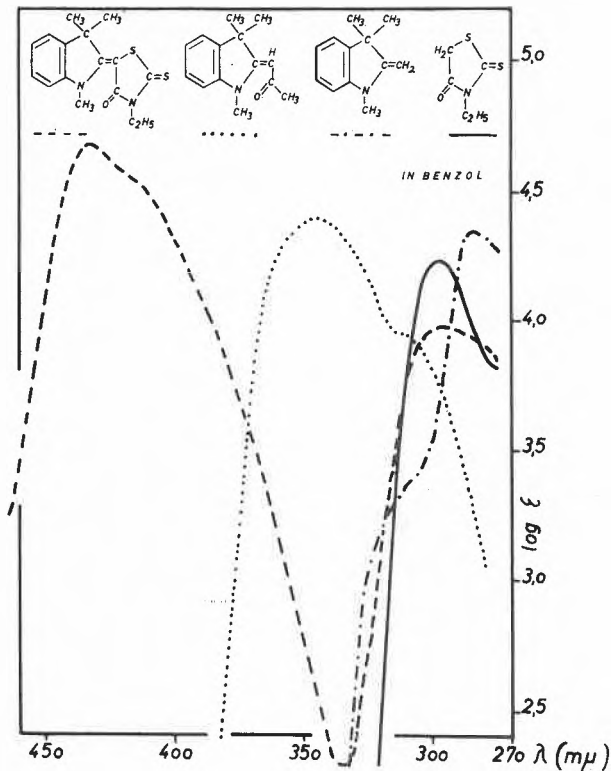
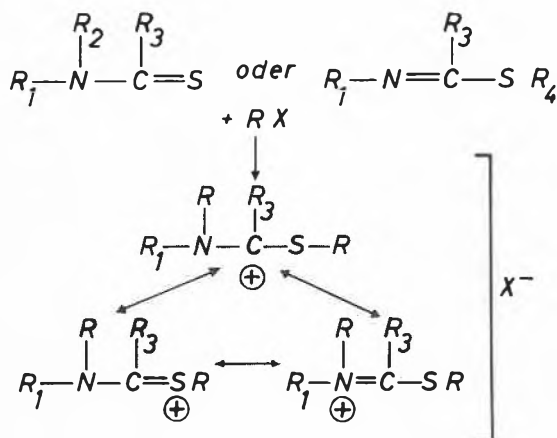
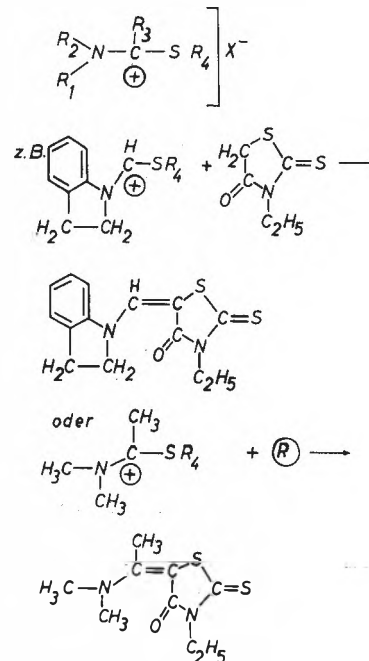


Abb. 2

nolreihe erschienen uns hierfür besonders geeignet. Zu ihrer Herstellung haben wir einen neuen Weg benutzt, der über die Aminomercapto-carbeniumsalze führt.



Die Synthese geht aus von den substituierten Säureamiden, die durch Destillation von organischen Aminen und Säuren sehr leicht zugänglich sind. Umsetzung mit Phosphorpentasulfid gibt in an sich bekannter Weise die Thioamide. Die folgende Umsetzung mit Alkylhalogeniden und dergleichen führt zu den reaktionsfähigen Carbeniumsalzen. Diese können auch in anderen mesomeren Grenzformeln geschrieben werden. Sie können auch ausgehend von den Alkylisothioamiden erhalten werden, sofern R₁ und R₂ nicht ringgeschlossen sind. Die Carbeniumsalze reagieren unter Mercaptanabspaltung mit aktiven Methylengruppen, von denen hier zwei Beispiele mit Rhodanin angeführt seien.



Die Absorptionsspektren derartiger Neutrocyanine (vgl. Abb. 3) ergeben durch ihre Gegenüberstellung einige Aussagen über den Zusammenhang von Konstitution und Farbe.

Das Hemioxonol aus Dihydroindol zeigt im Vergleich mit dem Merocyanin des Trimethylindolins zunächst, daß das langwellige Absorptionsmaximum an derselben Stelle liegt. Die Art des Ringschlusses ist also von sekundärer Bedeutung. Auf jeden Fall ist der Benzolring dadurch in die planare Lage gebracht und damit in die Konjunktion einbezogen. Ein Ringschluß durch eine Trimethylenkette, wie sie beim entsprechenden Tetrahydrochinolin-Farbstoff vorliegt, bewirkt, daß der Benzolring nicht mehr ganz planar zum übrigen Molekül liegt und daß damit eine hypochrome Verschiebung eintritt. Bei dem entsprechenden Farbstoff aus Methyl-anilin ist eine Planarität nicht mehr vorhanden, und das Absorptionsmaximum wird noch mehr nach kurzen Wellen verschoben, wobei gleichzeitig die Extinktionshöhe vermindert wird. Es verdient aber festgehalten zu werden, daß das zweite Maximum im UV bei allen Farbstoffen immer fast an derselben Stelle liegt.

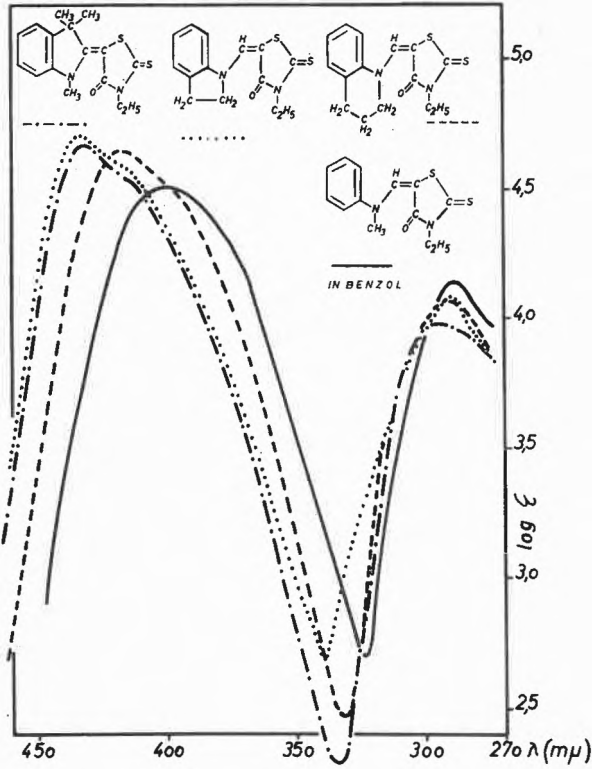


Abb. 3

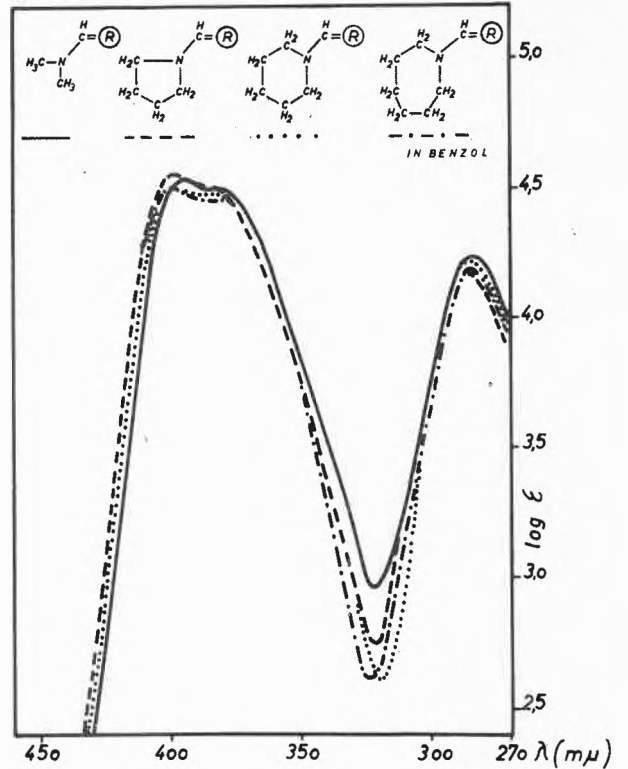


Abb. 5

Das Neurocyanin, das wir vom Homocarbostyryl (vgl. Abb. 4) ausgehend hergestellt haben, muß ebenfalls eine Herausdrehung des Benzolrings aus der Ebene zeigen.

Dementsprechend ist sein Absorptionsmaximum bei 403 mμ kaum verschieden von dem des Hemioxonols aus Methylanilin bzw. dessen C-Methylanalogen, die

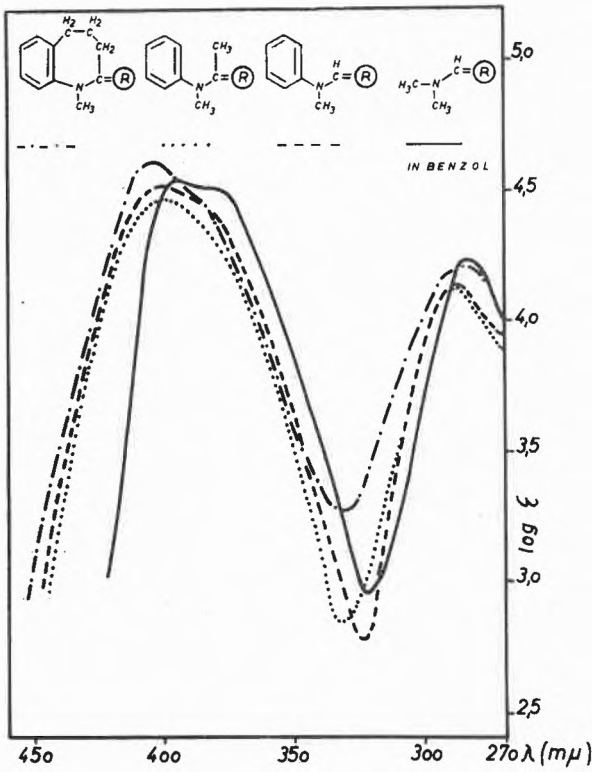


Abb. 4

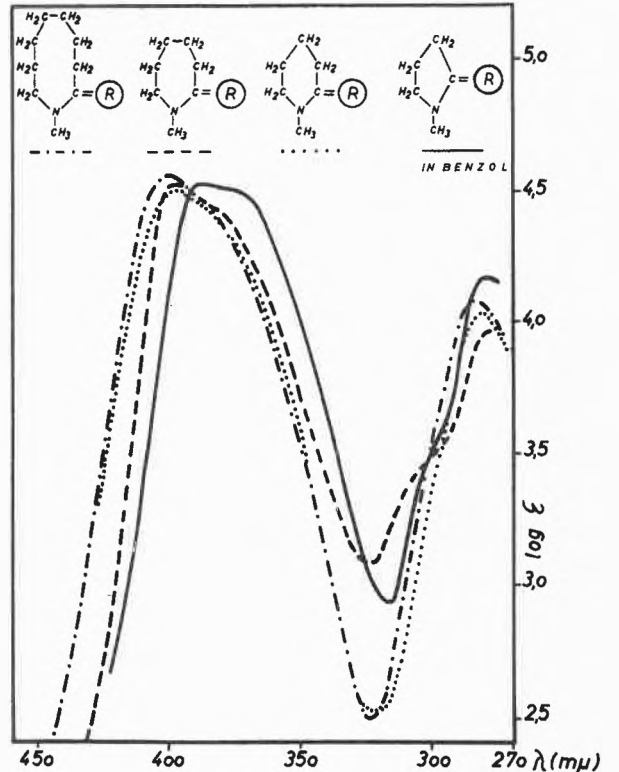


Abb. 6

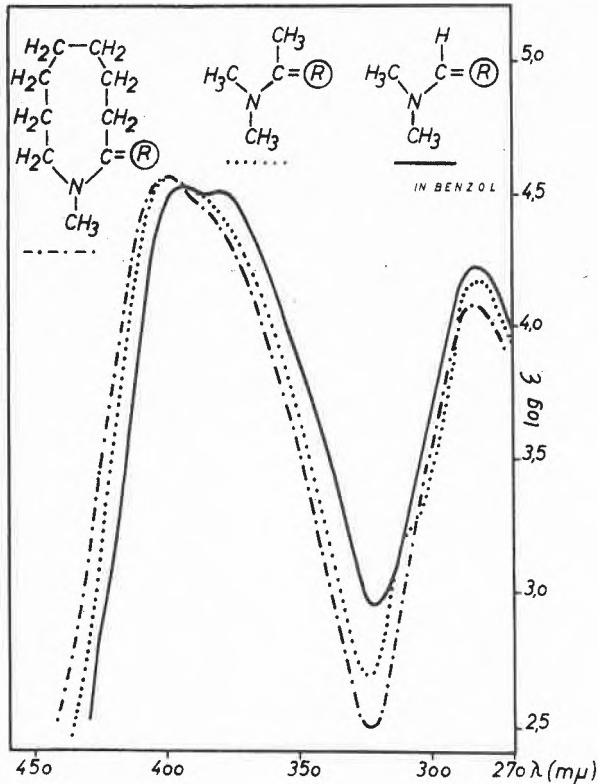


Abb. 7

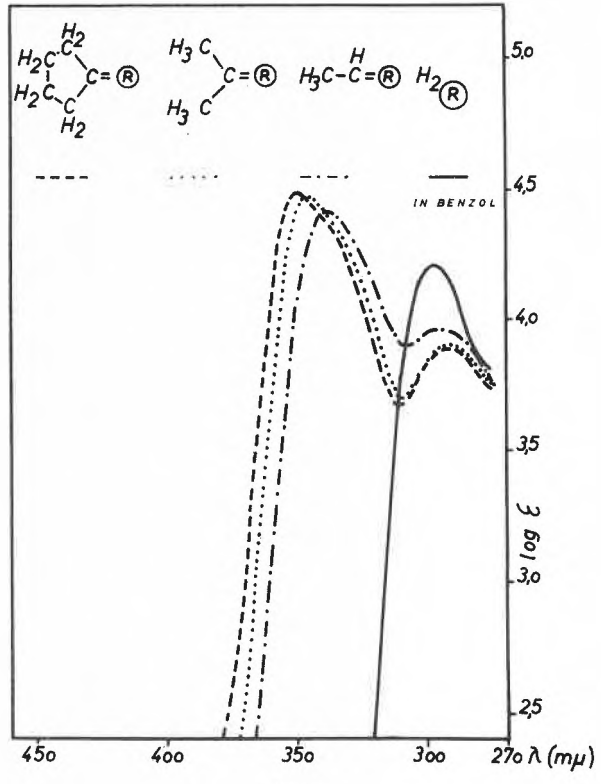


Abb. 9

beide bei 400 m μ liegen. Im Vergleich zu dem Hemi-ononol, das sich vom Dimethylamin ableitet, ist nach dem Obengesagten auch nur eine geringfügige Verände-

rung des Absorptionsmaximums zu erwarten, wie auch dessen Absorptionskurve mit dem langwelligen Maximum bei 394 m μ zeigt. Der Ringschluß durch eine aliphatische Kette (vgl. Abb. 5) wird ebenfalls ohne Einfluß auf das Absorptionsmaximum sein, gleichgültig, ob dieser Ring eben sein kann oder ob Methylengruppen herausgedreht werden.

Das gleiche gilt für den Ringschluß nach der Methinkette hin, Farbstoffe, die wir schon früher hergestellt haben (vgl. Abb. 6). Nur der 5-Ring ergibt als Besonderheit einen geringen hypsochromen Effekt.

Die kleine Differenz im Absorptionsmaximum, die zwischen einem zur Methinkette ringgeschlossenen und dem auf der Aminseite offenen Neutrocyanin besteht (vgl. Abb. 7), kann auch durch eine Methylsubstitution am Methinkohlenstoff hervorgerufen werden. Das kurzwellige Maximum liegt aber in allen Fällen bei 280 bis 285 m μ .

Der Ersatz des stickstoffhaltigen Ringes durch einen Carbozyklus (vgl. Abb. 8) erbringt dagegen eine wesentliche Rückverschiebung des langwelligen Maximums um 50 m μ , da jetzt die Konjunktion verkürzt ist. Dagegen fällt nun das kurzwellige Maximum bei 292 m μ fast ganz mit dem des Rhodanins (297 m μ) zusammen.

Vereinfacht man das Molekül noch weiter, indem der Carbozyklus durch eine Isopropylidengruppe ersetzt wird, so ändert sich das langwellige Maximum kaum und ebensowenig das kurzwellige (vgl. Abb. 9). Selbst das Äthylidenrhodanin unterscheidet sich kaum von diesen. Man darf also annehmen, daß das kurzwellige Maximum

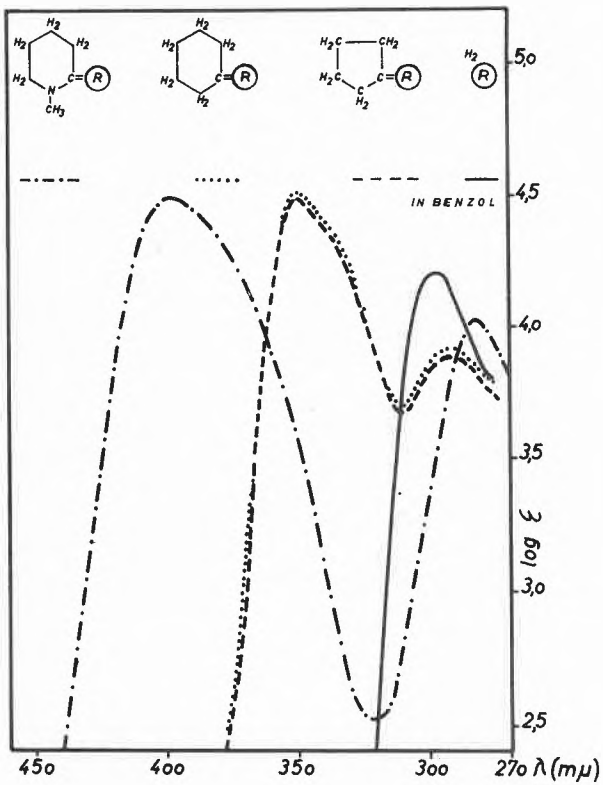


Abb. 8

der optischen Wirkung des Rhodaninrings zuzuschreiben ist.

Bei den obengenannten eigentlichen Neutrocyaninen ist das Schwingungssystem des Rhodanins allerdings etwas verzerrt und ergibt dadurch kleine Unterschiede im zugehörigen kurzwelligen Absorptionsmaximum. Ist ein aromatisches Amin im Molekül vorhanden, können sich außerdem noch dessen Absorptionskurven mit denen des Rhodanins überlagern.

Zusammenfassend kann gesagt werden:

Für das langwellige Absorptionsmaximum ist eine Konjunktion über das ganze Molekül, soweit es planar ist, bestimmend. Die bisherige starre Formulierung mit Ladungsverteilung an den Heteroatomen entspricht nicht allen Resonanzmöglichkeiten im Molekül. Vielmehr ist auch den einzelnen Teilen des Farbstoffmoleküls eine gewisse Eigenständigkeit beschieden, die sich in den einzelnen Absorptionsmaxima offenbart.

Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Farbe organischer Verbindungen

Von K. DIMROTH

Chemisches Institut der Universität Marburg an der Lahn

Einleitung

Viele organische Stoffe verändern ihre Farbe, wenn man sie in verschiedenen «indifferenten» Lösungsmitteln, wie etwa Alkohol, Äther, aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen usw. löst. A. HANTZSCH hat diese Erscheinung «*Solvatochromie*» genannt. Er wollte sie damit von allen Farbänderungen abgrenzen, die eintreten, wenn man organische Verbindungen mit Lösungsmitteln mit Säure/Basen- oder Redoxeigenschaften zusammenbringt, wobei dann meist unter tiefgreifender Änderung der Molekülstruktur *stöchiometrische* Umsetzungen erfolgen. Untersucht man genauer, indem man in verschiedenen Lösungsmitteln die Absorptionsspektren im ultravioletten und sichtbaren Bereich mißt, dann wird man feststellen, daß es kaum einen Stoff gibt, der keine Solvatochromie aufweist, bei dem also das Absorptionsspektrum nicht nach Lage und Höhe der Banden durch verschiedene Lösungsmittel verändert wird. Der Zustand eines gelösten Stoffes ist eben keineswegs «ideal» wie der eines von der Umgebung unbeeinflussten Körpers. Die Wechselwirkungskräfte mit dem Lösungsmittel machen sich in dem sehr empfindlichen Elektronenanregungsspektrum bemerkbar; ja, es überrascht, daß die spektralen Änderungen in chemisch so verschiedenen Lösungsmitteln wie etwa Methanol und Hexan häufig nur gering sind.

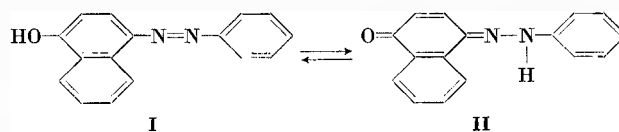
Zur systematischen Untersuchung der Solvatochromieerscheinungen¹ wird man sich zweckmäßig solche Verbindungen aussuchen, bei denen die Absorptionsänderungen besonders groß sind. Es wird dann leichter sein, allgemeingültige Gesetzmäßigkeiten herauszufinden, weil dann die spezieller wirksamen Solvationswirkungen einzelner Molekülgruppen weniger störend ins Gewicht fallen. Die vorliegenden Ausführungen beziehen sich demnach vorwiegend auf solche

starke Solvatochromieeffekte und lassen bewußt Einzelprobleme außer acht.

Grundsätzlich lassen sich die Erscheinungen der Solvatochromie – ähnlich wie die einer farbverändernden Adsorption, Konzentrations- oder Temperaturänderung («*Thermochromie*») – auf zwei wesensverschiedene Ursachen zurückführen: auf Änderungen in der *Lage von Gleichgewichten* zweier oder mehrerer miteinander im Gleichgewicht stehender Molekülarten oder auf Änderungen des *Mesomeriezustandes* ein und desselben Stoffes.

Farbänderung durch Gleichgewichtsverschiebungen

Der bekannteste Fall einer Änderung der Gleichgewichtslage zweier Stoffe unter dem Einfluß von Lösungsmitteln ist der der *Tautomerie*. O. DIMROTH² hat zeigen können, daß die Lage des Gleichgewichtes durch das Verhältnis der Löslichkeiten bestimmt wird. Wenn es sich bei den Tautomeren um Stoffe verschiedener Farbe handelt – und alle Tautomeren haben im weiteren Sinne verschiedene Farbe, da sie verschiedene Absorptionssysteme besitzen –, wird auch die Farbänderung von den Löslichkeiten dirigiert. Wegen der kurzwelligen Absorption der Keto- und Enolkomponente eignet sich das klassische Untersuchungsobjekt Acetessigeste nicht gut zur Demonstration. Bei vielen Lösungsmitteln stört hier schon ihre Eigenabsorption in dem dafür interessierenden Spektralbereich. Günstig erweist sich dagegen ein im Sichtbaren absorbierender Farbstoff, wie das von R. KUHN und F. BÄR³ untersuchte System Phenyl-azonaphthol-4 (I)/1,4-Naphthochinon-phenylhydrazon (II).



¹ K. DIMROTH, *Angew. Chem. A* 60 (1948) 70; *Marburger Sitzungsber.* 76, Heft 3 (1953) 3.

² O. DIMROTH, *Liebigs Ann. Chem.* 377 (1910) 127, 399 (1913) 91.

³ R. KUHN und F. BÄR, *Liebigs Ann. Chem.* 516 (1935) 143.

Die dieser Arbeit entnommene Abb. 1 zeigt die für solche Systeme charakteristischen Absorptionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln: Die Absorptionskurven schneiden sich in einem, dem isosbestischen Punkt. Die jeweilige Lösungsfarbe setzt sich also aus den Absorptionskurven der beiden Einzelkomponenten zusammen. Wenn hier kein Schnittpunkt, sondern eine Schnittfläche der Kurven gefunden wird, so liegt dies daran, daß hier kein reines Gleichgewichtssystem, sondern bereits eine Überlagerung mit einer Mesomerie vorliegt.

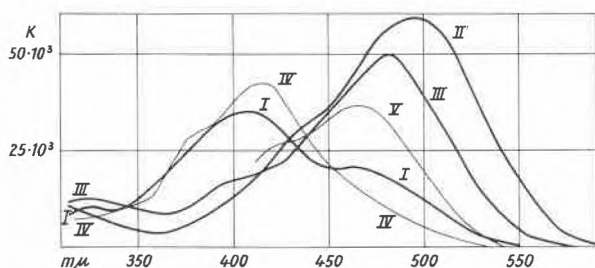
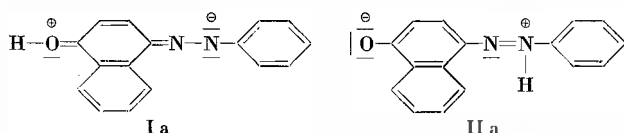


Abb. 1. Phenylazo- α -naphthol (I) in verschiedenen Lösungsmitteln. I Alkohol, II n/10-NaOH, III Eisessig, IV Pyridin, V Nitrobenzol

Jedes der beiden Tautomeren I und II müßte als eine mesomeriefähige Molekel geschrieben werden, deren wahre Formel zwischen den hier angegebenen Strukturen I bzw. II und den daraus durch Elektronenverschiebung entstandenen Grenzformeln Ia bzw. IIa mit betainartiger Struktur liegt:



Offensichtlich liegt hier aber der Mesomerieschwerpunkt in beiden Fällen fast ganz auf der Seite der unpolaren Strukturformeln I und II, so daß die Solvatochromie von dieser Mesomerie nur wenig beeinflusst wird. Die Ähnlichkeit der Spektren in Eisessig und in Natronlauge dürfte andererseits mit der starken Mesomerie des Farbstoff-Kations bzw. -Anions und der Ähnlichkeit der Ladungsverteilung über das gesamte System vom O bis zum β -N-Atom zusammenhängen.

Ersetzt man in I und II den Naphthol- durch einen Phenolring oder führt man in den Benzolring elektronenabgebende Substituenten ein, so wird das Gleichgewicht ganz zugunsten von I verschoben; das Umgekehrte, eine vollständige Gleichgewichtsverschiebung zu II, tritt ein, wenn man das Naphthochinon-System durch ein Anthrachinon-System ersetzt oder in den Benzolring elektronenanziehende Substituenten einführt⁴. In beiden Fällen verschwindet dann die Gleichgewichtssolvatochromie vollständig, da im ersten Fall nur die Oxyazo-Verbindung, im anderen nur das Chinonphenylhydrazon existenzfähig ist.

⁴ H. SHINGU, *Sci. Pap. Inst. Physic. Chem. Res. Tokyo* 35 (1939) 78.

Für Farbänderungen durch Gleichgewichtsverschiebungen gibt es im übrigen viele Beispiele, auf die aber nicht im einzelnen eingegangen werden soll. Von besonderem Interesse sind die lösungs- und konzentrationsabhängigen Polymerisationsgleichgewichte von Farbstoffen, die wahrscheinlich auch beim Färben auf der Faser von Bedeutung sind⁵. Hier hat G. SCHEIBE⁶ für die Lösungen bestimmter Stoffklassen neue, für Polymere charakteristische Absorptionsbanden entdeckt. Aber auch einfache Dimerisationsgleichgewichte, wie die von Nitrosokörpern und ihren Dimeren, von Triphenylmethyl/Hexaphenyläthan oder von 2,4,6-Triphenylphenoxyl⁷ und seinem Dimeren kann man hierzu rechnen. Da hier meist nur das Monomere im Sichtbaren absorbiert, läßt sich die Lage des lösungsmittelabhängigen Gleichgewichtes sofort mit dem Auge erkennen. Besonders günstige Untersuchungsmöglichkeiten ergeben sich bei den zuletzt genannten Sauerstoffradikalen, da diese gegen viele Lösungsmittel wie auch gegen Sauerstoff unempfindlich sind und starke Absorptionsbanden im Sichtbaren besitzen. Alle diese Gleichgewichte sind im übrigen temperatur- und konzentrationsabhängig. Erwähnt seien schließlich die Thermochemie verursachenden Gleichgewichte verschiedener Konstitutionsformen des Dehydrodianthrone und verwandter Verbindungen, die W. THEILACKER und G. KORTÜM⁸ aufgefunden haben.

Farbänderungen durch Mesomerieänderungen

Gänzlich anders liegen die Verhältnisse, wenn in der Lösung nur ein einziger Stoff vorhanden ist und das Lösungsmittel dessen innere Elektronenverteilung verändert. Wie G. SCHEIBE⁹ am Indigo zeigen konnte (Abb. 2), wird hier durch den Wechsel des Lösungsmittels

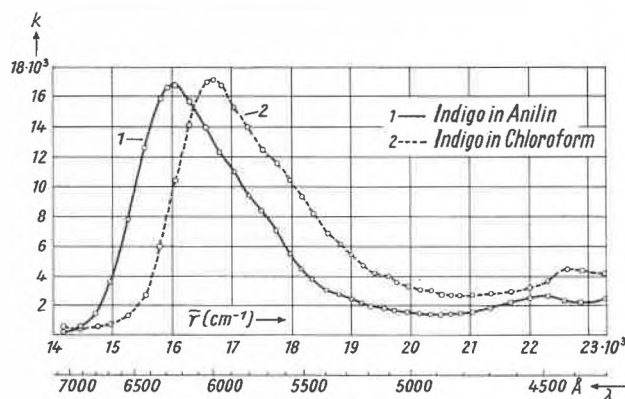


Abb. 2

⁵ W. LUCK, *Angew. Chem.* 72 (1960) 57.

⁶ G. SCHEIBE, *Angew. Chem.* 50 (1937) 51, 212; G. SCHEIBE, ST. HARTWIG und R. MÜLLER, *Z. Elektrochem.* 49 (1943) 372.

⁷ K. DIMROTH, F. KALK und G. NEUBAUER, *Chem. Ber.* 90 (1957) 2058.

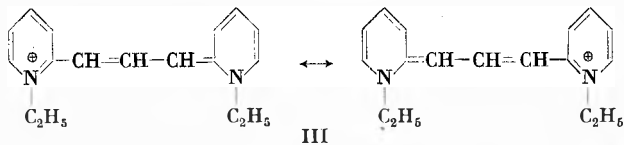
⁸ W. THEILACKER, G. KORTÜM und H. ELLIEHAUSEN, *Chem. Ber.* 89 (1956) 2306.

⁹ G. SCHEIBE, H. DÖRFLING und J. ASSMANN, *Liebigs Ann. Chem.* 544 (1940) 240.

das Absorptionsspektrum *als Ganzes* nach längeren oder kürzeren Wellen verschoben, ohne seine Gestalt zu ändern. Man kann demnach durch Auswertung der Absorptionsspektren meist leicht erkennen, ob die Solvatochromie einer Verbindung wie in Abb. 1 durch ein Gleichgewicht oder wie in Abb. 2 durch Mesomerie hervorgerufen wird.

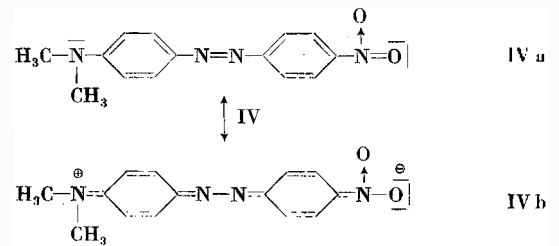
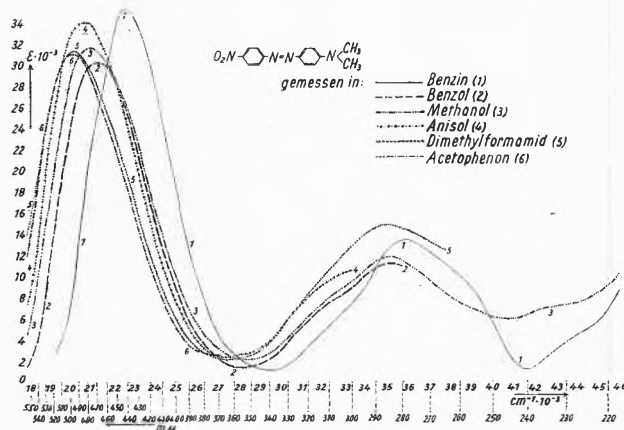
Untersucht man verschiedene Farbstoffklassen, so findet man, daß sich *drei Gruppen* unterscheiden lassen. Sie verhalten sich gegenüber einer Reihe von Lösungsmitteln, die man zunächst nach steigender Dielektrizitätskonstante als ein ungefähres, wenn auch grobes Maß für steigende Polarisationskraft ordnet, prinzipiell verschieden.

Zur *ersten Gruppe* gehören solche Farbstoffe, deren Absorption nicht oder nur sehr wenig von Lösungsmitteln beeinflusst wird. Wir finden solche bei den symmetrisch gebauten Cyaninen (III). Auch viele andere Farbstoffionen lassen sich hier einordnen, allerdings ist ihre Untersuchung meist nur in wenigen Lösungsmitteln möglich.



Zur *zweiten Gruppe* gehören Farbstoffe, die mit Lösungsmitteln steigender Polarisationskraft zunehmend bei *längeren* Wellen absorbieren. Wir wollen diese Farbstoffe als «vorwiegend unpolare», intramolekular ioniode Farbstoffe bezeichnen. Zu ihnen gehört, um nur ein Beispiel zu nennen, *p*-Dimethylamino-*p*'-nitroazobenzol (IV), dessen Absorption (Abb. 3) durch einen Übergang von einem Grundzustand mit vorwiegender Beteiligung der unpolaren Form (IVa) zu einem Anregungszustand mit vorwiegender Beteiligung der polaren Form (IVb) zustande kommt.

Zur *dritten Gruppe* gehören Farbstoffe, die mit Lösungsmitteln steigender Polarisationskraft zunehmend bei *kürzeren* Wellen absorbieren. Sie verhalten sich also gerade umgekehrt wie die in der vorangehenden Gruppe.



Wir bezeichnen sie als «vorwiegend polare», intramolekular ioniode Farbstoffe. Auch hier sei wiederum ein Beispiel genannt: Es gehört zur großen Gruppe der Pyridinium-phenol-betaine, das 4-[*p*-Hydroxy-styryl]-*N*-methyl-pyridinium-betain (Va bzw. Vb)¹⁰.

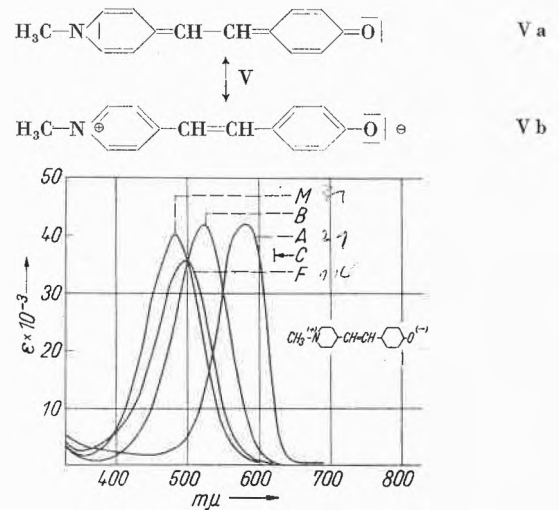


Abb. 4. Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption von 4-(*p*-Hydroxy-styryl)-*N*-methyl-pyridinium-betain (M: Methanol, B: Benzylalkohol, F: Formamid, A: Aceton, C: Chloroform) (S. HÜNIG und O. ROSENTHAL, *Liebigs Ann. Chem.* 592 [1955] 167)

In beiden Gruppen lassen sich, ähnlich wie wir es vorhin bei dem tautomeren System I/II gesehen haben, durch Einführung geeigneter Substituenten oder durch Veränderung der Polarisierbarkeit der ungesättigten Ringe Mesomereschwerpunkt und Mesomeriefähigkeit beeinflussen. Man erhält dementsprechend in meist gut voraussehbarer Weise Substanzen, die bei längeren bzw. kürzeren Wellen absorbieren und deren Solvatochromieumfang größer oder kleiner ist. Auf Einzelheiten soll hier nicht eingegangen werden. Eine Reihe von Beispielen finden sich u. a. in den Arbeiten von S. HÜNIG¹¹.

Die Auffindung und Klassifizierung der Solvatochromieerscheinung gelang etwa gleichzeitig und ganz unabhängig voneinander drei Arbeitskreisen, L. G. S. BROOKER¹² in den USA, A. I. KIPRIANOW¹³ in der UdSSR

¹⁰ L. G. S. BROOKER, G. H. KEYS und D. W. HESELTINE, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 5350; S. HÜNIG und O. ROSENTHAL, *Liebigs Ann. Chem.* 592 (1955) 161.

¹¹ S. HÜNIG und G. KÖBRICH, *Liebigs Ann. Chem.* 617 (1958) 210.

¹² L. G. S. BROOKER, F. L. WHITE und R. H. SPRAGUE, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 1087.

¹³ a) A. I. KIPRIANOW und PETRUN'KIN, *J. Gen. Chem. UdSSR.* 10 (1940) 613; b) A. I. KIPRIANOW und E. S. TIMOSCHENKO, *J. Gen. Chem. UdSSR.* 17 (1947) 1468; c) A. I. KIPRIANOW und E. S. TIMOSCHENKO, *J. Gen. Chem. UdSSR.* 18 (1952) 347.

und uns¹ in Deutschland. Während BROOKER und seine Mitarbeiter mit Beobachtungen bei symmetrischen und unsymmetrischen Cyaninen begannen und sie auf molekular-ionoide Merocyanine ausdehnten, waren KIPRIANOW und wir gerade umgekehrt von den Solvatochromieerscheinungen ausgegangen, die sich bei intramolekular-ionoiden Farbstoffen beider Klassen finden. Wir hatten uns zuvor, im Anschluß an Arbeiten von W. JOHN¹⁴, noch mit tautomeren Systemen, insbesondere der Oxyphenazin/Phenazon-Reihe, beschäftigt.

Die theoretischen Grundlagen für unsere aus dem Experiment abgeleiteten Betrachtungen waren freilich bereits vorher geschaffen und insbesondere durch TH. FÖRSTER¹⁵ in eine auch für den organischen Chemiker verständliche Form gebracht worden. Sie seien kurz anhand der Abb. 5 erläutert.



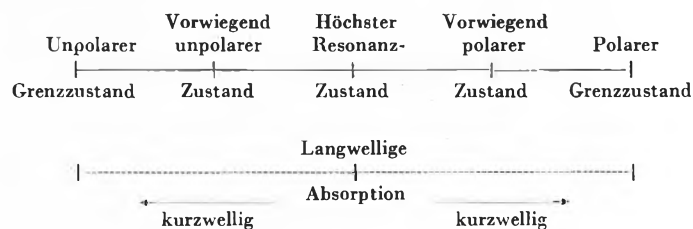
Abb. 5. Energieniveaus innermolekular-ionoider Farbstoffe. Zunahme des polaren Charakters von a nach e. c: Zustand größter Mesomerie (Cyanin). ····· Anteil der polaren, — Anteil der unpolaren Formel an den Überlagerungszuständen. Unten Grundzustand, oben Anregungszustand

Aus dem Schema läßt sich ablesen, wie sich die mit der Lichtabsorption verbundene Energie bei einem konjugiert ungesättigten System ($\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang) bei gleichbleibender Zahl konjugierter Doppelbindungen mit der Änderung von Grund- und Anregungszustand verändert. Die links stehenden, vorwiegend unpolaren Stoffe (a, b) haben im Grundzustand einen hohen unpolaren Anteil und dementsprechend im Anregungszustand einen hohen polaren Anteil. Die rechts stehenden, vorwiegend polaren Stoffe (d, e) verhalten sich umgekehrt. Je größer die Unterschiede zwischen Grund- und Anregungszustand sind, desto größer ist auch die mit dem Übergang verbundene Energie, desto kürzerwellig also die Absorptionsbande. Nähern sich jedoch Grund- und Anregungszustand einander, dann sinkt auch die Anregungsenergie, und die Absorption rückt nach längeren Wellen. Im Falle völliger Gleichheit, wie er bei einem symmetrischen Cyanin vorliegt (c), ist daher auch die längstwellige Absorption zu erwarten. Dieser Zustand entspricht nach dem Modell von H. KUHN¹⁶ dem am wenigsten gestörten Elektronengas.

Das FÖRSTERSche Schema erlaubt zugleich die Wirkung von Substitutionseinflüssen auf die Absorption eines gegebenen Stoffes zu deuten und vorauszusagen wie auch eine Erklärung für die mesomeriebedingten

Solvatochromieerscheinungen zu liefern: Durch die Dipol-Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Lösungsmittel werden vorwiegend die *polaren Anteile des Grundzustandes* beeinflusst. Je stärker die polarisierende Kraft des Lösungsmittels ist, desto größer wird auch der polare Anteil des Grundzustandes. Man sieht nun ohne weiteres, daß hierdurch die links vom Cyanin stehenden, vorwiegend unpolaren Stoffe cyaninähnlicher werden, ihre Absorptionsbanden also ins Langwellige rücken («positive Solvatochromie»), daß dagegen die vorwiegend polaren Stoffe mit der gleichen Reihe zunehmend polarisierender Lösungsmittel einem Cyanin immer unähnlicher werden, ihre Absorptionsbanden also mehr ins Kurzweilige verschoben werden («negative Solvatochromie»).

Ein im Prinzip ähnliches Bild, das genau die gleichen Aussagen liefert, haben wir 1948 von der Empirie kommend entworfen:



Der physikalische Vorgang der Lichtabsorption, der Übergang vom Grund- in den Anregungszustand, ist jedoch aus dem FÖRSTERSchen Schema zu ersehen.

Aus den hier gewonnenen Vorstellungen ergeben sich sofort zwei Fragen, die sich experimentell beantworten lassen:

1. Läßt sich die Solvatochromie verwenden, um bei ungesättigten, mesomeriefähigen Systemen anhand von Absorptionsänderungen die Lage des Mesomeriewertes festzustellen?
2. Kann man Farbstoffe aufbauen, die durch Lösungsmittel über das Cyanin hinweg polarisiert werden können, die also mit Lösungsmitteln steigender Polarisierungskraft zunächst längerwellig, dann aber bei noch stärkerer Polarisierung wieder kürzerwellig absorbieren?

Beide Fragen lassen sich in positivem Sinne beantworten. Die Solvatochromie ist in der Tat ein wichtiges Hilfsmittel geworden, um eine Aussage über die Mesomerielage zu liefern. Bei vielen Farbstoffen konnte z. B. S. HÜNIG¹¹ auf Grund sorgfältiger Absorptionsmessungen in verschiedenen Lösungsmitteln festlegen, ob es sich um einen vorwiegend unpolaren oder um einen vorwiegend polaren Typus handelt.

Farbstoffe, die sich je nach Lösungsmittel wie vorwiegend unpolare oder wie vorwiegend polare Verbindungen verhalten, sind von verschiedenen Autoren herzustellen versucht worden. KIPRIANOW^{13c} berichtet über solche aus der Oxystyrylreihe, ohne allerdings Ab-

¹⁴ W. JOHN, *Angew. Chem.* 4 59 (1947) 188.

¹⁵ TH. FÖRSTER, *Z. Elektrochem.* 45 (1939) 548.

¹⁶ H. KUHN, *Z. Elektrochem.* 53 (1949) 165; *Chimia* 4 (1950) 203.

sorptionsspektren zu veröffentlichen, die für die Beurteilung, ob es sich wirklich um Mesomerie-systeme handelt, besonders wichtig sind. In einem eigenen Referat wird L. G. S. BROOKER¹⁷ dieses Problem noch gesondert behandeln.

Bei unseren bisherigen Betrachtungen sind bewußt alle individuellen Eigenschaften der Lösungsmittel außer acht gelassen worden. Das FÖRSTERSche Schema gilt streng nur für den Gaszustand. Nach E. LIPPERT¹⁸ ist zu berücksichtigen, daß durch die stärkeren Wechselwirkungskräfte zwischen polaren Zuständen und polaren Lösungsmitteln auch der polare Anteil des Grundzustandes stärker als der unpolare vom Lösungsmittel beeinflußt wird, so daß die längstwellige Absorption nicht einem ganz symmetrischen Cyanin zukommen sollte, sondern einem Farbstoff, bei dem der polare Anteil im Grundzustand etwas kleiner ist.

Vielfach beobachtet man, daß die Lösungs-farbe des einen oder anderen Lösungsmittels eine andere ist, als man es auf Grund der nach den Dielektrizitätskonstanten geordneten Reihe erwartet. Das ist nicht überraschend, da die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Solvens ein sich im Bereich der Moleküldimensionen abspielender Vorgang ist, der mit der makroskopischen Dielektrizitätskonstanten nur sehr grob zu erfassen ist. Auch wird man individuelle Bindungsmöglichkeiten, vor allem Wasserstoffbrücken, in Betracht ziehen müssen, die zudem auf sterische Besonderheiten ansprechen. Es scheint auch, daß bei Lösungsmittelgemischen eine gewisse Nahordnung von Lösungsmitteln eintreten kann, indem sich der Farbstoff zunächst mit dem ihm verwandteren Lösungsmittel umgibt und sich dann als eine Art Solvatkomplex im zweiten Lösungsmittel verteilt¹. Die optischen Untersuchungen in verschiedenen Lösungsmitteln dürften hier noch manche Klärung ermöglichen. E. M. KOSOWER¹⁹ versucht aus den Absorptionsspektren von Pyridiniumjodiden oder von Pyridin-N-oxyl und anderen stark solvatochromen Verbindungen nun umgekehrt ein besseres Maß für die polarisierende Wirkung eines Lösungsmittels zu erhalten («Z-Werte»), als dies die Dielektrizitätskonstante ermöglicht, und vermag die bisher aus kinetischen Daten gewonnenen Faktoren²⁰ auf einem unabhängigen und, wie es scheint, sehr vielversprechenden Wege zu korrigieren. Damit erweist sich die Untersuchung der Solvatochromie von prinzipieller Bedeutung für die für alle Zweige der Chemie so wichtige Frage der Lösungsmittelbeeinflussung chemischer Reaktionen.

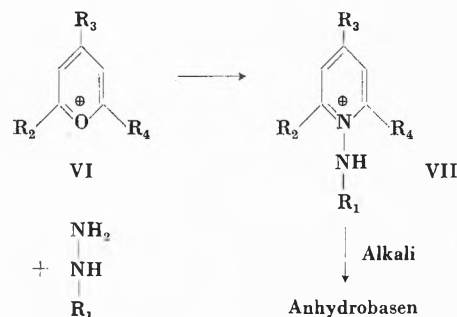
Lösungsfarben und chemische Reaktionsfähigkeit

Eine spezielle Untersuchung über eine besondere Stoffklasse vorwiegend polarer Farbstoffe führte zu

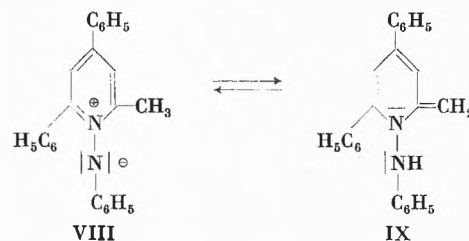
interessanten Beziehungen nicht nur über den Einfluß von Substituenten und Lösungsmitteln auf die Farbe, sondern auch über ihren Einfluß auf die chemische Reaktionsfähigkeit. Da uns auf Grund der oben entwickelten Vorstellungen bei geeigneten Verbindungen die Farbe ein direktes Maß für die Polarisation des Moleküls liefert, stellt diese Arbeit, über die ich hier kurz berichten will, eine willkommene Ergänzung nach der chemischen Seite dar.

Pyridinium-N⁺-N⁻-Betaine

Die Untersuchungen²¹ wurden mit einer von W. SCHNEIDER²² schon vor über zwanzig Jahren entdeckten Verbindungsklasse ausgeführt. Diese wird erhalten, wenn man Pyrpyliumsalze (VI) mit Phenylhydrazinen umgesetzt und die nach der BAYERSchen Pyridinring-synthese entstehenden N-Anilido-pyridiniumsalze (VII) mit Alkali versetzt. Man erhält tieffarbige Anhydrobasen, von W. SCHNEIDER als N-Aryl-pyridinium-imine bezeichnet. Sie zeichnen sich durch eine ausgeprägte Solvatochromie aus. Da sowohl die Pyrpyliumsalze²³ als auch die Phenylhydrazine mit fast beliebigen Substituenten hergestellt werden können, besteht eine reiche Auswahl an derartigen Verbindungen.



SCHNEIDER hat ursprünglich geglaubt, daß nur solche Anhydrobasen eine Solvatochromie aufweisen, die in 2-Stellung am Pyridinring eine Methylgruppe tragen. Dementsprechend wurde die Solvatochromie als eine Gleichgewichtsreaktion zwischen einer Methylverbindung VIII und einer tautomeren Methylenverbindung IX gedeutet.



Wir konnten aber zeigen²¹, daß die Solvatochromie auch von Anhydrobasen gegeben wird, die anstelle der

¹⁷ L. G. S. BROOKER, *Chimia* 15. (1961) 87.

¹⁸ G. LIPPERT, *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 962.

¹⁹ E. M. KOSOWER, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 3253, 3261, 3267.

²⁰ S. WINSTEIN, E. GRUNWALD und H. W. JONES, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 2700.

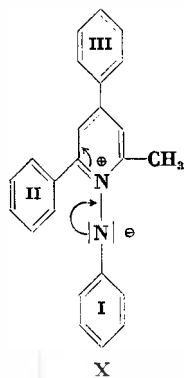
²¹ K. DIMROTH, G. ARNOLDY, S. V. EICKEN und G. SCHIFFLER, *Liebigs Ann. Chem.* 604 (1957) 221–51.

²² W. SCHNEIDER und K. WEISS, *Chem. Ber.* 61 (1928) 2445; W. SCHNEIDER und W. RIEDEL, *Chem. Ber.* 74 (1941) 1252.

²³ K. DIMROTH, *Angew. Chem.* 72 (1960) 331.

Methylgruppe einen Phenyl- oder tertiären Butylrest tragen. Es handelt sich also sicher um kein Tautomeriegleichgewicht. Die Absorptionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln beweisen schließlich, daß es sich um eine durch Mesomerie bedingte Solvatochromie handelt.

Die SCHNEIDERSchen Phenylarylimine sind daher als Pyridinium-N⁺-N⁻-Betaine zu bezeichnen. Ihre wahre Struktur liegt zwischen der polaren Grenzformel VIII und einer nicht mehr mit sinnvollen Formeln schreibbaren zweiten unpolaren Grenzformel. Anstatt der meist üblichen Mesomerieschreibweise durch Grenzformeln empfiehlt es sich hier daher, nur die eine, dem Mesomerieschwerpunkt entsprechende Betainformel aufzuschreiben und die Richtung, nach der der innere Ausgleich der Elektronen strebt, durch Pfeile anzugeben (X).



Anhand dieser Formel ist es nun leicht, die Wirkung von Substituenten und Lösungsmitteln auf die Farbe dieser Verbindungen vorauszusehen. Vergegenwärtigen wir uns, daß nach unseren obigen Betrachtungen hier jeder Einfluß, der den Betaincharakter verstärkt, zu einer Verschiebung der Absorptionsbanden ins Kurzwellige führen muß und umgekehrt Farbvertiefungen erfolgen müssen, wenn der Betaincharakter geschwächt wird, dann wird man das zunächst paradox erscheinende

Bild verstehen, daß elektronenabgebende Substituenten am Pyridinring dessen «Positivität» erhöhen. Die «Positivität» führt ja über eine Verstärkung der Basizität des Pyridin-N-Atoms zu einer Verstärkung des Betaincharakters. Substituenten am Pyridinring oder den Benzolringen I und II, die wie z. B. die Nitrogruppe Elektronen anziehen, verhalten sich umgekehrt, d. h. sie bewirken eine längerwellige Absorption, da sie die Betainstruktur schwächen und den Grundzustand der Molekel mehr in die Richtung zur unpolaren Struktur hin verlagern, ohne daß freilich ihre vorwiegend polare Natur aufgehoben wird. Führt man jedoch eine Nitrogruppe in den Anilinoest I ein, dann wird der Betaincharakter verstärkt, da jetzt vom Anilido-N-Atom die Elektronen abgezogen werden. Elektronenabgebende Substituenten im Anilinoest dagegen führen wieder zu einer Schwächung des Betaincharakters. Einige Beispiele für Absorptionsmaxima verschieden substituierter 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyridinium-N⁺-N⁻-anilide sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Dort ist auch gezeigt, daß die Lösungsfarben im stärker polaren Lösungsmittel Äthanol dadurch zustande kommen, daß hier die Absorptionsbanden bei kürzeren Wellen liegen als in Benzol. Andere Lösungsmittel ordnen sich ganz im Sinne ihrer polarisierenden Wirkung ein.

Besonders interessant ist nun, daß das N⁺-N⁻-Betain mit einer 2-Methylgruppe eine Umlagerung zu einer farblosen Verbindung erfahren kann, wobei die Geschwindigkeit in ganz klarer Weise von dem durch Substituenten oder durch Lösungsmittel beeinflussten Polarisationszustand der Molekel abhängt: Je polarer die Molekel, desto langsamer die Umlagerung, je unpolarer, desto schneller. Die Umlagerungsgeschwindigkeit läßt sich bei konstanter Temperatur relativ gut durch die Entfärbungszeit messen. Sie variiert in sehr weiten Grenzen und ist wie die Farbe konstitutionsabhängig (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 1: Lösungsfarben und Absorptionsmaxima der langwelligen Bande für einige Derivate der Base X in verschiedenen Lösungsmitteln

Substitution in den Ringen			Maximum (m μ) in Methanol	Lösungsfarbe und Maximum (m μ)		$\Delta\lambda$ Äthanol/Benzol
I	II	III		in Äthanol	in Benzol	
—	4-NO ₂	4-NO ₂	—	blau 592 (390)	blau — (617)	(25)
—	3-NO ₂	3-NO ₂	—	blauviolett 567 (410)	blau 577 —	10
—	—	—	—	violett 545 (384)	violettstichiges Blau 585 (430)	40
—	—	*	538	violett 550 (380)	violettstichiges Blau 588 (450)	38
—	4-OCH ₃	4-OCH ₃ *	530	rotstichiges Violett 544 (384)	violettrot 586 (450)	42
4-Cl	—	—	—	rotstichiges Violett — —	violettrot — —	—
2,4-Cl	—	*	516	rotviolett 524 (298)	violett 560 (425)	36
2,4,6-Cl	—	*	464	rot 472 (300)	rot, violettstichig 482 (400)	10
4-NO ₂	—	*	425	orange 428 —	rot 544 (425)	(16)
4-NO ₂	4-OCH ₃	4-OCH ₃	—	gelborange — —	orangerot — —	—
2,4-NO ₂	—	—	—	citronengelb 387 —	orange gelb 395 —	8
2,4-NO ₂	4-OCH ₃	4-OCH ₃	—	grünlichgelb — —	citronengelb — —	—

* Diese Messungen sind mit dem Beckman-Spektralphotometer DK-2, alle übrigen mit dem DU-Gerät aufgenommen. Die in Klammern stehenden kurzwelligen Banden sind manchmal nur verwaschene Schultern.

Tabelle 2: Wirkung von Substituenten auf Farbe und Umlagerungsgeschwindigkeit von Derivaten der Base X in Äthanol bei 78 °C

Nr.	Substitution in den Ringen			Farbe in Äthanol	Umlagerungszeit in Äthanol 78 °C, in Minuten
	I	II	III		
1	2,4,5-CH ₃	—	—	reines Blau	1,3
2	4-CH ₃	3-Cl	3-Cl	reines Blau	1,35
3	2,4-CH ₃	—	—	tief blau	1,9
4	4-CH ₃	4-Cl	4-Cl	preußischblau	2,35
5	4-CH ₃	4-Br	4-Br	kornblumenblau	2,65
6	2,3-CH ₃	—	—	kornblumenblau	4,0
7	2,5-CH ₃	—	—	schwach violettstichiges Blau	5,0
8	—	3-Br	3-Br	schwach violettstichiges Blau	5,7
9	—	3-Cl	3-Cl	schwach violettstichiges Blau	6,7
10	4-CH ₃	3-CH ₃	3-CH ₃	veilchenblau	6,8
11	2-CH ₃	—	—	indigoblau	7,75
12	4-CH ₃	—	—	indigoblau	7,85
13	2-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃	indigoblau	8,4
14	3-CH ₃	4-Cl	4-Cl	violettstichiges Blau	9,75
15	4-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃	ultramarin	10,4
16	—	4-Cl	4-Cl	blau (violettstichig)	11,5
17	4-CH ₃	4-OCH ₃	4-OCH ₃	blau (violettstichig)	12,8
18	—	4-Br	4-Br	violettblau	15,0
19	3,5-CH ₃	—	—	schwach violettes Blau	19,0
20	3-CH ₃	—	—	violett	25,5
21	—	—	—	violett (Grundbase)	32,0
22	3-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃	violett	32
23	—	3-CH ₃	3-CH ₃	violett	35,5
24	2-Cl	—	—	violettrot	36
25	4-Br	4-Br	4-Br	blauviolett	48
26	—	4-CH ₃	4-CH ₃	rotviolett	53
27	—	4-OCH ₃	4-OCH ₃	rotviolett	87
28	4-Cl	—	—	rotstichiges Violett	95
29	4-Br	—	—	rotviolett	152
30	4-J	—	—	rotviolett	160
31	4-Br	4-CH ₃	4-CH ₃	violettrot	185
32	4-Br	4-OCH ₃	4-OCH ₃	schwach violettes Rot	320
33	3-Cl	—	—	violettstichiges Rot	370
34	4-NO ₂	—	—	orange	10000
35	4-NO ₂	4-OCH ₃	4-OCH ₃	gelb-orange	33000
36	2,4-NO ₂	—	—	citronengelb	nicht mehr meßbar
37	2,4-NO ₂	4-OCH ₃	4-OCH ₃	grünlichgelb	nicht mehr meßbar

In ähnlicher Weise wird auch die Umlagerungsgeschwindigkeit ein- und desselben Stoffes durch verschiedene Lösungsmittel beeinflusst. In polaren Lösungsmitteln, wo die Absorption bei kurzen Wellen liegt, der polare Charakter also weiter verstärkt ist, ist sie klein, d. h. wir haben lange Entfärbungszeiten; in unpolaren

Tabelle 3: Lösungsmittelinfluß auf die Entfärbungszeit der Base X bei 50 °C

Lösungsmittel	Halbwertszeit (Minuten)	Ungefährer Endwert (Minuten)
Benzol	7	30
Acetonitril	15	60
Äthanol-Benzol(1:1)	150	450
Äthanol	200	1020

Lösungsmitteln, wo der polare Charakter geschwächt ist, ist sie groß (vgl. Tabelle 3).

Auf Einzelheiten, insbesondere den Chemismus der Umlagerung, soll hier nicht näher eingegangen werden, da sie in der Originalarbeit²¹ ausführlich behandelt sind.

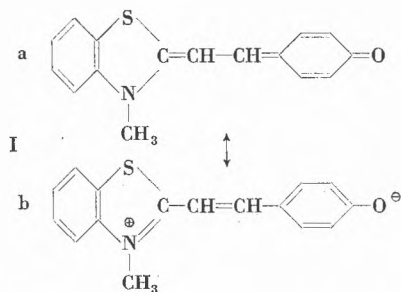
Mit diesem Beispiel sollte gezeigt werden, daß sich die Solvatochromie verwenden läßt, um Näheres über den Polarisationszustand einer Molekel zu erfahren, der seinerseits ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften entscheidend beeinflusst. Man hat hier eine einfache Methode, mit der man wie mit einer feinen Sonde die Elektronenverteilung (den Mesomeriezustand) einer Molekel unter dem Einfluß der auf sie wirkenden, von den umgebenden Lösungsmittelmolekeln herrührenden Kräften erkennen kann.

Discussion on the Paper Presented by Professor K. Dimroth

By L. G. S. BROOKER

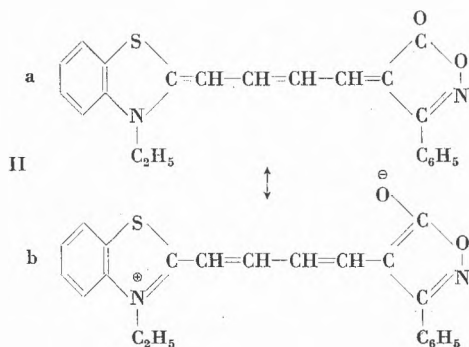
Research Laboratories, Eastman Kodak Company, Rochester (N. Y.)

In discussion, Dr. L. BROOKER stressed that "solvent sensitivity curves" provide striking evidence of the existence of the "isoenergetic point" of merocyanine dyes, the "Mesomerischeschwerpunkt" of Professor DIMROTH. Thus, for the merocyanine I, the variation of ab-



sorption with change of solvent indicates that isoenergism, i. e., the point at which Ia and Ib have the same energy when treated by the resonance method, is reached in a water-pyridine mixture containing 92.5 volumes per cent of pyridine. In solvent of this composition the molecular absorption curve of I shows a maximum value of ϵ_{max} . Using a water-pyridine mixture with a higher concentration of pyridine than that specified, structure Ib is insufficiently stabilized for isoenergism, whereas it is overstabilized for isoenergism if a lower concentration of pyridine than that specified is taken. In both of these latter cases the intensity of absorption at the maximum (ϵ_{max}) is sharply reduced from that at the isoenergetic point.¹

The objection has been raised, however, that for certain merocyanines, two principal absorption bands may be distinguished, the relative contributions of which change progressively with change in solvent composition. In such cases, it is as if one were dealing with an equilibrium between two distinct molecular species, although there is no proof that this is the correct explanation.



¹ L. G. S. BROOKER et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 5350.

In a great many other instances, however, the absorption curves throughout the range of solvents used are predominantly single-banded. For example, this is true of II, the solvent sensitivity curve for which is shown in Figure 1, together with three of the contributing absorption curves, these being determined in pure 2,6-lutidine, in highly aqueous lutidine and at the isoenergetic point

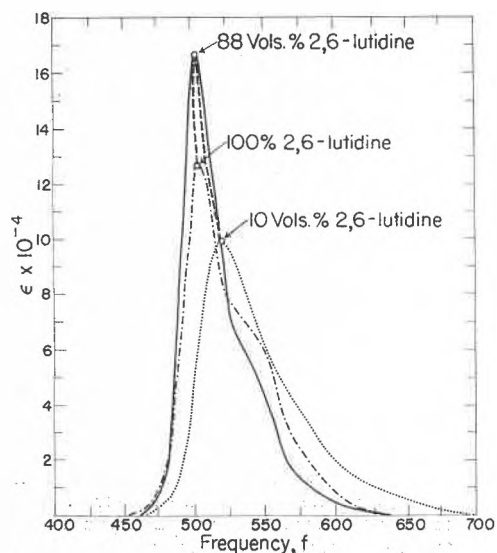


Fig. 1. Solvent sensitivity curve for II (e. g., plot of ϵ_{max} against frequency, —) with three contributing absorption curves, — — —, — — — —, — — — — —. Solvents comprise 2,6-lutidine and aqueous lutidine mixtures expressed as vols. % lutidine

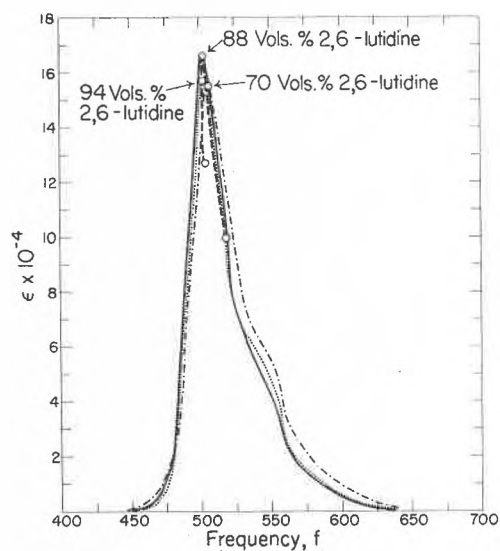


Fig. 2. Solvent sensitivity curve of II (for lutidine-water mixtures, —) with three contributing absorption curves, one at the apex and one on either side

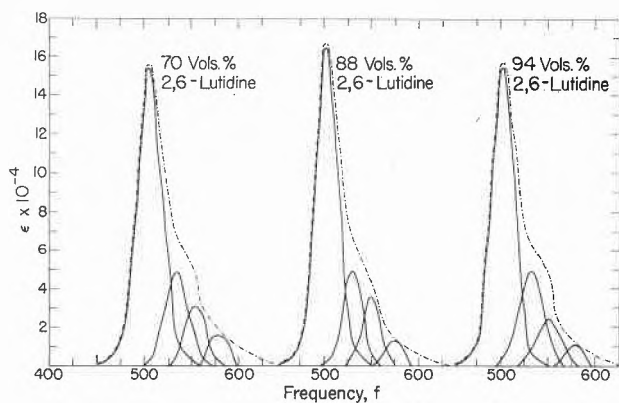


Fig. 3. Resolution of the three contributing absorption curves of Figure 2 into principal and subsidiary bands

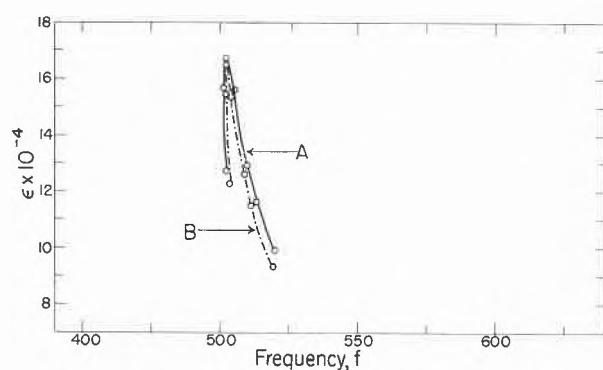


Fig. 4. Solvent sensitivity curves of II for 2,6-lutidine-water mixtures. A, plot of ϵ_{max} versus frequency for the unresolved band envelopes of the contributing absorption curves; B, drawn using values for the principal bands obtained by resolution, as in Figure 3

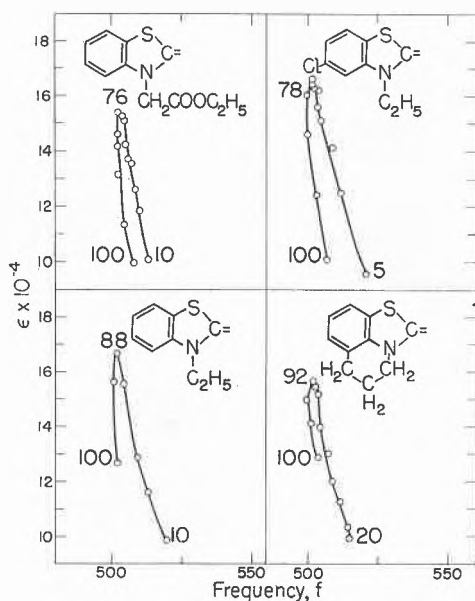
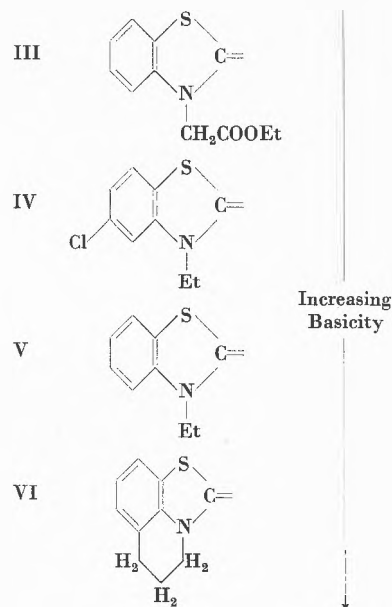


Fig. 5. Solvent sensitivity curves of the type of II containing the basic nuclei shown. Numbers on the curves indicate vols. % of lutidine in lutidine-water mixtures used as solvents at the "ends" of the curves and at the apices. The points on the curves were obtained from unresolved absorption-band envelopes



(88 volumes per cent of lutidine). For this and many similar dyes, the predominantly single-banded character of the absorption curves is especially pronounced at and near to the isoenergetic point (Fig. 2).

The three contributing absorption curves in Figure 2 are shown resolved in Figure 3 into principal and subsidiary bands. These latter contribute very little at the frequency of maximum absorption of the principal bands. In fact, a strongly cuspidated solvent sensitivity curve is obtained either by using values of ϵ_{max} versus frequency obtained from the unresolved band envelopes

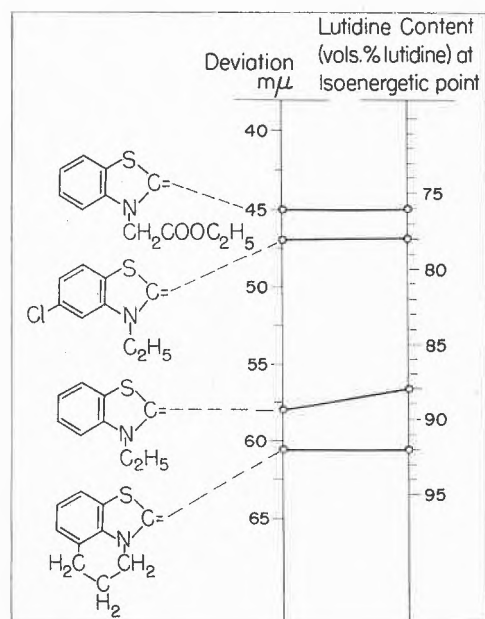


Fig. 6. Deviations of *p*-dimethylaminostyryl dyes with nuclei III \rightarrow VI, plotted against solvent composition at the isoenergetic point for dyes of type II. The scales are adjusted so that the lines joining the points in the two columns for nuclei III and VI are horizontal

or from the principal bands obtained by resolution (Fig. 4).

Evidence which further supports the authenticity of the concept of the isoenergetic point is provided by a study of dyes similar to II but containing nuclei III, IV and VI in place of the nucleus V which is present in II. The relative basicities of these benzothiazolydene nuclei have been shown to be in the order shown.² It follows that the four merocarbocyanines would show increasing polarity in the same order. This leads, in turn, to the expectation that somewhat more highly aqueous lutidine would be required to bring about isoenergism for the dye with IV than for that with V, while still more highly aqueous lutidine would be required for the dye

² BROOKER *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 67 (1945) 1884.

with III. On the other hand, the dye with VI should require less aqueous lutidine for isoenergism than II. These expectations have been fully realized, as shown in Figure 5.

The order of basicity of the nuclei III → VI was originally arrived at from a study of "deviations" in λ_{max} ("Abweichungen") of unsymmetrical dyes such as those containing the *p*-dimethylaminostyryl group, in which series a large deviation corresponds to high basicity of the heterocyclic nucleus.² In Figure 6 the deviations shown by the *p*-dimethylaminostyryl dyes from nuclei III → VI are plotted against the lutidine content of the water-lutidine mixture at the isoenergetic points of the corresponding dyes of type II. The agreement between the two sets of values is excellent.

Die Inversion der Auxochrome

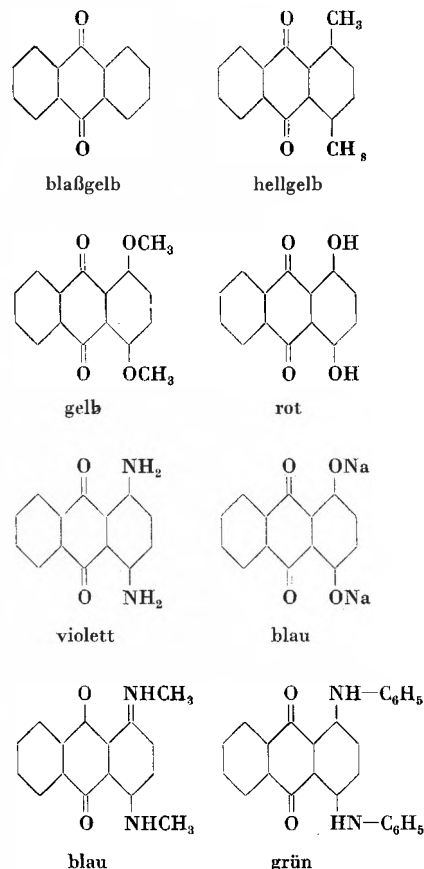
Von R. WIZINGER

Farbeninstitut der Universität Basel

Die «Inversion der Auxochrome» wurde schon vor rund fünfzig Jahren von HUGO KAUFFMANN in Stuttgart erkannt. In seinem 1911 erschienenen Werk *Die Valenzlehre* bezeichnet er mit diesem Ausdruck das Phänomen, daß Auxochrome in unmittelbarer Verkettung mit einem Chromophor, d. h. ohne Zwischenschaltung eines Benzolringes, nicht nur nicht farbvertiefend, sondern sogar farbaufhellend wirken. Als ich in den Jahren 1924 und 1925 meine Farbtheorie entwickelte, konnte ich die Inversion der Auxochrome noch nicht deuten. 1936 gelang mir die Aufklärung dieser Erscheinung. Sie stellte sich sogar als überraschend einfach heraus. Zugleich wurde mir klar, daß die Inversion der Auxochrome, die bis dahin die Forscher nur wenig beschäftigt hatte, einen außerordentlich weiten Geltungsbereich hat. Zu Beginn des Jahres 1941 veröffentlichte ich einen Überblick im *Journal für praktische Chemie*. Durch die Zeitumstände bedingt, fand damals das «Journal» aber nur geringe Verbreitung. So erklärt es sich, daß in der Folgezeit einzelne Forscher auf einigen Teilgebieten zu ähnlichen oder sogar gleichen Deutungen gekommen sind, ohne von meiner Publikation Kenntnis zu haben. Meines Wissens ist aber die umfassende Bedeutung der Inversion der Auxochrome noch nirgends dargelegt worden. So sei es gestattet, einen knappen Überblick über dieses große Gebiet zu geben, wobei sowohl zahlreiche Beispiele aus der Literatur als auch von unserem Arbeitskreis neugeschaffenes experimentelles Material herangezogen werden sollen.

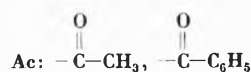
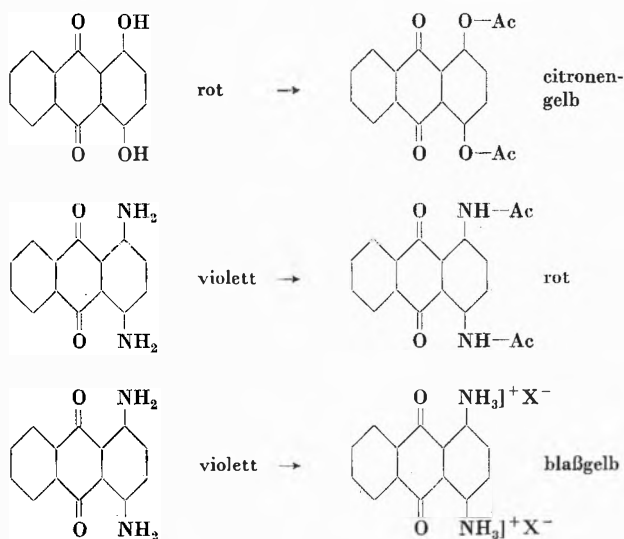
Jedem Farbenchemiker ist die Tatsache geläufig, daß Auxochrome in Kombination mit einem Chromogen, d. h. in einem System, in welchem zwischen Auxochrom und Chromophor ein aromatisches System eingeschaltet ist, zunehmend bathochrom wirken in der Reihenfolge

CH_2^- , CH_2O^- , HO^- , H_2N^- , $(\text{CH}_2)_2\text{N}^-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}^-$. Sehr anschaulich kommt dies bei den Anthrachinonderivaten zum Ausdruck, welche zwei Auxochrome in 1- und 4-Stellung enthalten, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht. Die Farbangaben beziehen sich auf den festen Zustand:



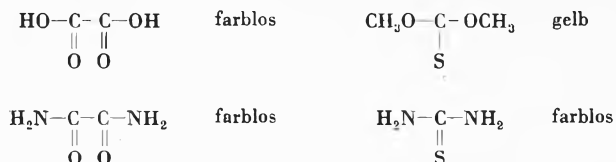
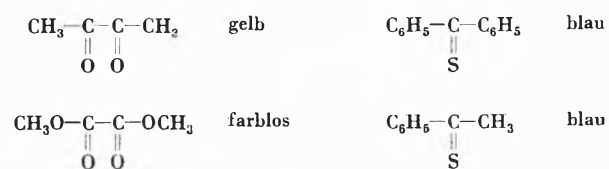
Besonders hingewiesen sei auf die Tatsache, daß die Methylgruppe und auch andere Alkylgruppen Auxochromcharakter besitzen. Die bathochrome Wirkung ist zwar verhältnismäßig gering, aber unbestreitbar vorhanden. Besondere Hinweis verdient ferner die Tatsache, daß beim Übergang der phenolischen Hydroxylgruppe in die Phenolatgruppe ein außerordentlich starker bathochromer Effekt eintritt. Das 1,4-Dioxyanthrachinon, das bekannte Chinizarin, ist in festem Zustand rot, in einem neutralen Lösungsmittel gelb-orange, das Alkalisalz aber ist in festem Zustand blau, in Lösung je nach der Natur des Lösungsmittels violett bis blau. Während die Hydroxygruppe weniger stark farbvertiefend wirkt als die Aminogruppe, ist die Gruppe $-\text{ONa}$ – genauer ausgedrückt der Oxeniat-Sauerstoff $-\text{O}^-$ – der Aminogruppe stark überlegen. Die Gruppe $-\text{ONa}$ hat optisch etwa die Wirkung der Methylamino-Gruppe.

Geläufig ist jedem Farbenchemiker ferner die Tatsache, daß Hydroxy- und Aminogruppen durch Acylierung in ihrer auxochromen Wirkung abgeschwächt werden und daß die Aminogruppe bei Säureaddition praktisch völlig ausgeschaltet wird. Diese Beziehungen seien an folgenden Beispielen nochmals demonstriert:

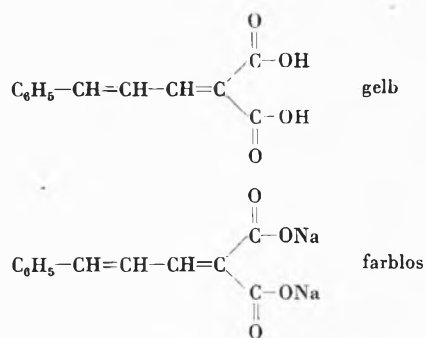


Die Farbangaben beziehen sich auf den festen Zustand.

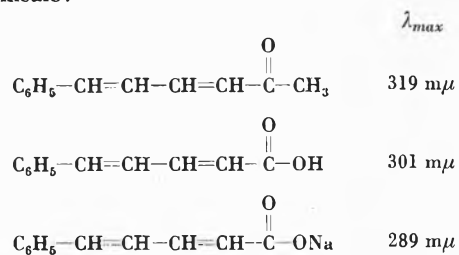
Es seien nun die einprägsamsten Beispiele wiedergegeben, die sich in den Arbeiten HUGO KAUFFMANN'S für die Inversion der Auxochrome finden:



Im Diacetyl rufen die beiden unmittelbar miteinander verknüpften Carbonylchromophore gelbe Farbe hervor. Ersetzen wir die Methylgruppen durch die stärker wirkenden Auxochrome $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{HO}-$, $\text{H}_2\text{N}-$, so gelangen wir zum Oxalsäuremethylester, zur Oxalsäure und zum Oxamid, die sämtlich farblos sind. Die stärkeren Auxochrome haben also hypochrom gewirkt. Noch deutlicher wird der Effekt in der Reihe der Thiocarbonylverbindungen. Thiobenzophenon und Thioacetophenon sind beide blau. Verknüpfen wir mit der Thiocarbonylgruppe unmittelbar das mäßig starke Auxochrom $\text{CH}_3\text{O}-$, so haben wir den Monothiokohlensäuremethylester vor uns, der nur gelb ist. Verknüpfen wir schließlich die Thiocarbonylgruppe mit dem starken Auxochrom NH_2- , so gelangen wir zum farblosen Thioharnstoff. Wie eben erwähnt, ist die Gruppe $-\text{ONa}$ ein wesentlich stärkeres Auxochrom als die Gruppe $-\text{OH}$. Es gilt ja ganz allgemein die Beziehung, daß Phenolate bei längeren Wellen absorbieren als die entsprechenden Phenole. Befinden sich aber die Gruppen $-\text{OH}$ bzw. $-\text{ONa}$ unmittelbar an einem Chromophor, so tritt das Umgekehrte ein. Die Alkalisalze der Carbonsäuren absorbieren bei kürzeren Wellen als die Carbonsäuren selbst. So ist Cinnamylidenmalonsäure gelb, ihr Natriumsalz dagegen farblos.



Recht anschaulich ist auch die Gegenüberstellung von Cinnamylidenacetone, Cinnamylidenessigsäure und deren Natriumsalz:



Der Ersatz des schwachen Auxochroms CH_3- durch die Hydroxygruppe bewirkt anstelle eines bathochromen Effektes, wie es die Norm wäre, hier einen hypochro-

men Effekt von 18 m μ , und der Ersatz des Auxochroms HO- durch das normalerweise stärker bathochrom wirkende NaO- hat einen weitem hypsochromen Effekt von 12 m μ zur Folge. Aus den von H. KAUFFMANN gegebenen Beispielen können wir also folgende Regeln ableiten:

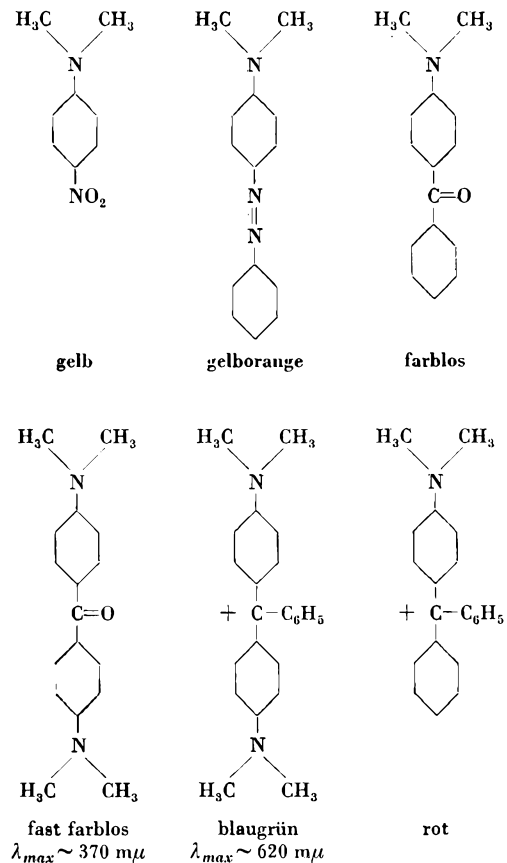
A		B
Zunahme der bathochromen Wirkung	\downarrow	Zunahme der hypsochromen Wirkung
	$\begin{matrix} \text{CH}_3- \\ \text{CH}_3\text{O}- \\ \text{HO}- \\ \text{H}_2\text{N}- \\ \text{Na}^+ \text{O}- \end{matrix}$	

- A. Befindet sich zwischen Auxochrom und Chromophor ein Benzolring, so nimmt die bathochrome Wirkung der Auxochrome zu in der Reihenfolge CH₃-, CH₃O-, HO-, H₂N-, NaO-. Es ist dies die normale Wirkung der Auxochrome, die besonders klar in Erscheinung tritt, wenn sich Auxochrom und Chromophor in o- bzw. p-Stellung zueinander befinden.
- B. Befindet sich jedoch das Auxochrom unmittelbar am Chromophor, so nimmt die hypsochrome Wirkung der Auxochrome in der gleichen Reihenfolge zu. Die Auxochrome wirken also genau im entgegengesetzten Sinn. Daher KAUFFMANN'S Bezeichnung «Inversion der Auxochrome».

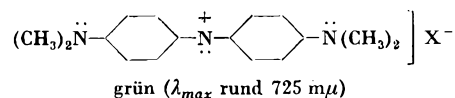
HUGO KAUFFMANN verwendet die Bezeichnung Chromophor und Auxochrom im Sinne von O. N. WITT. Die wichtigsten Chromophore im Sinne O. N. WITTS sind die Nitrogruppe, die Nitrosogruppe, die Azogruppe, die Carbonylgruppe, die Azomethingruppe und die Cyanogruppe. Im Jahre 1924 wurde mir klar, daß die Reihe der Chromophore zu ergänzen ist durch eine Anzahl einatomiger positiv geladener Chromophore, von denen die wichtigsten das Carbenium-C-Atom und das Azenium-N-Atom sind. Die Wittschen Chromophore sind ungeladene Gruppen, die durch Mehrfachbindungen verknüpfte Atome enthalten. Die optische Wirksamkeit der Wittschen Chromophore ist ganz wesentlich geringer als die der genannten ionoiden Chromophore. 4-Dimethylaminobenzophenon besitzt eine Absorptionsbande, die völlig im Ultraviolett verborgen liegt. Das Michlersche Keton mit zwei p-ständigen Dimethylaminogruppen ist ebenfalls noch fast farblos. Sein Maximum liegt bei 370 m μ ; der absteigende Ast seiner Absorptionsbande erreicht eben noch das kurzwellige Ende des sichtbaren Spektrums. Das p-Nitrodimethylanilin ist nur gelb, das p-Dimethylaminoazobenzol gelborange. Demgegenüber ist das 4-Dimethylamino-triphenyl-carbenium-perchlorat intensiv rot. Wir sehen also, daß das positiv geladene Carbenium-C-Atom, welches 3-bindig und somit koordinativ einfach ungesättigt ist und nur sechs Elektronen in seiner äußeren Hülle trägt, der Carbonylgruppe gegenüber an optischer Wirksamkeit gewaltig überlegen ist.

Noch deutlicher tritt diese Beziehung in Erscheinung beim Malachitgrün, welches sich mit dem Michlerschen

Keton vergleichen läßt; sein Maximum liegt bei rund 620 m μ .



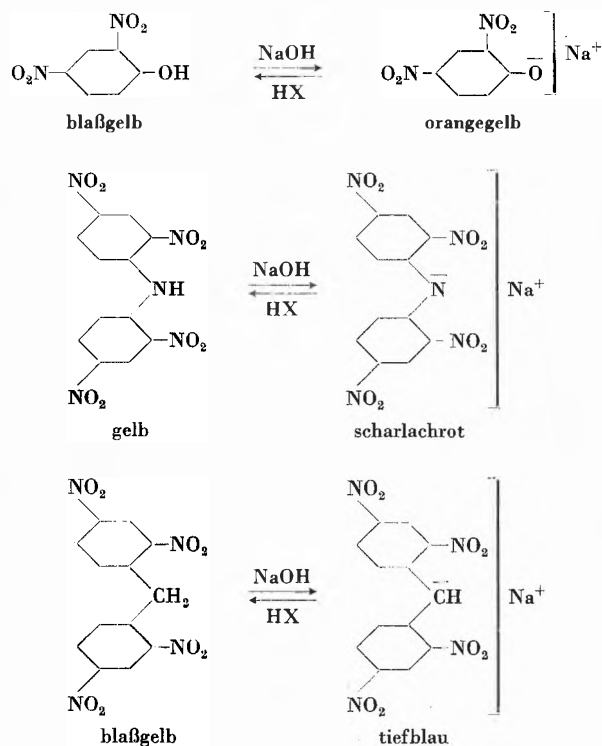
Dem Carbenium-C-Atom an Wirksamkeit noch erheblich überlegen ist das Azenium-N-Atom. Die Kombination dieses Chromophors mit zwei Dimethylaminophenylgruppen ergibt das bekannte Bindschedlersche Grün, dessen Absorptionsmaximum bei rund 725 m μ liegt. Gegenüber dem Malachitgrün und dem Michlerschen Hydrolblau (dieses unterscheidet sich vom Malachitgrün durch Ersatz der Gruppe C₆H₅- durch H) ist ein bathochromer Effekt von rund 105 bis 115 m μ eingetreten. Der Azeniumchromophor besteht aus einem koordinativ doppelt ungesättigten N-Atom, das positiv geladen ist und in seiner äußeren Elektronenhülle ebenfalls wie das Carbenium-C-Atom sechs Elektronen besitzt; hiervon gehören vier den beiden Bindungen zu den Benzolringen an, außerdem ist ein unbesetztes Elektronenpaar vorhanden:



Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei mit Nachdruck betont, daß die Carbenium- und Azeniumformel hier im Sinne von Extremformeln benutzt werden. Im unangeregten Grundzustand stellt sich Mesomerie zwischen Carbenium- bzw. Azeniumform und chinonähnlichen

Imoniumformen ein. Ich darf mir wohl ersparen, im folgenden die Imoniumextremformeln immer auch aufzuzählen.

Außer den ungeladenen Auxochromen im Sinne von O. N. WITT gibt es auch geladene Auxochrome; die wichtigsten sind der Oxeniat-Sauerstoff, der Azeniat-Stickstoff und der Carbeniat-Kohlenstoff. Diese negativ geladenen Auxochrome zeichnen sich durch besonders hohe Wirksamkeit aus: Betrachten wir diese Wirkung an Farbsalzen, in welchen Oxeniat-, Azeniat- und Carbeniat-auxochrome mit Dinitrophenylresten verknüpft sind:

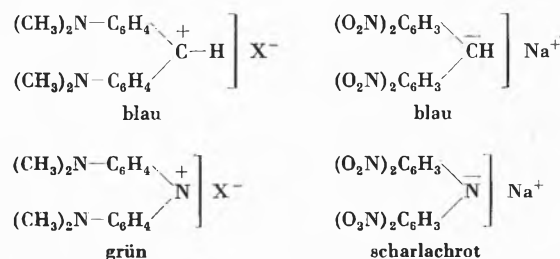


Es wurde eingangs schon darauf hingewiesen, daß der Oxeniat-Sauerstoff als Auxochrom der Aminogruppe überlegen ist durch die Gegenüberstellung des im festen Zustand roten Chinizarins mit seinem blauen Alkalisalz. Die gleiche Erscheinung beobachten wir beim Übergang des blaßgelben 2,4-Dinitrophenols in sein Alkalisalz, welches intensiv orangegelb ist. Auch hier zeigt sich die Überlegenheit des Oxeniat-Sauerstoffs gegenüber der Aminogruppe, denn das Dinitranilin ist nur gelb. Auxochrome sind bekanntlich basizitätsverstärkende, d. h. elektronenliefernde Gruppen. Der Oxeniat-Sauerstoff trägt drei unbesetzte Elektronenpaare, während der Sauerstoff der Hydroxygruppe nur zwei unbesetzte Elektronenpaare zur Verfügung hat. So verstehen wir ohne weiteres, daß der Oxeniat-Sauerstoff ein stärkeres Auxochrom ist als die Hydroxygruppe oder die Methoxygruppe.

Im Tetranitrodiphenylamin und im Tetranitrodiphenylmethan besitzen durch den acidifizierenden Einfluß der vier Nitrogruppen die $-NH-$ bzw. die $-CH_2-$ Gruppe

schwach sauren Charakter. Mit alkoholischem Alkali tritt Salzbildung ein. Tetranitrodiphenylamin ist nur gelb, sein Alkalisalz dagegen intensiv scharlachrot. Tetranitrodiphenylmethan ist ganz schwach hellgelb, das Alkalisalz sogar sehr intensiv blau. Im Tetranitrodiphenylamin besitzt der Stickstoff wie in allen Aminen ein unbesetztes Elektronenpaar. Bei der Salzbildung wird ein Proton entfernt; der Azeniat-Stickstoff trägt also zwei unbesetzte Elektronenpaare. Im Tetranitrodiphenylmethan ist das zentrale Kohlenstoffatom, welches mit vier Liganden verknüpft ist, koordinativ gesättigt. Die $-CH_2-$ Gruppe hat ähnlich wie die Methylgruppe den Charakter eines sehr schwachen Auxochroms. Durch Entfernung eines Protons mit Hilfe von Hydroxylionen entsteht die Carbeniatgruppe, welche ein koordinativ einfach ungesättigtes Kohlenstoffatom mit einem unbesetzten Elektronenpaar darstellt. Dieser Carbeniat-Kohlenstoff ist ein ganz außerordentlich starkes Auxochrom. Daß der Carbeniat-Kohlenstoff den Azeniat-Stickstoff hinsichtlich der bathochromen Wirkung weit übertrifft, rührt daher, daß der Kohlenstoff im Periodensystem links vom Stickstoff steht, d. h. seine unbesetzten Elektronen weniger fest bindet und somit leichter anteilig werden läßt als der Azeniat-Stickstoff. Auch an dieser Stelle sei nochmals nachdrücklich darauf hingewiesen, daß die hier verwandten Oxeniat-, Azeniat- und Carbeniatformeln nur als Extremformeln verstanden werden sollen. Im unangeregten Grundzustand stellt sich Mesomerie zwischen diesen Formen und chinonähnlichen Nitronatzuständen ein.

Das Tetranitrodiphenylmethannatrium ist das Gegenstück zum Michlerschen Hydrolblau, das Tetranitrodiphenylaminnatrium das Gegenstück zum Bindschedlerschen Grün:

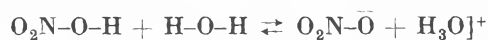


Diese Erkenntnis, die mir im Sommer 1924 bewußt wurde, bildete den Ausgangspunkt meiner Farbentheorie.

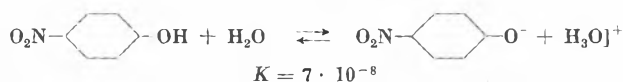
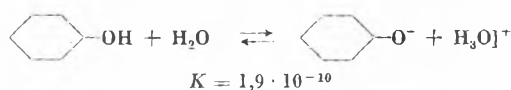
Um nun den Weg zum Verständnis der Inversion der Auxochrome zu finden, brauchen wir uns nur anzusehen, welche chemische Wirkung Chromophore und Auxochrome aufeinander ausüben, einerseits, wenn Chromophor und Auxochrom unmittelbar miteinander verknüpft sind, und andererseits, wenn zwischen Chromophor und Auxochrom ein Benzolring eingeschaltet wird. Chromophore sind acidifizierende Gruppen; sie sind Elektronenakzeptoren. Wasser ist bekanntlich außerordentlich schwach ionisiert. Im Gleichgewicht



beträgt bekanntlich die Konzentration der Hydroxoniumionen 10^{-7} . In dieser Tatsache kommt zum Ausdruck, daß das Hydroxylion sehr stark nucleophil ist. Ersetzen wir im Wassermolekül ein Wasserstoffatom durch die Nitrogruppe, also durch einen Chromophor, so wird das Gleichgewicht



stark zugunsten der ionisierten Form verschoben. Salpetersäure ist in wäßriger Lösung bekanntlich zu einem sehr hohen Prozentsatz ionisiert, d. h. aus dem sehr stark nucleophilen Hydroxylion ist das schwach nucleophile Nitration geworden. Der Chromophor $\text{O}_2\text{N-}$ beansprucht die Elektronen des Oxeniatsauerstoffs so stark, daß diese nur noch eine schwache Anziehungskraft dem Proton gegenüber ausüben. Bringen wir in das Phenol in die *p*-Stellung zur Hydroxygruppe eine Nitrogruppe, so macht sich der acidifizierende Einfluß ebenfalls bemerkbar. *p*-Nitrophenol ist eine stärkere Säure als Phenol:



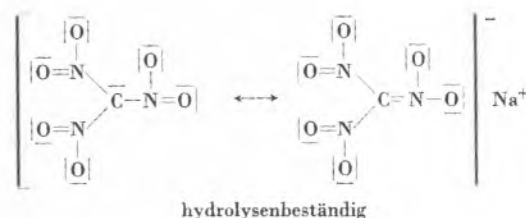
p-Nitrophenol ist stärker sauer als Phenol, jedoch noch viele Zehnerpotenzen schwächer sauer als Salpetersäure. Der Benzolring läßt also den Einfluß des Chromophors nur teilweise hindurch. Im Nitrophenolation haben wir es mit einer Mesomerie zwischen benzoidem Nitrooxeniatzustand und chinonähnlichem Nitronatzustand zu tun:



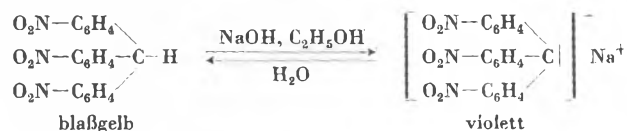
Würde letzterer Zustand wirklich erreicht, dann müßte das Nitrophenol ebenso stark sauer sein als die Salpetersäure. Da aber die Säurestärke des *p*-Nitrophenols mehrere Zehnerpotenzen geringer ist, ergibt sich der zwingende Schluß, daß dieser Nitronatzustand bei weitem nicht erreicht wird. Dies erklärt sich daher, daß der Benzolring der Entaromatisierung Widerstand entgegengesetzt.

Die gleichen Beziehungen gelten auch für die Wirkung der Nitrogruppe auf andere Auxochrome, etwa auf die Aminogruppe und auf die Methylgruppe. Beschränken wir uns auf die Betrachtung der Verhältnisse bei der Methylgruppe. Methan zeigt keine Andeutung von Ionisation, d. h. das einfachste Carbeniumion H_3C^+ ist äußerst stark nucleophil. Einmalige Einführung einer Nitrogruppe bewirkt, daß das Nitromethan an stark nucleophile Partikeln ein Proton abgeben kann. Es ist im klassischen Sinne zwar noch keine eigentliche Säure;

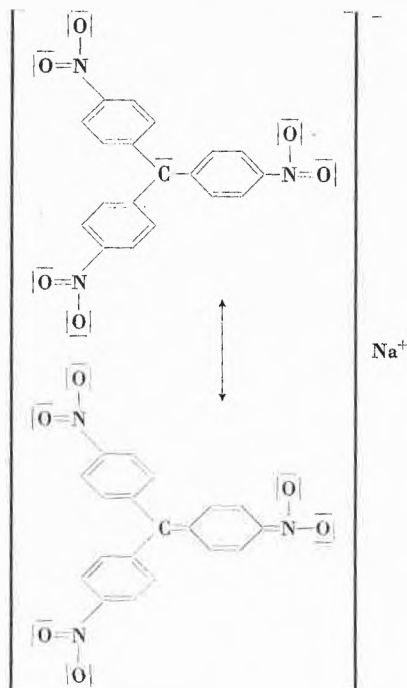
es bildet aber mit Natronlauge ein Natriumsalz. Das Trinitromethan ist dagegen eine starke Säure. Es gibt bereits an das Wasser sein Proton ab. Das Trinitromethannatrium ist hydrolysenbeständig. Aus dem äußerst stark nucleophilen Carbeniumion ist durch die Einführung von drei Nitrogruppen das sehr schwach nucleophile Trinitrocarbeniumion geworden. Es findet eine Resonanzstabilisierung statt, indem sich Mesomerie zwischen Carbeniumform und drei Nitronatformen einspielt.



Denken wir uns in das Trinitromethan zwischen CH-Gruppe und Nitrogruppen drei Benzolringe eingeschaltet, so erhalten wir das *p,p',p''*-Trinitrotriphenylmethan. Der acidifizierende Einfluß der Nitrogruppen macht sich auch hier bemerkbar. Das blaßgelbe Trinitrotriphenylmethan bildet mit alkoholischem Alkali ein tiefvioletttes Salz, das Tris-*[p*-nitrophenyl]-carbeniumion, das Gegenstück zum Kristallviolett:



Aber auch hier kommt der acidifizierende Einfluß der Nitrogruppen durch die Benzolringe hindurch nur teilweise zur Entfaltung. Während, wie erwähnt, das Natriumsalz des Trinitromethans durchaus hydrolysenbeständig ist, wird das Natriumsalz des Trinitrotriphenylmethans durch Wasser aufgespalten. Während im Trinitromethannatrium das C-Atom nur noch sehr schwach nucleophil ist, d. h. das unbesetzte Elektronenpaar dieses C-Atoms durch die Nitrogruppen weitgehend in Anspruch genommen ist und somit der Auxochromcharakter fast völlig vernichtet ist, ist hier das zentrale C-Atom noch hinreichend nucleophil, um dem Wasser ein Proton entziehen zu können. Das unbesetzte Elektronenpaar ist nur teilweise durch die Nitrogruppen in Anspruch genommen; der Auxochromcharakter ist bei weitem nicht so abgeschwächt wie im Trinitromethannatrium. Auch im violetten Trinitrophenylmethannatrium haben wir es mit einer Mesomerie zwischen Nitrophenylcarbeniumform und drei chinonähnlichen Nitronatformen zu tun (s. Formel auf nächster Seite). Der Nitronatzustand wird jedoch bei weitem nicht in dem Maße erreicht wie im Trinitromethannatrium, wiederum weil zur Überwindung des aromatischen Zustands zusätzliche Energie erforderlich ist. Auch hier wieder-



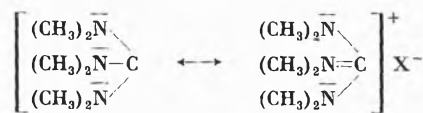
holt sich das gleiche Bild wie beim Vergleich von Salpetersäure mit *p*-Nitrophenol: Die Zwischenschaltung eines Benzolrings zwischen Chromophor und Auxochrom schwächt die Wirkung des Chromophors auf das Auxochrom. Die gleichen Beziehungen könnten wir nun bei der Betrachtung anderer Chromophore freilich mit quantitativen Unterschieden feststellen. Mit Rücksicht auf die Kürze der zur Verfügung stehenden Zeit darf eine solche Darlegung wohl unterbleiben. Es sei nur erwähnt, daß sich hat zeigen lassen, daß der Carbeniumchromophor und Azeniumchromophor den üblichen Wittschen Chromophoren an acidifizierender Wirkung ganz gewaltig überlegen sind. Ein Carbenium-C wirkt etwa ebenso stark acidifizierend wie drei Nitrogruppen zusammengekommen. Noch stärker ist die Wirkung des Azenium-N. Auch hier läßt sich zeigen, daß die acidifizierende Wirkung durch Einschaltung von Benzolringen erheblich abgeschwächt wird.

Sehen wir uns noch an, wie auch die Wirkung eines Auxochroms auf einen Chromophor durch Zwischenschaltung eines Benzolrings abgeschwächt wird. Methylchlorid zeigt nur sehr geringe Tendenz zu Ionisation in negatives Chlorion, und das einfachste Carbeniumion H_3C^+ . H_3C^+ ist also äußerst stark elektrophil. Wenn bei einer Reaktion, z. B. bei der Einwirkung sehr starker Komplexbildner wie Antimonpentachlorid oder Bortrifluorid, doch Ionisation erzwungen wird, lagert sich das Carbeniumion sofort an Partikeln mit unbesetzten Elektronenpaaren an, sogar an ein unbesetztes Elektronenpaar des Äthersauerstoffs. Auf diese Weise bilden sich bekanntlich die von H. MEERWEIN entdeckten tertiären Oxoniumsalze. Denken wir uns nun die drei Wasserstoffatome des Methylchlorids durch Dimethylaminogruppen

ersetzt, so wirkt sich der basizitätsverstärkende Einfluß dieser Auxochrome darin aus, daß nun das Chlorion abionisiert. Wir kommen so zum Tris-dimethylaminocarbeniumchlorid, welches nichts anderes ist als das altbekannte Hexamethylguanidoniumchlorid. Dieses ist völlig hydrolysenbeständig. Geben wir zur Lösung dieses Salzes Silberhydroxyd, so fällt Chlorsilber aus, und wir erhalten eine Lösung, die ebenso stark alkalisch ist wie die Lösung einer äquivalenten Menge Kaliumhydroxyd. Das zentrale Kohlenstoffatom hat durch die unmittelbare Verknüpfung mit Auxochromen seinen elektrophilen Charakter eingebüßt:

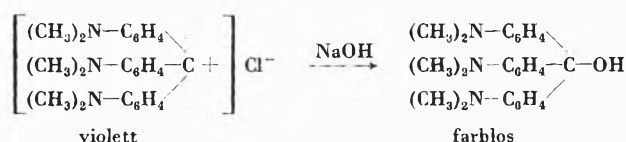


Bisher wurde das Hexamethylguanidoniumchlorid als Ammoniumsalz formuliert. Durch diese Formulierung wurden die eben dargelegten Beziehungen nicht erkenntlich. Es wurde so übersehen, daß ein resonanzstabilisiertes Carbeniumsalz vorliegt. Wir haben es hier mit einer Mesomerie zwischen Triaminocarbeniumzustand und drei identischen Carbimoniumformen zu tun:



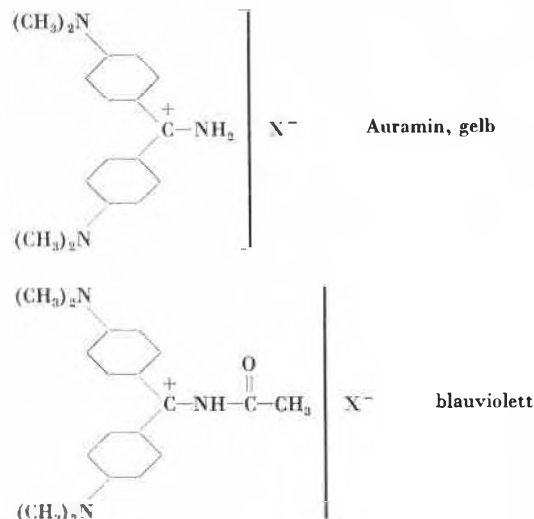
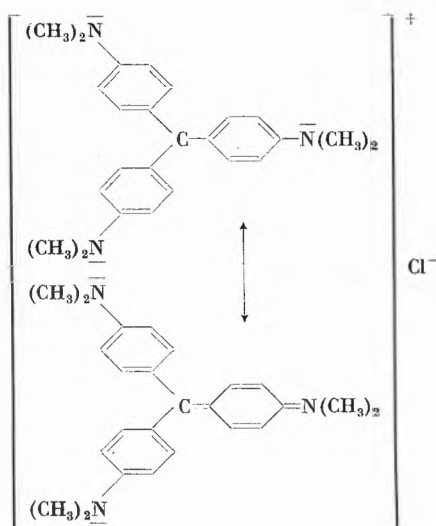
In unmittelbarer Verknüpfung mit dem Carbeniumchromophor können die unbesetzten Elektronenpaare der Aminogruppe ungehemmt anteilig werden.

Schalten wir nun wiederum Benzolringe ein, so erhalten wir aus dem Hexamethylguanidoniumchlorid den bekannten Farbstoff Kristallviolett. Auch hier macht sich der basizitätsverstärkende Einfluß der Dimethylaminogruppen bemerkbar. Das Kristallviolett ist in wäßriger Lösung ionisiert und sogar hydrolysenbeständig. Setzen wir jedoch Silberhydroxyd oder Natronlauge zu, so entsteht zunächst auch ein ionisiertes Hydroxyd, aber nach einiger Zeit fällt die nichtionisierte Carbinolbase aus:



Das Hydroxylion hat sich an das zentrale C-Atom nichtionoid addiert. Das zentrale C-Atom ist also noch deutlich elektrophil. Die Auxochrome haben infolge der Zwischenschaltung der Benzolringe den Elektronenmangel nicht völlig beheben können, das zentrale C-Atom hat noch Elektronenmangel und damit seinen Chromophorcharakter teilweise beibehalten. In der Formelsprache der Mesomerielehre umschreibt man diese

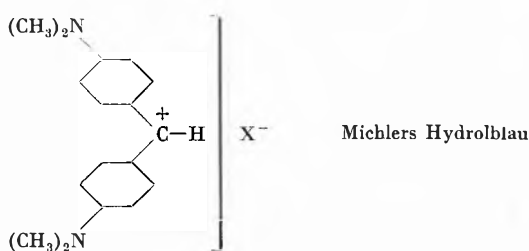
Verhältnisse durch die Aussage, daß ein partieller Ausgleich der Elektronendichte zwischen Carbeniumstruktur und drei identischen Chinonimoniumstrukturen sich eingestellt:



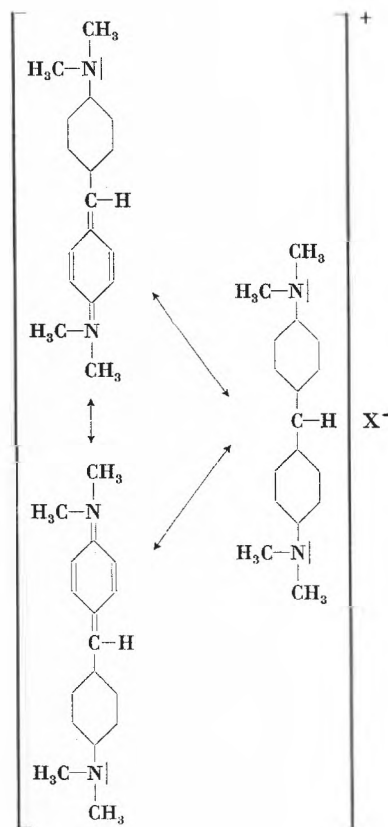
Würde der Chinonimoniumzustand wirklich erreicht, so wäre der Elektronenmangel am zentralen Kohlenstoff behoben, das Hydroxyd müßte ionisiert bleiben. Da dies nicht der Fall ist, ergibt sich, daß auch der Chinonimoniumzustand nur teilweise erreicht wird. Wir müssen aus dem besprochenen Tatsachenmaterial, welches sich leicht durch zahlreiche Beispiele vermehren ließe, folgenden einfachen Schluß ziehen: Unmittelbar miteinander verknüpfte Auxochrome und Chromophore schwächen sich gegenseitig ab. Bei Zwischenschaltung von Benzolringen ist diese Abschwächung wesentlich geringer.

Mit dieser Feststellung aber ist die Inversion der Auxochrome aufgeklärt. Dies sei durch Behandlung einiger Problemstellungen dargetan.

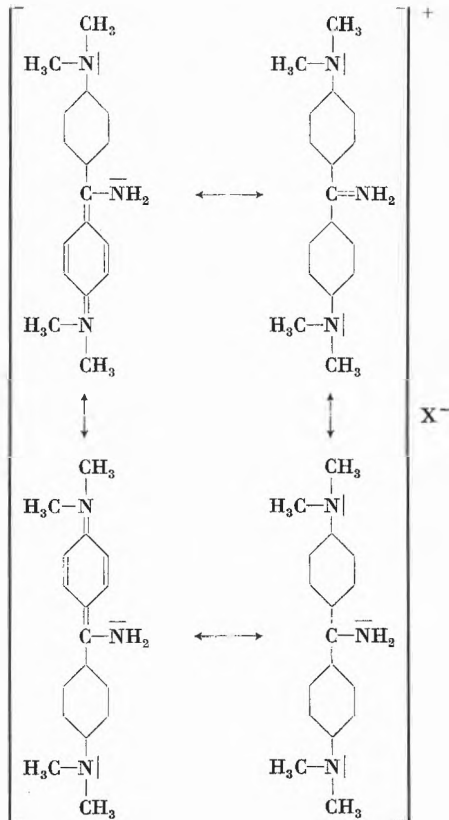
Als erstes sei das Auramin-Problem besprochen. Das Auramin leitet sich vom Michlerschen Hydrolblau ab durch Ersatz des Wasserstoffatoms am zentralen Kohlenstoffatom durch eine Aminogruppe. Die Einführung der Aminogruppe hat nicht etwa einen bathochromen Effekt zur Folge, sondern umgekehrt einen hypsochromen. Die subjektive Farbe geht von Blau nach Gelb zurück, das Absorptionsmaximum sinkt von 610 $m\mu$ nach 433 $m\mu$ ab. Acetyliert man die Aminogruppe, so tritt eine Farbvertiefung nach Blauviolett auf, also genau umgekehrt wie sonst bei der Acetylierung einer Aminogruppe, die bekanntlich normalerweise hypsochrom wirkt.



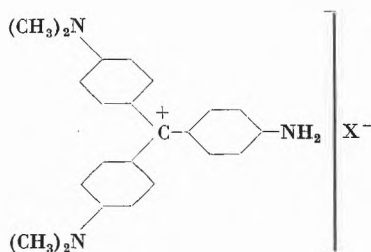
Dieser Fall erschien seinerzeit so überraschend und allen Regeln widersprechend, daß sogar die Frage aufgeworfen wurde, ob das Gelb des Auramins nicht vielleicht im Sinne JEAN PICCARDS ein Gelb zweiter Ordnung sei. Eine Absorptionsbande im Ultrarot wurde aber nicht gefunden. Es wurde auch ausgiebig darüber diskutiert, ob das Auramin Chinonimoniumstruktur besitze oder ob sich die Aminogruppe im Imoniumzustand befinde. Im Sinne der Mesomerielehre stellt sich beim Michlerschen Hydrolblau ein Zwischenzustand zwischen der Carbeniumstruktur und zwei identischen Chinonimoniumformen ein:



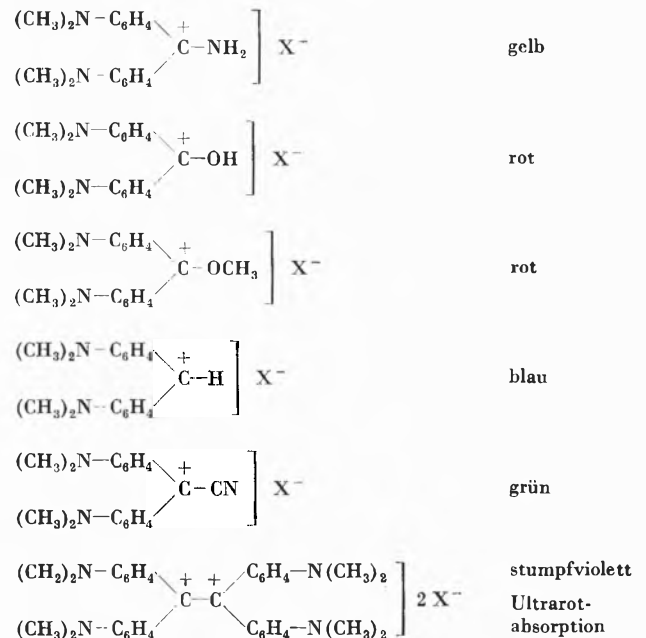
Beim Auramin käme außerdem noch die Möglichkeit der Beteiligung einer Imoniumform hinzu, in welcher eine Doppelbindung zwischen dem Stickstoff der Aminogruppe und dem zentralen Kohlenstoffatom vorliegen würde:



Damit sei die Möglichkeit der Herausbildung eines kürzeren Resonanzsystems gegeben, und darauf sei der hypsochrome Effekt zurückzuführen. Diese Betrachtungsweise erfährt den Sachverhalt nicht vollständig. In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse viel einfacher. Die Aminogruppe, welche sich unmittelbar am Carbeniumchromophor befindet, kann ihr unbesetztes Elektronenpaar dem Carbenium-Kohlenstoff mit seiner Elektronenlücke unmittelbar und ungehemmt zur Verfügung stellen. Damit wird aus dem starken Carbeniumchromophor der schwache Carbimoniumchromophor. Während sich im Michlerschen Hydrolblau ein starker Chromophor am Resonanzsystem beteiligt, ist im Auramin nur ein wesentlich schwächerer Chromophor enthalten. Schalten wir zwischen Aminogruppe und zentralem C-Atom einen Benzolring ein, so wird die Wirkung der Aminogruppe auf das zentrale Kohlenstoffatom abgeschwächt, das Farbsalz

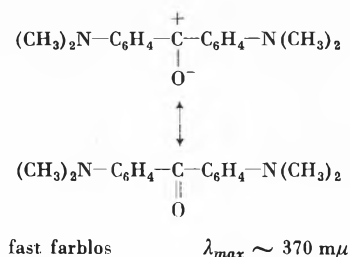


ist dementsprechend rotviolett. Nun ist auch verständlich, warum die Acetylierung des Auramins bathochrom wirkt. Die Acetylgruppe ist eine acidifizierende Gruppe, welche das unbesetzte Elektronenpaar der Aminogruppe ziemlich stark beansprucht, so daß sich der Imoniumzustand nicht mehr in vollem Umfang entwickeln kann; das zentrale C-Atom nähert sich wieder stärker dem Carbeniumzustand und wird somit wieder zum stärkeren Chromophor. In bester Übereinstimmung mit dieser Betrachtungsweise steht der Befund, daß Ersatz der Aminogruppe durch schwächere Auxochrome, welche den Elektronenmangel des Carbenium-C-Atoms weniger absättigen, farbvertiefend wirkt:

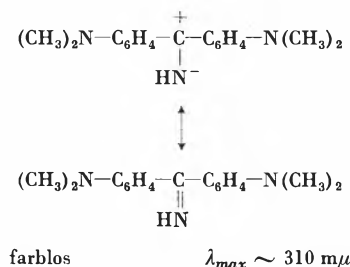


Wir entnehmen dieser Zusammenstellung zunächst, daß Ersatz der Aminogruppe durch die schwächeren Auxochrome $-\text{OH}$ und $-\text{OCH}_3$ die Farbe von Gelb nach Rot vertieft. Ersetzen wir im Michlerschen Hydrolblau das Wasserstoffatom durch die elektronenbindende Cyanogruppe, so wird der Elektronenmangel am Carbenium-C-Atom noch verstärkt; die Farbe vertieft sich nach Grün. Einen besonders starken bathochromen Effekt erhalten wir, wenn wir den Rest des Michlerschen Hydrolblaus unmittelbar mit dem gleichen Rest verknüpfen, wie dies bei dem zuletzt angeführten Farbsalz der Fall ist. Hier stoßen zwei Carbeniumchromophore unmittelbar aneinander und verstärken sich gegenseitig. Der Farbstoff zeigt eine sehr breite, komplizierte Absorptionskurve, die sich bis ins Ultrarot erstreckt.

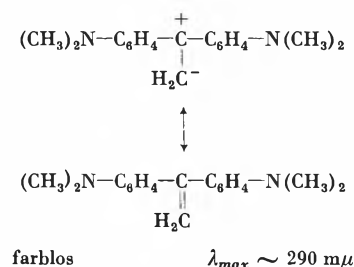
Gehen wir noch einen Schritt weiter und verknüpfen das zentrale C-Atom des Michlerschen Hydrolblaus mit den besonders wirksamen ionoiden Auxochromen $-\text{O}^-$, $-\text{NH}^-$, $-\text{CH}_2^-$, so tritt die Inversion der Auxochrome besonders stark in Erscheinung. Die Einführung von $-\text{O}^-$ ergibt das Michlersche Ketons:



Das Absorptionsmaximum fällt ins Ultraviolett nach 370 $\text{m}\mu$ zurück. Einführung der Azeniatgruppe $-\text{NH}^-$ ergibt das Imid des Michlerschen Ketons:

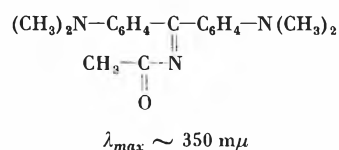


Das Absorptionsmaximum ist hier sogar nach 310 $\text{m}\mu$ zurückgewichen, weil der Azeniat-Stickstoff den Elektronenmangel des Carbenium-C noch stärker absättigt als der Oxeniat-Sauerstoff. Die Anbringung des einfachsten Carbeniat-Ions schließlich ergibt das Tetramethyldiaminodiphenyläthylen:



Hier haben sich Carbeniumion und Carbeniation gegenseitig aufgehoben. Dementsprechend sinkt das Absorptionsmaximum noch weiter ab, nämlich bis hinunter auf 290 $\text{m}\mu$.

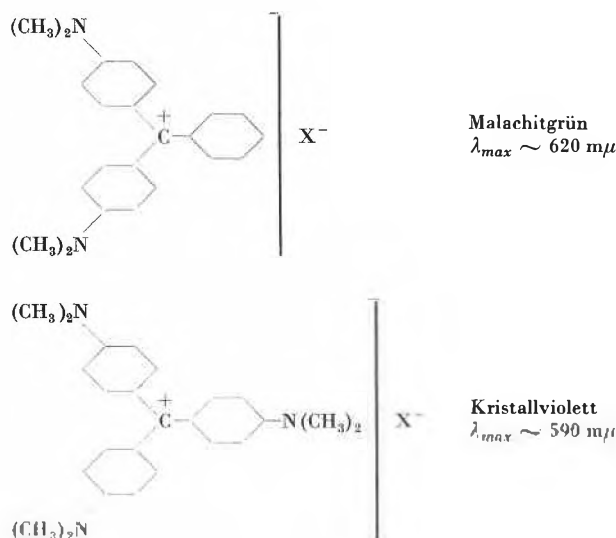
Wir sahen soeben, daß die Acetylierung des Auramins durch Abschwächung der Inversion bathochrom wirkte. Das gleiche tritt auch bei der Acetylierung des Imids des Michlerschen Ketons ein:



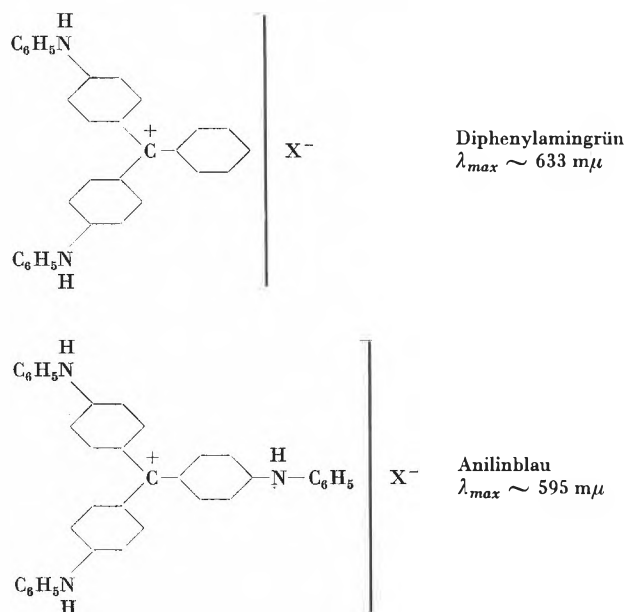
Es tritt eine bathochrome Verschiebung des Maximums um rund 40 $\text{m}\mu$ nach längeren Wellen ein.

Das zweite Problem, dem wir auf den Grund gehen wollen, ist das sogenannte «Problem des dritten Auxo-

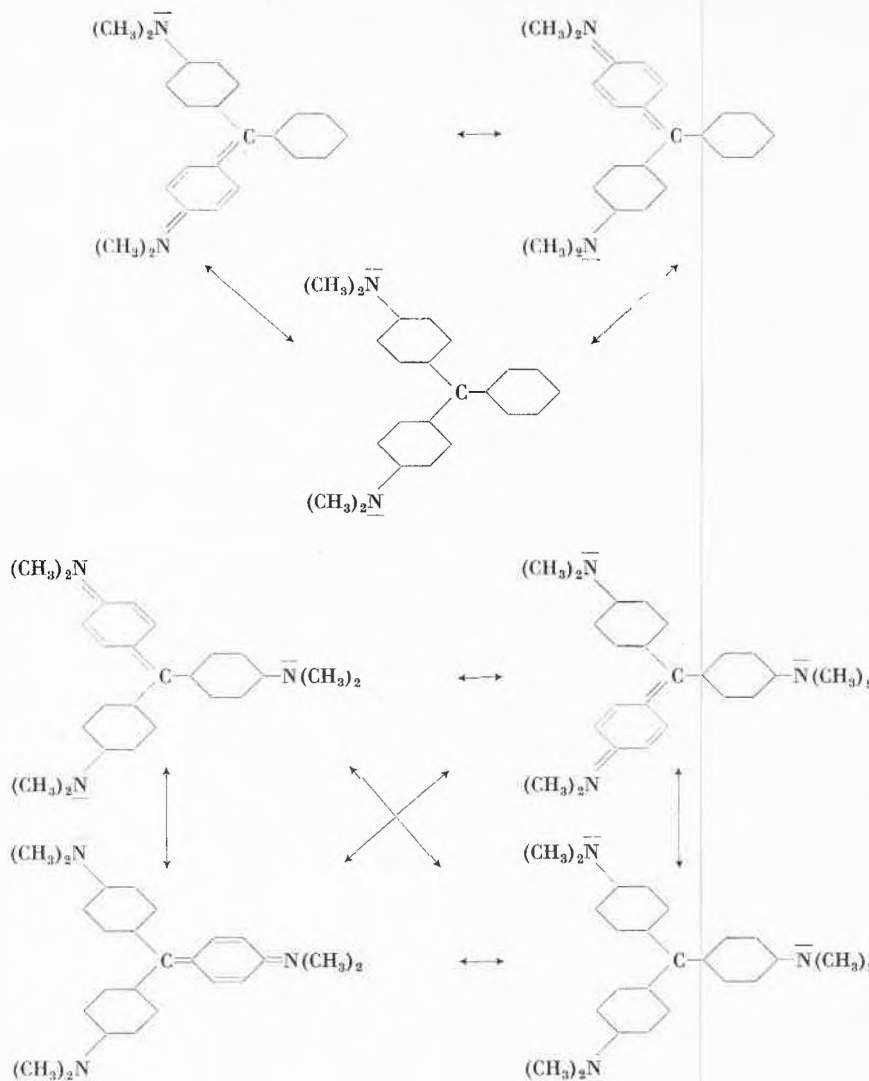
chroms». Bekanntlich ist das Malachitgrün mit zwei Dimethylaminogruppen tiefer farbig als das Kristallviolett, welches drei Dimethylaminogruppen enthält. Das Maximum des Malachitgrüns liegt bei rund 620 $\text{m}\mu$, dasjenige des Kristallvioletts bei rund 590 $\text{m}\mu$. Anstatt bathochrom zu wirken, hat das dritte Auxochrom einen hypsochromen Effekt hervorgerufen:



Der analogen Erscheinung begegnen wir bei allen Triphenylmethanfarbstoffen mit zwei bzw. drei Auxochromen. An dieser Stelle sei ergänzend noch das Farbsalzpaar mit zwei bzw. drei Phenylaminogruppen angeführt:



Über die wichtigsten Grenzformeln des Malachitgrüns und des Kristallvioletts orientiert folgende Zusammenstellung:



Ladungssymbol und Anion sind nicht angegeben

Man hat geltend gemacht, daß der Umstand, daß beim Kristallviolett drei identische Chinonimoniumformen an der Mesomerie mitwirken, eine Stabilisierung bedeute, so daß das Kristallviolett auf energiereichere Photonen, d. h. kürzere Lichtwellen, anspricht als das Ion des Malachitgrüns. Diese Aussage ist zweifellos richtig, läßt aber die Beziehung zur Inversion der Auxochrome nicht erkennen. Wir haben bei der Erklärung der Inversion und bei der Besprechung des Auraminproblems gesehen, daß die Wirkung eines Auxochroms auf einen Chromophor durch Zwischenschaltung eines Benzolrings abgeschwächt wird. Das dritte Auxochrom wirkt also durch den zugehörigen Benzolring hindurch, aber wesentlich schwächer als bei unmittelbarer Verknüpfung mit dem Carbeniumchromophor. Immerhin schwächt es den Elektronenmangel des zentralen Kohlenstoffatoms etwas ab. Das Kristallviolett enthält also einen etwas schwächeren Chromophor als das Malachitgrün. Damit ist die hypsochrome Wirkung des dritten

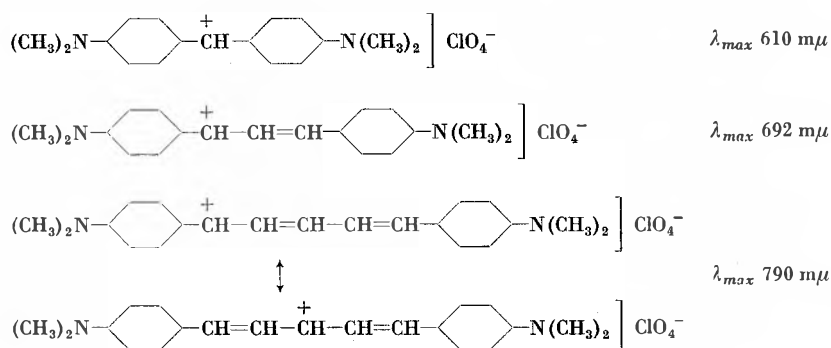
Auxochroms aufgeklärt. Da der Ausgleich der Elektronendichte im Malachitgrün über zwei Benzolringe erfolgt, im Kristallviolett jedoch über drei, ist die größere Intensität der Farbe des Kristallvioletts verständlich.

Bringen wir in den unsubstituierten Benzolring des Malachitgrüns ein schwächeres Auxochrom als die Dimethylaminogruppe, dann wird der Elektronenmangel am Carbeniumchromophor weniger abgesättigt, der hypsochrome Effekt wird geringer:

Chemical Structure	λ_{max}	hypsochromer Effekt
$(CH_3)_2N-C_6H_4-C^+-C_6H_5 \cdot X^-$	620 m μ	
$(CH_3)_2N-C_6H_4-C^+-C_6H_4-OCH_3 \cdot X^-$	610 m μ	10 m μ
$(CH_3)_2N-C_6H_4-C^+-C_6H_4-N(CH_3)_2 \cdot X^-$	590 m μ	30 m μ

abgerundete Werte

Noch einprägsamer zeigt sich die hypsochrome Wirkung des dritten Auxochroms bei den Vinylhomologen des Malachitgrüns und des Kristallvioletts. Vor einiger Zeit wurden in unserem Arbeitskreis (Mitarbeiter H. SCHMIDT und H. R. REBER) einige Vinylhomologe von Di- und Triphenylmethanfarbstoffen synthetisiert. Es seien hier zunächst angeführt das Mono- und Divinylhomologe des Michlerschen Hydrolblaus:



Der erste Vinylensprung beträgt 82 m μ , der zweite rund 100 m μ . Die Reihe verhält sich also im großen ganzen normal. Vom Monovinylhomologen des Michlerschen Hydrolblaus leitet sich das Vinylhomologe des Malachitgrüns ab durch Ersatz des Wasserstoffatoms am α -C-Atom durch einen Phenylrest. Vom Divinylhomologen des Hydrolblaus leiten sich zwei isomere Divinylhomologe des Malachitgrüns ab, je nachdem, ob wir den Phenylrest am α - oder γ -C-Atom anbringen. Die Wirkung der dritten Auxochrome geht aus folgender Tabelle hervor:

Dimethylaminogruppe solche von 20 bzw. sogar 45 m μ . Bei der Besprechung des Auramins wurde die Auffassung, die Möglichkeit eines kürzeren Resonanzsystems sei die Ursache des starken hypsochromen Effekts, mit kritischer Zurückhaltung erwähnt. Beim Monovinylhomologen und beim unsymmetrischen Divinylhomologen des Kristallvioletts wäre rein formal die Herausbildung des Resonanzsystems des Hydrolblaus möglich.

Es spricht wohl auch bei der Mesomerie mit, aber es ist keine Rede davon, daß es die Lage des Hauptmaximums wesentlich beeinflusst. Das gleiche gilt für das symmetrische Divinylhomologe des Kristallvioletts. Hier könnte sich formal das Resonanzsystem des Monovinylhomologen des Hydrolblaus einstellen, und zwar nach zwei Richtungen, aber auch hier wird das Kurvenbild vom wesentlich längerwelligen Maximum bei 770 m μ beherrscht. Einfacher und umfassender wird der Sachverhalt ausgedrückt, wenn wir sagen: Infolge einer schwa-

	A	λ_{\max}	Hypsochromer Effekt
$\left. \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{+}{\text{C}}\text{H}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \left. \begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{A} \end{array} \right] \text{X}^- \end{array} \right.$	H	710	
	-OCH ₃	705	5
	-N(CH ₃) ₂	690	20
$\left. \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{+}{\text{C}}\text{H}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \left. \begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{A} \end{array} \right] \text{X}^- \end{array} \right.$	H	810	
	-OCH ₃	800	10
	-N(CH ₃) ₂	790	20
$\left. \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \left. \begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{A} \end{array} \right] \text{X}^- \end{array} \right.$	H	815	
	-OCH ₃	805	10
	-N(CH ₃) ₂	770	45

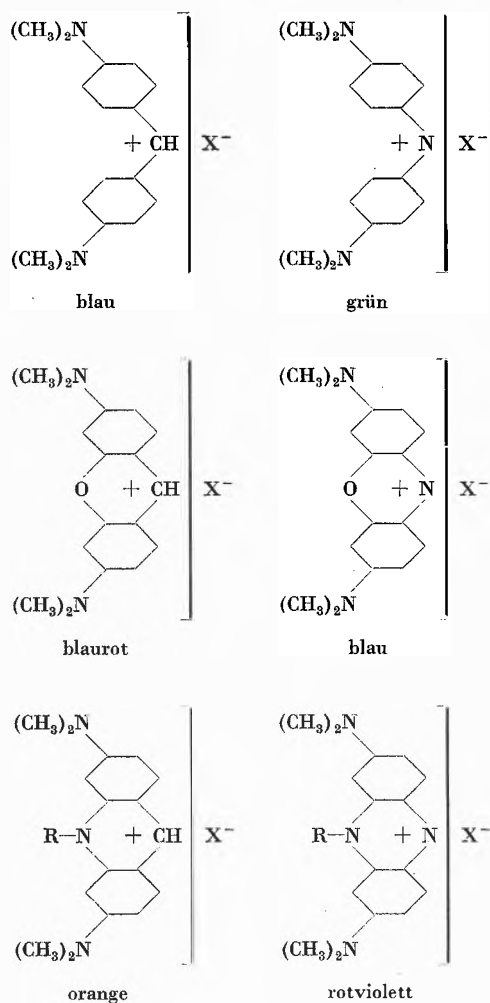
Zahlenangaben (in m μ) etwas abgerundet

Die Vinylhomologen des Malachitgrüns absorbieren bei um 20 bis 25 m μ längeren Wellen als die Vinylhomologen des Hydrolblaus. Die Methoxylgruppe bedingt hypsochrome Effekte von 5 bzw. 10 m μ , die dritte

chen Inversionswirkung des dritten Auxochroms ist in den Vinylhomologen des Kristallvioletts der Chromophor etwas abgeschwächt wie beim Übergang vom Malachitgrün zum Kristallviolett.

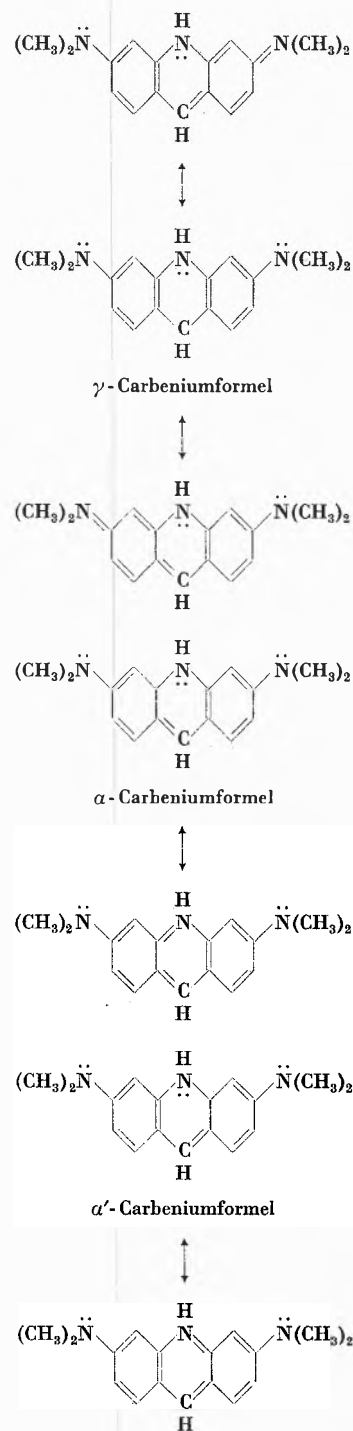
Sowohl zum Auraminproblem als auch zum Problem des dritten Auxochroms ließen sich aus der Literatur weitere Belege beibringen, doch wäre es wünschenswert, anschauliche Reihen systematisch auszubauen.

Wenden wir uns nun einer dritten Gruppe von Substanzen zu, in denen Auxochrome nicht bathochrom, sondern hypsochrom wirken. Es handelt sich um die Carbenium- und Azenium-Farbstoffe mit einem ringschließenden Auxochrom. Schließen wir im Michlerschen Hydrolblau in *o*-Stellung zum zentralen C-Atom den Ring mit einem Sauerstoffatom, welches bekanntlich zwei unbesetzte Elektronenpaare trägt und somit Auxochromcharakter hat, so erhalten wir das Pyronin. Der Farbton geht von Blau nach Blaurot zurück. Schließen wir den Ring mit dem stärkeren Auxochrom $-NR-$ ($R = H$ oder Alkyl), so erfolgt sogar Farbaufhellung nach Orange. Völlig analog liegen die Verhältnisse bei den Azenium-Farbstoffen. Der dem Bindschedlerschen Grün entsprechende Oxazin-Farbstoff ist nur blau. Ringschluß mit $-NR-$ führt zu rotvioletten Diazinfarbstoffen:



Es erscheint verlockend, das Problem an diesen klassischen Farbstoffen zu untersuchen. Betrachten wir also

die wichtigsten denkbaren Extremformeln am Beispiel des Acridinorange:



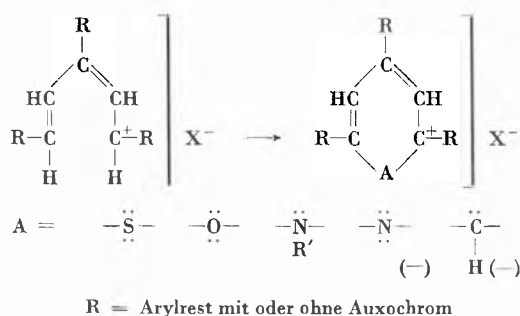
Ladungssymbol und Anion nicht angegeben

Es sind zunächst drei Carbeniumextremformeln entwerfbar, wobei sich das Carbenium-C-Atom in der Mesostellung, d. h. in γ -Stellung zur ringschließenden NH-Gruppe, befinden kann oder aber in den beiden α -Stel-

lungen. Von der γ -Carbeniumform leiten sich durch Anteiligerwerden der unbesetzten Elektronenpaare der p -ständigen Dimethylaminogruppen zwei identische p -Chinonimiumformen ab. Dies würde die Ausbildung des gleichen Resonanzsystems wie beim Michlerschen Hydrolblau bedeuten. Von den α -Carbeniumformen leiten sich zwei o -chinoiden Cycloimiumformen ab. Stellen wir eine α -Carbeniumformel der entsprechenden o -chinoiden Formel gegenüber, so sehen wir, daß hier ein Resonanzsystem vorliegt, bei dem ein Ausgleich der Elektronendichte über eine Kette von nur drei Kohlenstoffatomen hinweg erfolgt. In der o -Chinonimiumformel hat der heterozyklische Ring Benzolcharakter. Man hat die Möglichkeit der Herausbildung des verkürzten Resonanzsystems und des aromatischen Charakters im mittleren Ring für den Farbrückgang verantwortlich gemacht. Trotz eines beachtlichen Wahrheitsgehaltes sind diese beiden Aussagen in dieser Fassung jedoch übersteigert und lassen den Zusammenhang mit der Inversion der Auxochrome nicht erkennen.

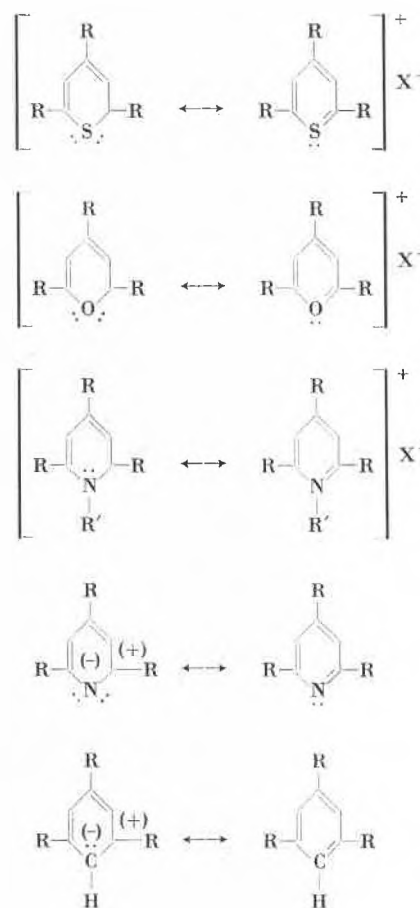
Sehen wir uns die parachinoiden Extremformeln genauer an, so stellen wir fest, daß der Ausgleich der Elektronendichte innerhalb jedes chinoiden Kernes auf zwei nicht identischen Wegen erfolgen kann. Die eine Seite des chinoiden Kernes trägt die ringschließende NH-Gruppe, während die andere Seite unsubstituiert ist. In den an das heterozyklische Ringsystem linear anellierten äußeren Ringen ist das Bestreben zur Beibehaltung des aromatischen Zustandes vorhanden. Dies bewirkt, daß die π -Elektronen dem heterozyklischen Ring nicht frei zur Verfügung stehen können, so daß hier die Ausbildung des aromatischen Charakters erschwert ist. Es ist dies ein Sachverhalt, der von hochkondensierten Kohlenwasserstoffen mit linear anellierten Benzolringen bekannt ist. Schon im Anthracen hat der mittlere Benzolring keinen rein aromatischen Charakter mehr. Dieser Umstand bedeutet eine weitere Komplikation.

Wir haben uns daher entschlossen, das Problem an übersichtlicheren Modellsystemen zu untersuchen, und zwar an Verbindungen, welche sich von den symmetrischen Divinylhomologen der Triphenylmethanfarbstoffe ableiten durch Ringschluß mit einer auxochromen Gruppe in 1,5-Stellung der Methinkette.



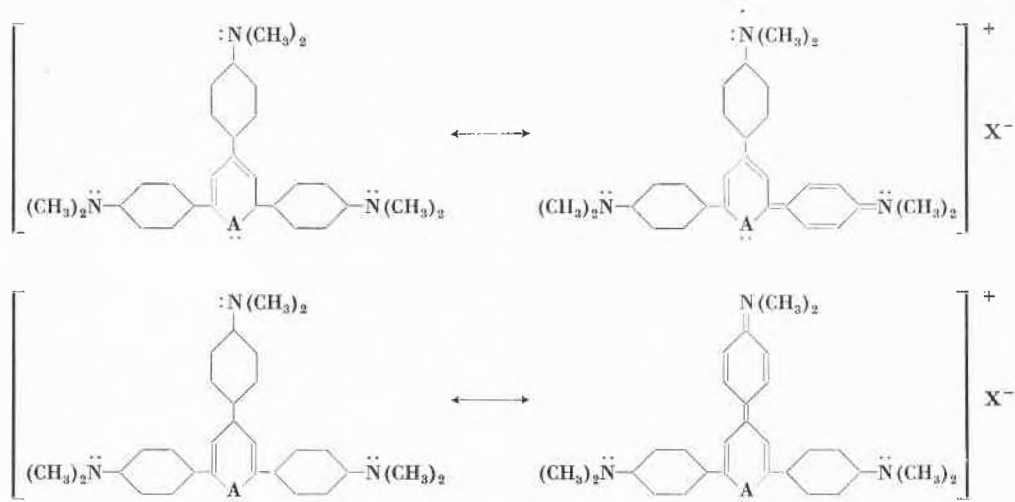
Nach diesem Ringschluß befindet sich die auxochrome Gruppe unmittelbar am α -ständigen Carbeniumchromo-

phor, d. h. die Inversion wird in vollem Umfang wirksam. Wie bei der Behandlung des Auraminproblems wollen wir uns nicht auf die ungeladenen Auxochrome beschränken, sondern auch die Azeniat- und Carbeniatgruppe mit einbeziehen. Ringschluß mit $-S-$ führt zu Triarylthiopyrryliumsalzen, mit $-O-$ zu Pyrryliumsalzen, mit $-NR-$ zu Pyridiniumsalzen, mit der Azeniatgruppe $>N^-$ zu Pyridinen und mit der Carbeniatgruppe $>CH$ schließlich zu Triarylbenzolen.



Auch aus präparativen Gründen erwies sich die Heranziehung derartiger Systeme als zweckmäßig, weil es gelang, in Zusammenarbeit mit A. GRÜNE, R. HAHN, E. JACOBI, S. LOSINGER, P. ULRICH u. a. ziemlich einfache Methoden zur Darstellung einer größeren Zahl von Triarylpyrryliumsalzen und daraus der analogen Thiopyrryliumsalze, Pyridiniumsalze und Pyridine zu finden.

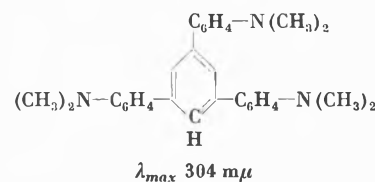
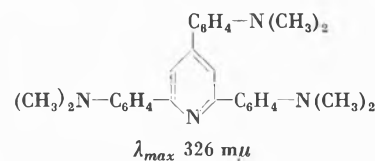
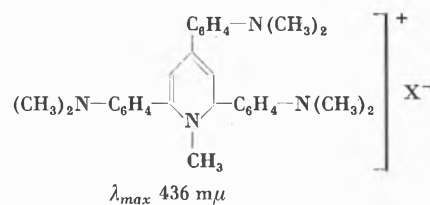
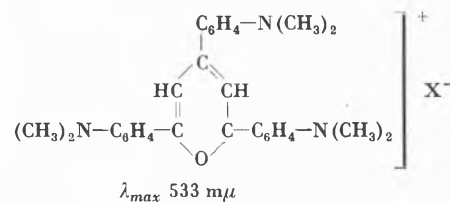
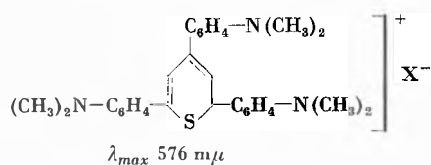
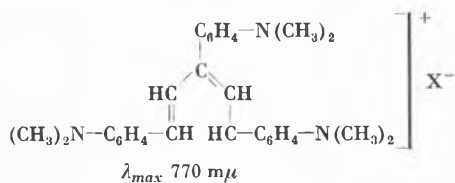
An der Mesomerie der symmetrischen Divinylhomologen der Triphenylmethanfarbstoffe und den davon abgeleiteten Systemen mit Auxochromringschluß sind zwei α -Carbeniumextremformen und eine γ -Carbeniumextremform mitbeteiligt. Je stärker der Carbeniumzustand entwickelt ist, um so stärker werden die p -ständigen Auxochrome an den Arylgruppen in das Resonanzsystem einbezogen im Sinne der Extremformeln:



Je größer also in der α - und in der γ -Stellung der Elektronenmangel ist, um so tiefer muß die Farbe sein. Je mehr aber das ringschließende Auxochrom den Elektronenmangel absättigt, um so mehr wird der Chromophorcharakter der α - und γ -C-Atome abgeschwächt und um so mehr rückt die Absorption nach kürzeren Wellen. Schließen wir den Ring durch die Carbeniatgruppe $>\text{CH}$, so kompensieren sich die positive Ladung des Carbenium-C-Atoms und des Carbeniat-C-Atoms unter Herausbildung einer Doppelbindung, und damit kann der aromatische Charakter sich voll entwickeln. Der Chromophorcharakter der α - und γ -C-Atome ist dann weitgehend verlorengegangen, und die Inversion gelangt voll zur Auswirkung. Der Grad der Aromatisierung geht der Inversion parallel.

Die hier zur Diskussion stehenden Verbindungen haben gegenüber dem Pyronin, dem Acridinorange, den Oxazinen, Diazinen usw. den Vorteil, daß der die Aromatisierung des mittleren Ringes erschwerende Einfluß der anellierten Benzolringe wegfällt und daß in den mehr oder weniger chinoiden Formen der Ausgleich der Elektronendichte je auf zwei identischen Wegen erfolgen kann.

Betrachten wir nun die vom symmetrischen Divinylenhomologen des Kristallvioletts sich ableitende Reihe:



Das Divinylenhomologe des Kristallvioletts zeigt λ_{max} 770 m μ . Ringschluß mit -S- führt zum 2,4,6-Trisdimethylaminophenyl-thiopyryliumsalz. Während beim nicht ringgeschlossenen Divinylenhomologen des Kristallvioletts der Ausgleich der Elektronendichte nur über die ganze Kette erfolgen kann und der Carbeniumcharakter der α -C-Atome und des γ -C-Atoms noch ziemlich stark ausgeprägt ist, wird im Thiopyryliumsalz durch partielles Anteiligwerden eines unbesetzten Elektronenpaares des Schwefels der Chromophorcharakter der C-Atome schon deutlich abgeschwächt. Dies zeigt

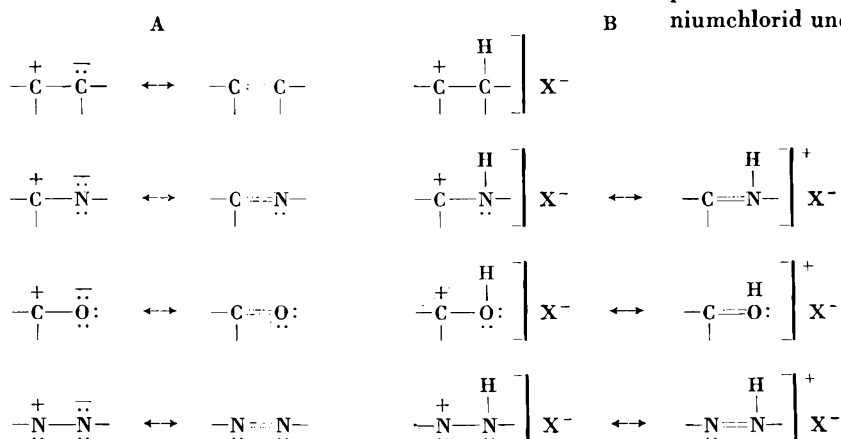
sich darin, daß das Maximum nach 576 $m\mu$ zurückweicht. Schließen wir den Ring mit $-O-$, so tritt ein weiterer hypsochromer Effekt ein. Das Pyrriumsalz besitzt λ_{max} 533 $m\mu$, ein Zeichen, daß das unbesetzte Elektronenpaar des Sauerstoffs stärker anteilig wird als dasjenige des Schwefels. Noch stärker bemerkbar wird die Inversion der Auxochrome im N-Methylpyridiniumsalz. Dieses ist nur noch orangegelb. Das Maximum ist nochmals rund 100 $m\mu$, nach 436 $m\mu$, zurückgewichen.

In der Regel werden Pyridiniumsalze in der zyklischen Imoniumform geschrieben. Diese Formel täuscht aromatischen Charakter vor. Derselbe ist jedoch im Pyridiniumsalz noch keineswegs voll erreicht. Man sollte also bei der Betrachtung des chemischen und optischen Verhaltens der Pyridiniumsalze ganz allgemein die Aminocarbeniumstrukturen berücksichtigen. Ersetzen wir nämlich die Gruppe $-NCH_3-$ durch das wesentlich stärkere Auxochrom $-N-$, so begegnet uns im 2,4,6-Trisdimethylaminophenyl-pyridin eine Substanz, bei der nochmals ein sehr starker hypsochromer Effekt von rund 110 $m\mu$ eingetreten ist (λ_{max} 326 $m\mu$). Im symmetrischen Trisdimethylaminophenyl-benzol (Ringschluß mit $>CH$) haben wir den aromatischen Charakter erst voll erreicht. Das Maximum liegt nun bei 304 $m\mu$. Wir entnehmen obiger Zusammenstellung, daß auch in einem Pyridin der aromatische Charakter noch nicht ganz erreicht ist und daß Pyridiniumsalze, mehr aber noch Pyrrium- und Thiopyrriumsalze vom aromatischen Charakter noch ziemlich weit entfernt sind. Mit der Ausarbeitung weiterer Reihen sind wir beschäftigt.

Wir sahen soeben, daß durch Kombination eines Carbeniumchromophors mit dem Carbeniat-Auxochrom die ungeladene Äthylengruppe entsteht. Analog können wir uns die Azomethingruppe aufgebaut denken aus dem positiven Carbenium-Chromophor und dem negativen Azeniat-Auxochrom und die Carbonylgruppe aus dem positiven Carbenium-Chromophor und dem negativen Oxeniat-Auxochrom. Die Äthylengruppe ist eine amphotere Gruppe, die in beiden Richtungen gleich leicht polarisierbar ist. Der Carbenium-Chromophor ist durch das entgegengesetzte gleich starke Carbeniat-Auxochrom aufgehoben. Da das Azeniat-Auxochrom und das

Oxeniat-Auxochrom schwächere Elektronenlieferanten sind als die Carbeniatgruppe, besteht in der Azomethingruppe und noch mehr in der Carbonylgruppe noch ein gewisser Elektronenmangel am Kohlenstoff. Die Azomethingruppe und die Carbonylgruppe gehören bekanntlich zu den Wittschen Chromophoren. Wir können ganz allgemein sagen, daß die Wittschen Chromophore aufgebaut sind aus einatomigen positiven Chromophoren, insbesondere dem Carbenium-Kohlenstoff und dem Azenium-Stickstoff, und negativ ionoiden Auxochromen, insbesondere dem Azeniat-Stickstoff und dem Oxeniat-Sauerstoff. In den Wittschen Chromophoren wird durch Inversion der Auxochrome die ursprünglich sehr starke Wirksamkeit des Carbenium-C und Azenium-N ganz erheblich herabgesetzt. Diese Betrachtungsweise läßt sich auf alle Wittschen Chromophore ausdehnen. So ist die Azogruppe aufgebaut aus Azenium-N und Azeniat-N. Da Azeniat-N ein wesentlich schwächerer Elektronenspender ist, als das Azenium-N ein Elektronensauger ist, bleibt die Azogruppe gesamthaft ein mäßig starker Elektronensauger von entsprechender chromophorer Wirksamkeit. Dieser Gedankengang sei an dieser Stelle nicht im einzelnen weiter ausgeführt. Es sei nur hervorgehoben, daß es mit dieser Betrachtungsweise möglich ist, eine wirklich umfassende logische Farbstoffsystematik durchzuführen, was bisher nicht möglich war.

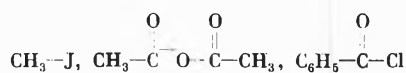
Durch Addition eines Protons wird bekanntlich ein Auxochrom stark abgeschwächt, weil dieses Proton ein Elektronenpaar beschlagnahmt. Normalerweise, d. h. wenn sich zwischen Auxochrom und Chromophor ein Benzolring befindet, hat dieser Vorgang einen starken hypsochromen Effekt zur Folge. Addieren wir nun an das ursprünglich negativ ionoide Auxochrom in einem Wittschen Chromophor ein Proton, so wird auch hier das Auxochrom abgeschwächt. Damit aber geht die Inversion zurück. Es tritt nicht ein hypsochromer, sondern ein stark bathochromer Effekt ein. Hierhin gehören die Halochromieerscheinungen der Äthylene, der Azomethine, der Ketone, der Carbonylverbindungen und der Azokörper mit Säuren. Darüber hinaus gehören hierhin die Halochromieerscheinungen bei Addition von Halogenalkylen, Säureanhydriden, Säurechloriden, Komplexbildnern, wie Zinntetrachlorid, Borfluorid, Aluminiumchlorid und anderen Lewis-Säuren:



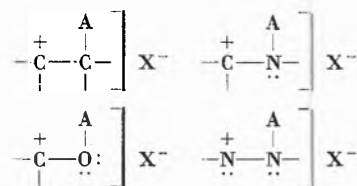
A: Aufbau der Wittschen Chromophore aus ionoiden (+) Chromophoren und ionoiden (-) Auxochromen. Abschwächung des ionoiden Chromophors durch Inversion der Auxochrome

B: Abschwächung des ionoiden Auxochroms durch Säureaddition, Rückgang der Inversion, Verstärkung des Chromophors (Halochromieerscheinungen)

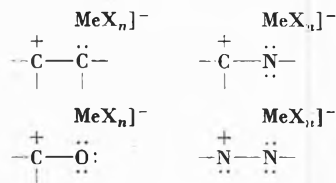
Analog durch Addition von A-X (z. B.



u. a. m.):



Analog mit Komplexbildnern (MeX_n)



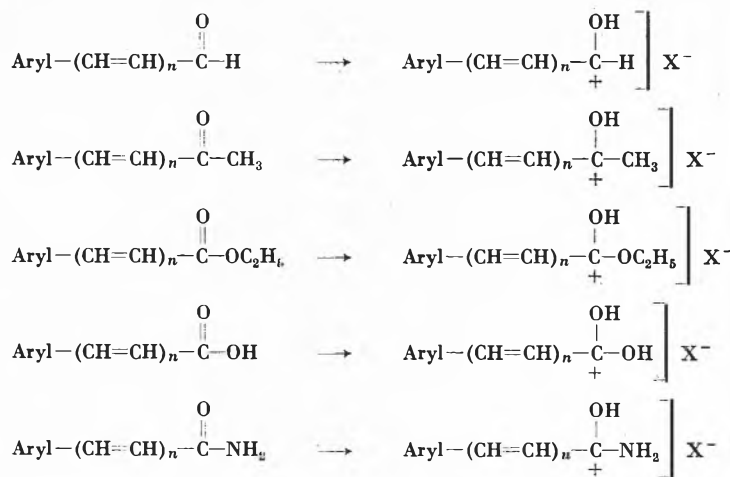
Das ganze große Gebiet der Halochromieerscheinungen gehört also in den Bereich der Inversion der Auxochrome. Es handelt sich um die Ausschaltung der Inversion.

Es würde viel zu weit führen, dieses große Gebiet hier auch nur in einem knappen Überblick zu behandeln. Beugnen wir uns mit einem kurzen Blick auf die Verhältnisse bei der Carbonylgruppe. Wie sehr die Carbonylgruppe ein schwächerer Chromophor ist als das Carbenium-C-Atom – eben infolge der durch das Oxeniat-Auxochrom verursachten Inversion –, geht aus folgender Zusammenstellung hervor, die sich leicht durch überaus zahlreiche weitere Beispiele ergänzen ließe:

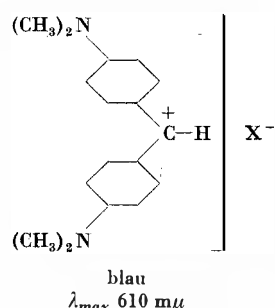
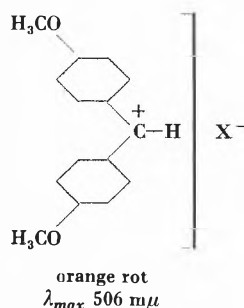
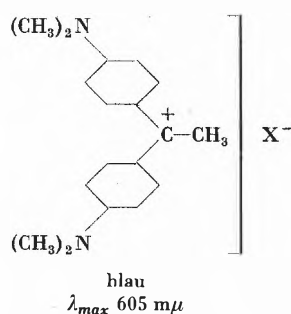
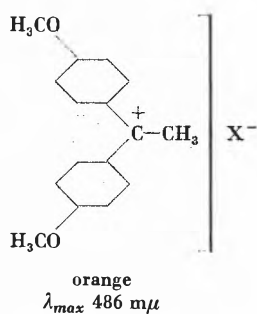
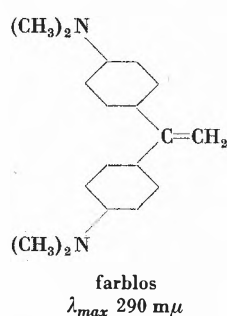
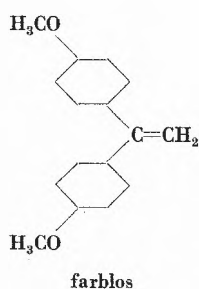
Die Umwandlung des Carbeniumchromophors in den Carbonylchromophor hat in diesen Beispielen hypsochrome Effekte von 240 bis rund 330 $m\mu$ zur Folge. Addieren wir aber an den ursprünglichen Oxeniat-Sauerstoff HX oder AX oder auch Lewis-Säuren, so wird die Inversion teilweise ausgeschaltet, und wir erhalten beim Michlerschen Keton je nach der Natur des Liganden Halochromiefarben von Rot bis Blau und bei den vinylenhomologen Ketonen, die gelb bzw. orange sind, Halochromiefarben von Blau bis Grün. Manche dieser Verbindungen sind bisher nur in Lösung beobachtet worden, und es wäre wünschenswert, das Gebiet noch etwas systematischer durcharbeiten. Während Ketone, insbesondere ungesättigte Ketone, und auch ungesättigte Aldehyde kräftige Halochromieerscheinungen zeigen, treten bei der Addition von Säuren und Komplexbildnern an Säuren, Ester und Säureamide nur sehr schwache oder überhaupt keine sichtbaren bathochromen Effekte auf. Dieses Phänomen bedarf keiner Erklärung mehr. Auch in den Säureadditionsprodukten ist die Wirksamkeit des Carbeniumchromophors durch Inversion geschwächt, und zwar wie üblich in der Reihenfolge $-\text{CH}_2$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$

Ein besonders interessantes Gebiet sind die Halochromieerscheinungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe, insbesondere der Carotinoide und der hochkondensierten aromatischen Ringsysteme. Verweilen wir nur einen kurzen Augenblick bei den Halochromieerscheinungen des Dianisyläthylens und des Tetramethyldiaminodiphenyläthylens

		λ_{max}	
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \left] \text{X}^-$	blau	610 $m\mu$	
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	fast farblos	370 $m\mu$	Δ 240 $m\mu$
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{+}{\text{C}}\text{H}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \left] \text{X}^-$	blaugrün	690 $m\mu$	
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	gelb	420 $m\mu$	Δ 270 $m\mu$
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \left] \text{X}^-$	grün	790 $m\mu$	
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	orange	456 $m\mu$	Δ 334 $m\mu$
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{OA}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \left] \text{X}^-$	rot bis blau		
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}=\text{CH})_n-\overset{\text{OA}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \left] \text{X}^-$	blau bis grün		$n = 0$ oder 1



Zunahme
des
hypsochromen
Effektes



Diese Beispiele sind besonders typisch. Im Dianisyläthylen ist der Carbeniumchromophor durch die Carbeniatgruppe $-\text{CH}_2^-$ vernichtet. Das Dianisyläthylen absorbiert im Ultraviolett in dem für einfache Benzolderivate üblichen Bereich. Addieren wir an dieses Äthylen eine starke Säure, so tritt intensive Orangefärbung auf. Das Proton beschlagnahmt die π -Elektronen der Doppelbindung, d. h. es vernichtet die starke Inversion des Carbeniat-C-Atoms, welches in das schwache Auxochrom $-\text{CH}_3$ umgewandelt wird. Dieses schwache Auxochrom $-\text{CH}_3$ übt aber immer noch eine merkliche Inversion aus. Denn das Farbsalz, in welchem die CH_3 -Gruppe durch $-\text{H}-$ ersetzt ist, ist orangerot mit einem Maximum bei 506 m μ . Ganz analog liegen die Verhältnisse beim Tetramethyldiaminodiphenyläthylen. Sein Maximum liegt bei 290 m μ (in Äthanol). Ausschaltung des Carbeniat-auxochroms durch Addition eines Protons läßt den Carbeniumchromophor wieder stark wirksam werden. Das Säureadditionsprodukt ist blau mit λ_{max} 605 m μ . Auch hier ist die invertierende Wirkung der Methylgruppe noch bemerkbar, denn das Michlersche Hydroblau, in welchem die Methylgruppe durch Wasserstoff ersetzt ist, hat ein Maximum bei rund 610 m μ .

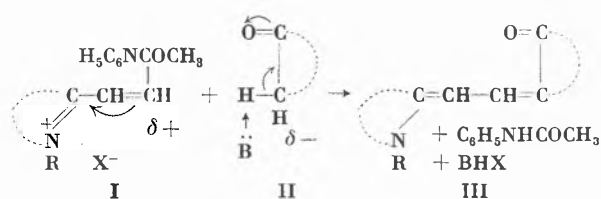
Mit diesen Darlegungen ist das große Gebiet der Inversion der Auxochrome keineswegs erschöpfend behandelt. Es dürfte aber klarwerden, daß die Inversion der Auxochrome eine grundlegende Bedeutung bei der Betrachtung der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe einnimmt, eine Bedeutung, die sehr viel weiter reicht, als man bisher allgemein angenommen hat.

Merocyanines and Cyanines Derived from 2-Hydroxy- and 2-Mercaptothiazoles. Their Synthesis and Absorption Properties

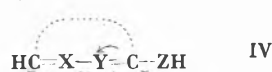
By E. B. KNOTT

Research Laboratory, Kodak Limited, Harrow, Middlesex (England)

In the photographic industry, merocyanine dyes are used extensively in order to extend the spectral sensitivity of the silver halide grains to longer wavelengths. Particularly important are the dimethinmerocyanines (III), which are usually prepared by reacting a 2-acetanilidovinyl derivative of a heterocyclic quaternary salt (I) with a keto-methylene compound (II) in the presence of a base (B). Almost without exception the dyes contain an auxochromic carbonyl group adjacent to the carbon atom carrying the chain.

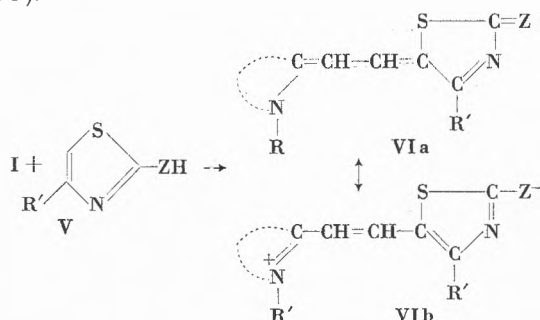


The electrophilic attack by I on II is analogous to a similar attack by the diazonium cation. In seeking the synthesis of merocyanines in which the auxochromic carbonyl group is not adjacent to the chain, attention was, therefore, turned to those compounds known to couple with diazonium salts, and particularly heterocyclic hydroxy compounds of general structure IV (X, Y:CR or N, Z:O).



In order to prevent reaction occurring at Y, this position must be blocked, i.e., Y must be nitrogen or a substituted carbon atom.

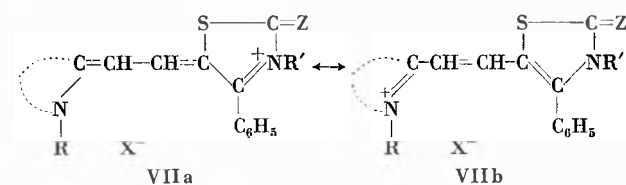
This paper will describe experiments with thiazoles, which fall under the general formula IV. It is known¹ that 2-hydroxy-4-phenylthiazole (V; R':C₆H₅, Z:O) will couple with diazonium salts in the 5-position; it also couples with I to give stable dyes (VI a; R':C₆H₅, Z:O).



¹ GANAPATHI and VENKATARAMAN, *Proc. Ind. Acad. Sci.* 22A (1945) 345.

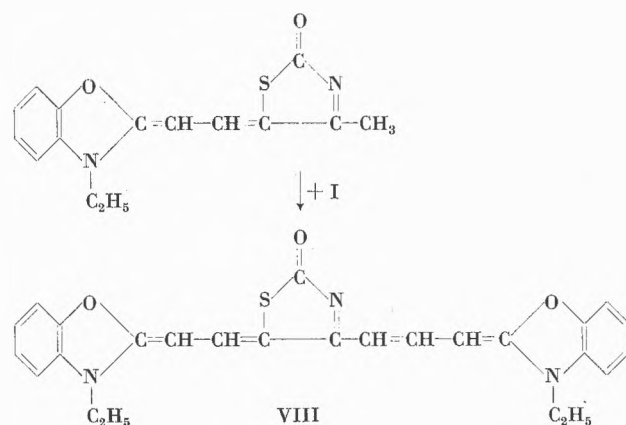
Similarly 2-mercapto-4-phenylthiazole (V; R':C₆H₅, Z:S) gave the related, more deeply coloured dye (VI a; Z:S).

All these dyes, in which the left-hand nucleus was 3-alkylbenzoxazoline, 3-alkylbenzothiazoline, 3-alkylthiazolidine and 1-alkyldihydroquinoline, were easily quaternized by alkyl esters to give true cyanines (VII a ↔ VII b) which absorb at considerably shorter wavelengths than the parent merocyanine bases.



The condensation of 2-(2'-acetanilidovinyl)-3-ethylbenzoxazolium iodide with 2-hydroxy-4-methylthiazole (V; R:CH₃, Z:O) in the presence of alcoholic sodium ethoxide and pyridine gave, initially, a yellow solution, the expected colour by analogy with the 4-phenyl analogue. This colour was, however, rapidly degraded on further heating and replaced by an intense, blue-green coloration. The dye which was isolated gave blue solutions in pyridine. Analogous dyes were obtained from benzothiazolium and 1,3,3-trimethylindoleninium salts.

Since the only structural change was the replacement of the 4-phenyl by the 4-methyl group in the thiazole ring, it was presumed that this latter group, when present in the initially formed, yellow, normal dye, became nucleophilic and condensed with a second molecule of 2-(2'-acetanilidovinyl)-3-ethylbenzoxazolium iodide to give the trinuclear dye VIII.

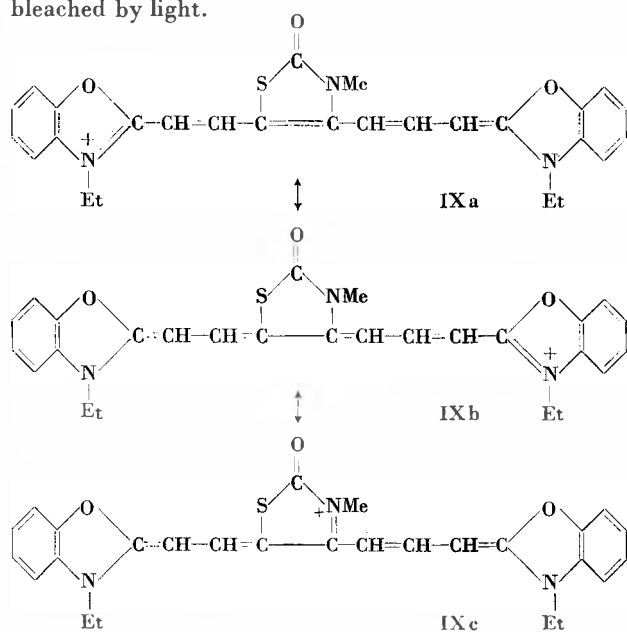


Analysis of VIII and analogues confirmed this, but in each case, one molecule of ethanol was tenaciously held. Treatment of VIII with methyl iodide gave the true

Table 1: Absorption of Merocyanines VI and VIII

Dye	X	Pyridine		Pyridine and Water (1:1)		Pyridine and Water (1:3)		Total Shift (λ)	Isoenergetic λ_{max} calculated ($m\mu$)	Deviation	
		$\lambda_{max} m\mu$	$\epsilon_{max} \times 10^{-4}$	$\lambda_{max} m\mu$	$\epsilon_{max} \times 10^{-4}$	$\lambda_{max} m\mu$	$\epsilon_{max} \times 10^{-4}$			Pyridine	Pyridine and Water (1:3)
3-Methylthiazolin-2-	O	504	8.7	492	5.4	485	5.0	-19	492	-12	+7
	S	580	5.2	535	4.3	500	2.6	-80			
3-Ethylbenzoxazolin-2-	O	518	8.5	513	6.25	507	5.7	-11	512	-6	+5
	S	596	4.35	550	2.85	516	?	-80			
		522	2.4	530	2.7						
3-Ethylbenzothiazolin-2-	O	553	9.4	547	7.95	542	7.05	-11	547	-6	+5
	S	634	8.5	580	4.85	560	4.2	-74			
1-Ethyl-1,2-dihydroquinolin-2-	O	592	7.95	560	6.6	550	6.05	-42	571	-21	+21
		564i									
	S	655i	4.55	616	4.8	607	5.1	-48?			
		621	6.9	567	3.6	563	4.1				
		577i	2.6								
1-Ethyl-1,4-dihydroquinolin-4-	O	653	8.1	595	5.5	580	4.5	-73	622	-31	+42
		608i									
3-Ethylbenzoxazolin-2-		625	8.1	657	8.8	661	10.0	+36			
		465	3.0	459	3.2	457	3.3				
3-Ethylbenzothiazolin-2-		684	8.9	715	9.7	725	10.0	+41			
		499	3.65	494	3.1	497	2.9				
1,3,3-Trimethylindolenin-2-		640	5.9	680	7.25	685	8.5	+45			
		492	2.5	492	2.9	492	2.75				

cyanine IX a \leftrightarrow IX b, solutions of which are easily bleached by light.



Analogous experiments with I and 4-methylthiazole-2-thiol gave intensely and deeply coloured solutions which degraded rapidly. In one experiment, 2-(2'-acetanilido-vinyl)-3-ethylbenzoxazolium iodide and 4-methylthiazole-2-thiol in pyridine with triethylamine gave an intensely purple solution fading to orange and yielding 3,3'-diethyl-oxacarbocyanine iodide in low yield. The cyanine IX is a higher vinylogue of dyes obtained by Nys² by a different method.

The Absorption of the Dyes

a) Merocyanines (VI)

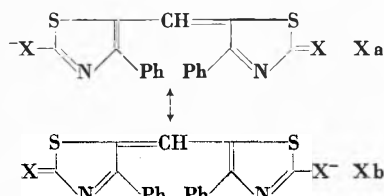
A consideration of the two extreme resonance structures of these dyes (VIa, VIb) shows that, whereas in the classical structure VIa both heterocycles are non-aromatic, in the dipolar structure both rings—in the benzazole and quinoline series—are now stabilized by aromatic resonance. Consequently, it would be expected that VI would be strongly polar. It would also be ex-

² Nys, Brit. Pat. 789077.

pected that VI (X:S) would be more strongly polar than VI (X:O) by virtue of the stronger +M effect of the C=S group. Both these expectations were confirmed by the solvatochromic behaviour of the dyes (Table 1). They all show hypsochromic shifts with increasing solvent polarity. These shifts are particularly pronounced in the thione dyes which is an indication³ of their higher degree of polarity. This is also indicated by the lower extinction coefficients of the sulphur dyes, compared with the oxygen analogues.

It is of interest to note that for VI (X:O) the strongly basic 1-ethyl-1,2-(or 1,4)-dihydroquinolinylidene dyes give a much greater total shift than the less basic nuclei. This would be expected as a result of their greater polarity. In the series VI (X:S) the same pattern is not observed. In this case the dihydroquinoline dye shows a more complex spectrum but the maximum shift is smaller than in the case of the other dyes which show a constant shift. The reason for this is not known.

In order to determine the degree of energetic asymmetry of these dyes by BROOKER's deviation method⁴ it was necessary to obtain the absorption peak of the oxonol, the anion of which is X(X:O or S). Since the merocyanines VI are the structural hybrids of X and the



appropriate trimethincyanine, the calculated absorption peak of VI at the iso-energetic point is the mean of the peaks of X and the trimethincyanine. Any deviation from this value to the shorter wavelength side is a measure of the loss of energetic symmetry of the hybrid. Using fairly drastic conditions of synthesis the oxonol X(X:O) was obtained. The Table shows the deviations given by the merocyanines VI. It will be noted that in pyridine VI (X:O) shows negative deviations in all cases, being greatest for the strongly basic nuclei. In 50% aqueous pyridine the first three dyes show no deviation, whilst the quinolines show positive deviations. In pyridine-water (1:3) all show positive deviations.

The reason for this unusual negative deviation is not known, but it may be a steric effect in the oxonol, a model of which shows that the phenyl groups are not co-planar with the rest of the molecule. A consequence of this would be a hypsochromic shift of the oxonol peak.

Since all the absorption peaks of the dyes VI (X:S) lie to longer wavelengths than the calculated isoenergetic peak for VI (X:O) it is clear that the replacement of X:O by X:S has a profound bathochromic effect on absorption. Similar shifts have been noted in other mero-

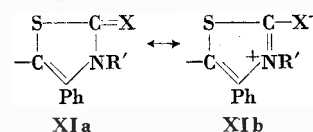
³ BROOKER, KEYES and HESELTINE, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 5350.

⁴ BROOKER *et al.*, *ibid.* 67 (1945) 1881, 73 (1951) 5332.

cyanines by NYS⁵ and in cyanines by WIZINGER.⁶ It is believed to be a function of the greater free energy change involved in the process $C=S \rightarrow C^+ - S^-$ compared with that of $C=O \rightarrow C^+ - O^-$, i.e., the stronger +M effect of the C=S group compared with the C=O group. In terms of the energy picture of extreme and excited structures, it means that there is a greater energy jump as the electron leaves the negatively charged sulphur atom in the dipolar extreme structure VIb, to give an excited structure, compared with the energy change as it leaves the analogous oxygen atom. It is entirely analogous to the deeper absorption of cyanines or merocyanines containing strongly basic (-M) nuclei e.g. 1-alkyldihydropyridines or quinolines^{7a}. The bathochromic effect of increasing such energy differences are forecast by the "steeper and deeper" rule of BROOKER and SKLAR^{7b} (see also KNOTT)^{7c}.

b) Cyanines (VII)

These dyes are interesting in that they all show much shorter wavelengths absorption than the parent merocyanines. This hypsochromic effect of quaternization is clearly a result of an increase in the energetic asymmetry of the hybrid. In structure VIIa neither ring has aromatic stabilization. In addition the adjacency of the positively charged nitrogen atom to the electrophilic C=X carbon atom will result in a high energy structure. In VIIb, aromatic resonance in the left-hand nucleus is present, whilst the right-hand nucleus is stabilized by amide resonance (XIa \leftrightarrow XIb) and aromatic resonance in XIb. An energetically, highly asymmetric



hybrid would, therefore, be expected.

c) Trinuclear Merocyanines (VIII) and Cyanines (IX)

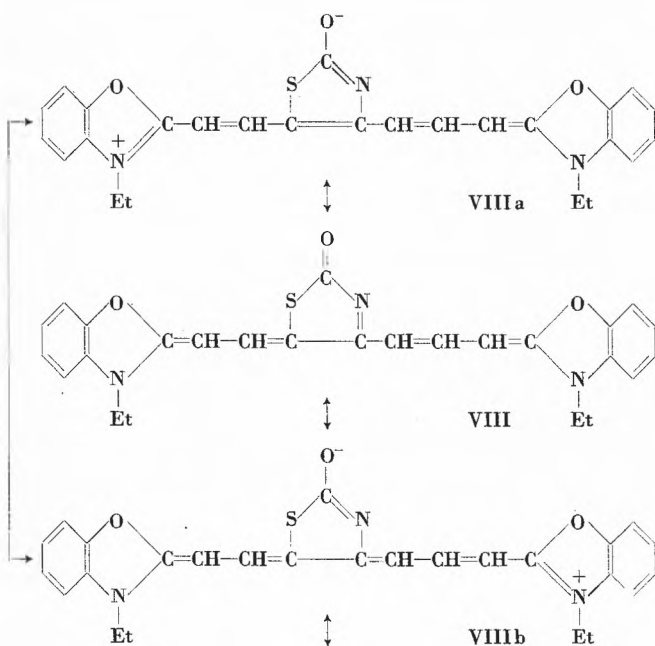
These merocyanines (VIII) contain a crossed conjugation system with the major extreme structures VIII, VIIIa and VIIIb. The resonance systems consist of two merocyanine types (VIII \leftrightarrow VIIIa and VIII \leftrightarrow VIIIb) and a cyanine type VIIIa \leftrightarrow VIIIb. The system VIII \leftrightarrow VIIIa is the same as is present in the simple merocyanine VIa \leftrightarrow VIb (X:O), which, as has been shown, is one of low asymmetry. On the other hand, the system VIII \leftrightarrow VIIIb will be of considerably higher

⁵ NYS, *Compte Rendu du 27^e Congrès international de Chimie industriel (Bruxelles 1954)*, *Ind. Chim. Belge* 20 (1955) 3, Special No. 635.

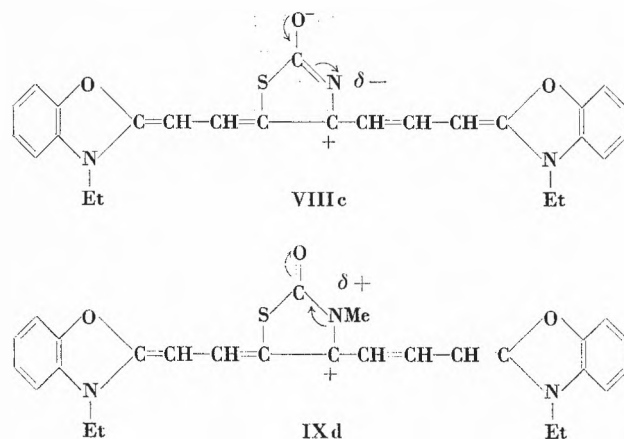
⁶ WIZINGER, *ibid.* Special No. 20, with ULRICH, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 207, 217.

⁷ a) BROOKER, WHITE and SPRAGUE, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 1087. - b) BROOKER and SKLAR, *Rev. Mod. Physics* 14 (1942) 275. - c) KNOTT, *J. Chem. Soc.* 1951, 1024.

asymmetry since, unlike in VIIIa, the dipolar extreme structure is not stabilized by aromatic resonance in the central ring. The short wavelength peak of VIII can, therefore, be ascribed to the transition VIII \leftrightarrow VIIIa modified by VIII \leftrightarrow VIIIb. The effect of the modifica-



tion will be to shift this peak hypsochromically from that of the related simple merocyanine VI. This effect is depicted in VIIIc, an important excited structure of the hybrid. The effect of replacing a 4-phenyl group by the



3-ethylbenzoxazolin-2-ylideneprop-1-enyl group, which has a strong -M effect, is to stabilize VIIIc and cause a hypsochromic shift.^{7c}

The relatively low sensitivity of the position of this second peak to change in solvent polarity (Table 1) compared with that of VI may well be a function of the opposition by the system VIII \leftrightarrow VIIIb to electron movement into the central ring by the main system VIII \leftrightarrow VIIIa.

The long wavelength band of VIII must be ascribed to the system VIIIa \leftrightarrow VIIIb. This is a non-degenerate system, structure VIIIa being, for reasons given above, of lower energy than VIIIb. It is perhaps, unexpected that with a charge-transfer system this long wavelength peak associated with it is sensitive to solvent environment, a bathochromic shift occurring with increasing solvent polarity. It may be a result of a decrease in non-degeneracy, by the increasing solvent polarity stabilizing structure VIIIb more than VIIIa.

That VIIIa \leftrightarrow VIIIb does represent the hybrid responsible for the long wavelength peak is indicated by a comparison of the spectra in methanol of VIII (λ_{max} 643, 454 $m\mu$) with its quaternized product, the cyanide IX (λ_{max} 695, 433 $m\mu$). The two peaks of VIII also appear in IX, the longer wavelength peak of VIII being shifted bathochromically, the shorter wavelength peak being shifted hypsochromically, on quaternization. Both these shifts were expected^{7c} for the following reasons.

As indicated for the quaternized merocyanines VII, the effect of quaternization is to impart a high degree of energetic asymmetry to the system IXa \leftrightarrow IXc. As in the case of VII compared with the parent VI so also in the case of IX compared with VIII a shorter wavelength absorption of the short wavelength peak should be given.

In comparing the resonance systems VIIIa \leftrightarrow VIIIb with IXa \leftrightarrow IXb the only structural difference is in the central ring, the group attached to the central carbon atom of the chain. The most significant structure in each case in which this chain carbon atom is charged is VIIIc and IXd respectively. In the case of VIIIc this structure is stabilized by the electron shifts shown by the curved arrows. Such shifts will, therefore, give a hypsochromic shift.⁷ On the other hand the related shifts in IXd will make this structure less stable and thus function bathochromically.⁷ The long wavelength peak of IX would, therefore, be expected to be at longer wavelength than that of VIII.

The Influence of Bridging on the Colour of Polymethin and Aza-methin Dyes

By G. E. FICKEN and J. D. KENDALL*

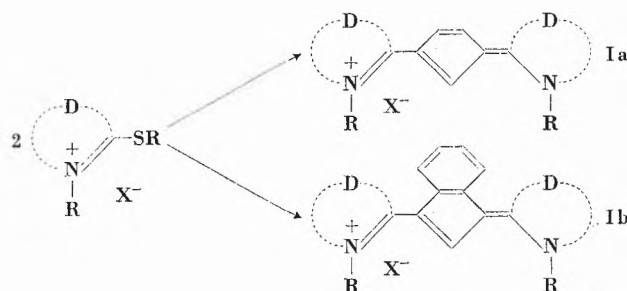
Renwick Laboratory, Ilford Limited

For many years now it has been known that the introduction of a substituent in the polymethin chain of a cyanine dye can markedly affect the photographic properties of the dye. Because of this a considerable amount of work has been carried out in the laboratories of the manufacturers of photographic materials on the preparation of dyes with chain substituents. In the *Ilford* laboratories in particular, we have been engaged for a number of years on a systematic study of the effects of bridging polymethin chains. Although many of the systems with which we shall deal have been the subject of Patent Specifications, very little has been published in scientific journals.

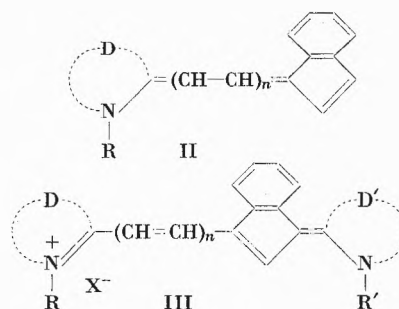
Methods of Synthesis

Dealing firstly with the synthesis of tri- and pentamethincyanines bridged by a chain of carbon atoms, examples are known in which this bridging chain is either saturated or unsaturated. The most readily prepared dyes are those with a two- or three-carbon bridge, which may be across the α α' atoms in a trimethincyanine, or across the $\alpha\gamma$, $\beta\beta'$, or $\alpha\beta'$ atoms in a pentamethincyanine.

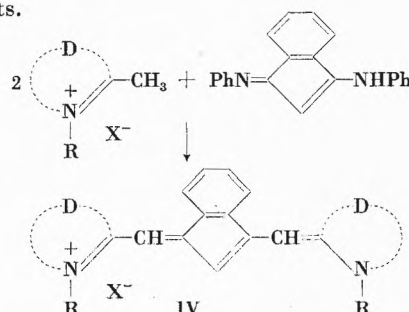
The original method for the preparation of trimethincyanines possessing an unsaturated hydrocarbon bridge consisted in heating cyclopentadiene or indene with the quaternary salt of a 2-alkylthio heterocyclic base.¹ Reaction occurs in the 1,3-positions of the



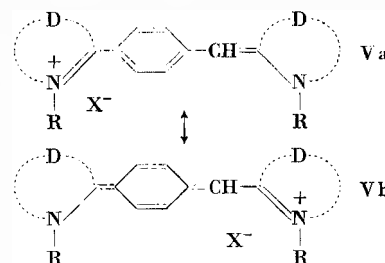
hydrocarbon to give symmetrical dyes (I). Reaction of one mole of the quaternary salt with one mole of the hydrocarbon gave intermediates of type II ($n = 0$), whilst use of acetanilidovinyl intermediates gave compounds of type II ($n = 1$).² By reaction of these intermediates with the quaternary salts of different alkylthio-bases, unsymmetrical trimethincyanines and penta-



methincyanines could be obtained.³ The latter possessed an $\alpha\gamma$ bridge, but the dyes with a $\beta\beta'$ bridge (IV) could be obtained by the method shown. Here also, unsymmetrical dyes could be obtained by reacting indandione dianil in two stages with two different quaternary salts.



Dyes V in which the pentamethin chain is bridged at the $\alpha\beta'$ carbon atom have been prepared by both BROOKER of *Eastman Kodak*⁴ and KIPRIANOV in Russia⁵ by dehydro-halogenation of the bis-quaternary salt obtained by quaternisation of the condensation product of homoterephthalic acid and *o*-aminothiophenol.



Trimethin and pentamethin cyanines bridged by a saturated chain of carbon atoms can be synthesized by a number of different methods. Dyes in which the bridge forms a 5- or 6-membered ring are again easiest to prepare. The earliest method described is that of the *I.G.*

* J. D. Kendall. Present address: Minnesota Mining and Manufacturing Company Ltd., 3M House, Wigmore Street, London, W. 1.

¹ KENDALL, Brit. Pat. 431,187 / 1933.

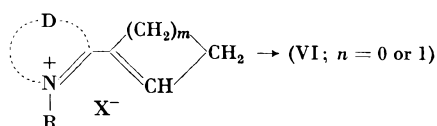
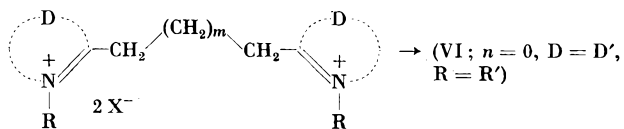
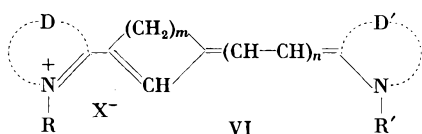
² KENDALL, Brit. Pat. 526,892 / 1939.

³ KENDALL, Brit. Pat. 526,893 / 1939.

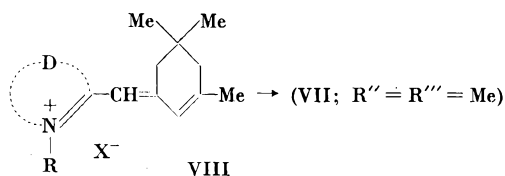
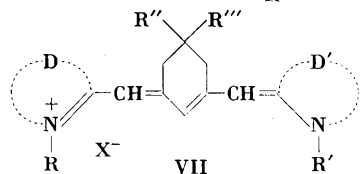
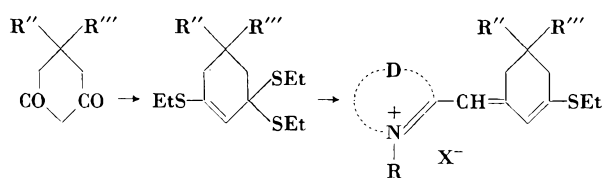
⁴ BROOKER and SPRAGUE, U.S. Pat. 2,356,445 / 1942.

⁵ KIPRIANOV, USCHENKO, and GERSCHUN, *J. Gen. Chem. Russia* 14 (1944) 865.

Farbenindustrie,⁶ who condensed an appropriate aliphatic dicarboxylic acid, e.g. glutaric or adipic acid, with two molecules of an *o*-aminophenol or thiophenol to give a bis-heterocyclic alkane which was quaternised and condensed with ethyl *o*-formate in the presence of a base. This method gave symmetrical dyes (VI; $n=0$) and was applicable only to bridged benzothiazole or benzoxazole cyanines. Gevaert extended the method to other heterocycles.⁷ An alternative method devised in our Laboratories which was applicable to the synthesis of symmetrical and unsymmetrical dyes was to condense *o*-aminophenol or -thiophenol with Δ^1 -cyclopentenyl- or cyclohexenyl-carboxylic acid. The resultant 2-cyclopentenyl or cyclohexenyl base was quaternised and reacted with a quaternary salt of the same or different heterocyclic base containing a 2-alkylthio- or alkylthio vinyl group to give $\alpha\gamma$ bridged tri- or pentamethincyanines.⁸

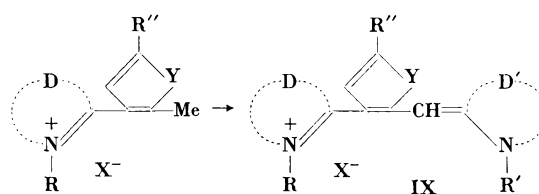


Pentamethincyanines (VII) bridged by a saturated chain in the $\beta\beta'$ position have also been synthesized in our Laboratory via cyclohexane-1:3-diones and their reaction products with mercaptan. Intermediates con-

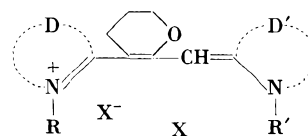


taining one heterocyclic ring are also readily preparable, and from these unsymmetrical dyes can be obtained.⁹ Recently BROOKER and HESELTINE in the *Kodak Laboratories* have been able to obtain similar dyes and also those with longer chains from related intermediates (VIII) containing a terminally reactive methyl group.¹⁰

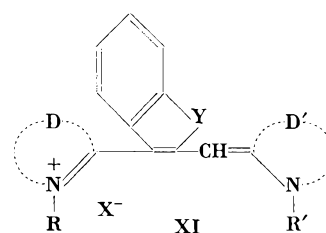
In addition to bridging by hydrocarbon chains it is also possible to bridge by chains containing either an oxygen, sulphur or nitrogen atom. In these cases it has proved easiest to bridge the $\alpha\beta$ and $\beta\gamma$ carbons of the polymethine chain. Thus, reaction of 2-methyl-3-furoic acid with *o*-aminothiophenol gave an intermediate, the quaternary salt of which possessed a reactive methyl group, enabling dyes IX ($Y=O$, $R''=H$) to be prepared. Similarly obtained were dyes IX ($Y=S$,



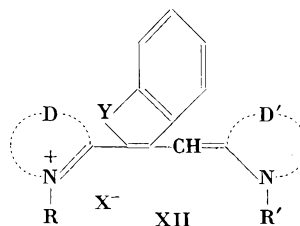
$R''=Me$) and dyes X containing a dihydropyran bridge.



In all of these dyes the hetero-atom is linked to the β -atom of the chain, as it is also in dyes XI ($Y=S$). The corresponding dyes in which $Y=O$ could not



be prepared owing to the unavailability of the required benzofuran-3-carboxylic acid. Use of the appropriately substituted coumarilic acid, however, gave the dyes XII ($Y=O$) where the oxygen is linked α .



⁶ I. G. Farbenindustrie AG, Brit. Pat. 483,045 / 1936.

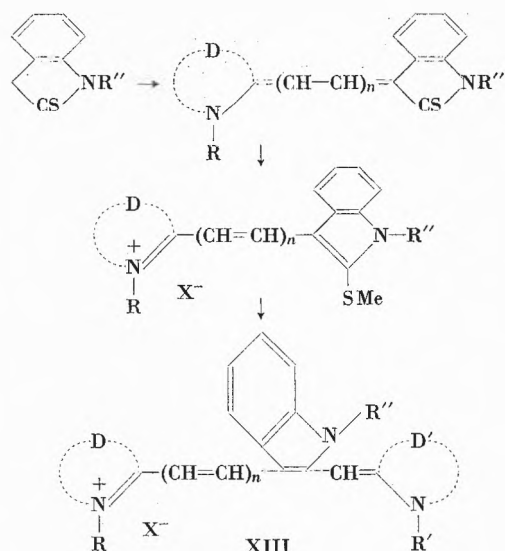
⁷ Gevaert Photo-Producten N. V., Brit. Pat. 511,940 / 1937.

⁸ KENDALL, SUGGATE, and WOOD, Brit. Pat. 546, 565-6 / 1941.

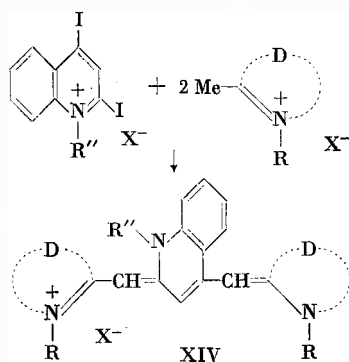
⁹ KENDALL and DOYLE, Brit. Pat. 595,783-5; 604,217 / 1945.

¹⁰ BROOKER and HESELTINE, U.S. Pat. 2,756,227 / 1953.

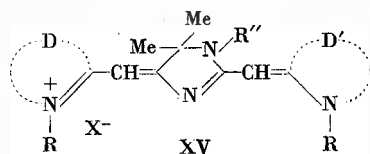
Pentamethincyanines (XIII; $n = 1$) in which the conjugated chain passes through an indole ring have been prepared as shown. The corresponding trimethincyanines (XIII; $n = 0$) could not be obtained.



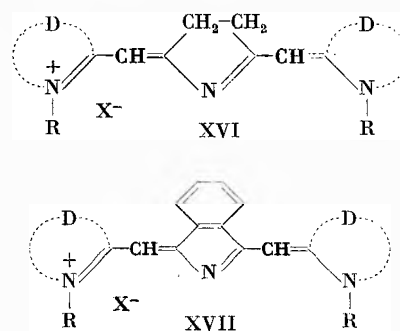
BROOKER¹¹ has described pentamethincyanines (XIV) bridged across the $\beta\beta'$ carbon atoms by a nitrogen-containing chain, which were obtained by making use of the two reactive groups in either 2,4-diiodo or 2,4-dimethyl-quinoline quaternary salts, e.g.



We have also synthesised a few bridged aza-poly-methincyanines, such as those of structure XV.¹²



More recently we have prepared γ -azapentamethincyanines in which the $\beta\beta'$ carbon atoms are bridged by a hydrocarbon chain. Thus, reaction of 2,5-diimino-pyrrolidine with quaternary salts of methyl heterocyclic bases gave dyes XVI; dyes XVII were obtained similarly from 1,3-diiminoisindoline, and unsymmetrical dyes could also be prepared.



Light Absorption

Bridging of the polymethin chain of a cyanine dye could affect the light absorption in two distinct ways:

a) There will in every case be an electronic effect due to the bridge, which can in some cases be considered simply as two substituents on the chain.

b) In addition to the above effect, there may sometimes be a steric effect, which can show itself in two ways. Firstly, the dye molecule may remain planar, but will be forced to adopt some configuration which is not normally associated with a cyanine dye. Secondly if steric hindrance is severe, the molecule may be forced to adopt some non-planar form. In the latter case, there will result not only a shift of the wavelength of maximum absorption, but also a drop in the extinction coefficient.

Using the above considerations as a basis, the light absorption of bridged cyanines can be discussed. Although the discussion below has particular reference to N,N' -dimethylbenzothiazole dyes, similar conclusions can be drawn from dyes possessing other heterocyclic rings.

Hydrocarbon chains. BROOKER¹³ has shown that the dye VI ($m = 2$, $n = 0$, $D = D' =$ benzothiazole) forms a "compact" molecule with little or no steric hindrance. The same appears to be true of the dyes possessing a 3-carbon bridge, a phenylene bridge and a vinylene bridge (the latter however forms a rather "loose" molecule). This is true of most other heterocycles, with the exception of some of the quinoline dyes, where there is appreciable steric hindrance to planarity.

Dealing with the saturated chains first, it might be expected in view of the absence of steric hindrance that these dyes would resemble dyes possessing two small alkyl substituents on the $\alpha\alpha'$ atoms. This is shown in Table 1 to be accurately true for dyes possessing a 3-carbon bridge, the bathochromic shift (compared to the unsubstituted dye XVIII [$R'' = H$]) being almost exactly that caused by two methyl substituents. The 2-carbon bridged dye, however, shows an additional small bathochromic shift, presumably associated with a slight strain in the unsaturated five-membered ring.

¹¹ BROOKER and SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 59 (1937) 67.

¹² DUFFIN and KENDALL, *Ind. Chim. Belge* 20 (1955) Special No. 599.

¹³ BROOKER, WHITE, HESELTINE, KEYES, DENT, and VAN LARE, *J. Photogr. Sci.* 1 (1953) 173.

Table 1^a: Trimethincyanines with saturated hydrocarbon bridges

Dye	D = } D' = } BT ^b	} BO	BT BO	BT 2-Q
Unsubstituted (XVIII; R'' = H)	5580 (5.09)	4840 (4.97)	5200 ^c	5780 ^c
Methyl-substituted (XVIII; R'' = Me) . .	5720 (4.88)			
2-Carbon-bridge (VI; m = 2, n = 0)	5900 (5.21)	5380 (4.99)	5670 (5.06)	
3-Carbon-bridge (VI; m = 3, n = 0)	5730 (5.11)	5050 ^d	5400 (4.98)	6280 (4.83)

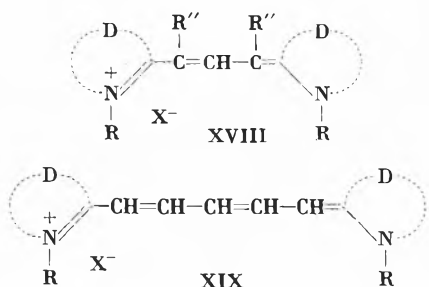
^a This and the following Tables give λ_{max} (Å) and $\log \epsilon_{max}$ for the dyes in ethanolic solution.

^b The following abbreviations are used in the tables:

BT = 2-benzothiazole BO = 2-benzoxazole
MeT = 4-Methyl-2-thiazole PhT = 4-phenyl-2-thiazole
NT = β -naphthothiazole-2 Q = Quinoline

^c N,N'-Diethyl dyes (BROOKER, SPRAGUE, and CRESSMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 67 (1945) 1889.

^d N,N'-Diethyl dye (I.G. Farbenindustrie AG, Brit. Pat. 483, 045/1935).



In the pentamethincyanines two cases arise, depending on whether the bridge is $\alpha\gamma$ or $\beta\beta'$. A dye of the former type can be considered as a vinylogue of a bridged trimethincyanine, and likewise absorbs bathochromically compared to the unsubstituted dye (XIX) (see Table 2). On the other hand, the isomeric $\beta\beta'$ -bridged dye shows a smaller hypsochromic shift. These results are in agreement with the rules linking light absorption with the nature and position of the substituents, which have been deduced from the electronic theory.¹⁴ The dye XVI (D = benzothiazole, R = Me) showed the large hypsochromic shift characteristic of a γ -azapentamethincyanine, absorbing at 5550 Å ($\log \epsilon$ 4.57).

According to DEWAR,¹⁴ a + E substituent (e.g. Ph) at any position of the polymethin-chain causes a bathochromic shift in the absorption maximum. On a simple view therefore a phenylene bridge might be considered to be equivalent to two phenyl substituents and hence to lead to a large bathochromic shift. That this is in fact not the case is shown in Table 3 for a series of symmetrical dyes possessing both phenylene (Ib) and vinylene (Ia) bridges. In every case but one, there is a hypsochromic shift compared with the unbridged cyanine, the shift being particularly pronounced with the vinylene-bridged dyes. The exception is the phenylene-bridged 2-quinoline dye; this dye is exceptional in this series in that it shows quite large steric hindrance to planarity. It is of interest that the large bathochromic

Table 2: Trimethylene-bridged benzothiazole pentamethincyanines

Unbridged dye (XIX)	6525 (5.30)
$\alpha\gamma$ -bridged dye (VI, m = 3, n = 1) . .	6680 (5.12)
$\beta\beta'$ -bridged dye (VII, R'' = R''' = H)	6480 (5.05)

shift observed on proceeding from dye Ia to its dihydro derivative VI (m = 2, n = 0) is paralleled in other fields e.g. the change porphyrin \rightarrow chlorin is known to produce a large bathochromic shift.*

When we examine the phenylene-bridged pentamethincyanines, we once again encounter a difference between the $\alpha\gamma$ and $\beta\beta'$ bridges. The $\alpha\gamma$ bridged dye (III; n = 1) again shows a hypsochromic shift due to the bridge, whereas the isomeric dye (IV) shows a very large bathochromic shift, sufficient to bring the absorption up into the heptamethincyanine region (Table 4).

Table 3: Trimethincyanines with unsaturated hydrocarbon bridges

Dye	BT	MeT	PhT	NT	2-Q	4-Q
Unbridged (XVIII, R'' = H)	5580 (5.09)	5550 (4.91)	5620 (4.72)	5980 (5.12)	6050 (5.24)	7070 (5.35)
Vinylene-bridged (Ia)	4700 (4.87)	4475 (4.71)	4580 (4.77)	4900 (4.83)	5350 (4.87)	6100 (4.94)
Phenylene-bridged (Ib)	5180 (4.94)	4950 (4.77)	5040 (4.79)	5460 (4.88)	6230 (4.82)	6875 (4.90)

¹⁴ DEWAR, *Chem. Soc. Special Publication No. 4* (1956) 64.

* This phenomenon has been discussed in terms of the quantum theory at this Symposium by Professor PULLMAN.

It is of interest that Professor KIPRIANOV had predicted quantum-mechanically that these two dyes would show the hypsochromic and bathochromic shifts respectively which we have observed.¹⁵ Introduction of an aza link

Table 4: Phenylene-bridged benzothiazole pentamethincyanines

Unbridged dye (XIX)	6525 (5.30)
$\alpha\gamma$ -bridged dye (III, $n = 1$)	6150 (5.04)
$\beta\beta'$ -bridged dye (IV)	7550 (4.91)

in the γ -position of the $\beta\beta'$ -bridged dye produces the expected large hypsochromic shift, the resulting dye XVII absorbing at 6250 Å ($\log \epsilon$ 4.86).

The dyes V described by BROOKER and by KIPRIANOV can be considered as another type of vinylene-bridged pentamethincyanine ($\alpha\beta'$ linked). There is here a profound hypsochromic shift, dye V (D = benzothiazole, R = Et) absorbing at 5300 Å.⁵ BROOKER⁴ has ascribed this to the highly unsymmetrical nature of the dye cation, the resonance hybrid strongly favouring the form Va, which possesses an intact benzene ring, rather than the p -quinonoid form Vb.

Heterocyclic bridges. Table 5 gives the light absorption data for a number of trimethincyanines in which the $\alpha\beta$ atoms are fused to a heterocyclic ring. Apart from the two dyes in the last row, of type XII, all of the dyes possess an oxygen or sulphur atom attached to the β -carbon atom. Of these, models show that there is only slight steric hindrance in the dyes with furan (IX; Y = O) and dihydropyran (X) bridges, and the extinction coefficients for these dyes are consequently fairly high. In the case of the thiophen (IX, Y = S) and thionaphthen (XI, Y = S) dyes, however, steric hindrance is very much greater, the extinction coefficients being consequently very low. The benzofuran dyes (XII, Y = O) show a similar degree of crowding, and again the extinction coefficients are very low. Models indicate that dyes XII (Y = S) would show a very much greater degree of steric hindrance to planarity. It is perhaps not

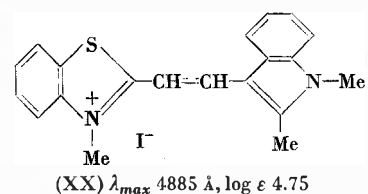
surprising therefore that attempts to prepare these dyes have so far proved unsuccessful; although the transient formation of blue colours was observed, the dyes decomposed too rapidly to allow of their isolation.

We ascribe to the same cause, viz. very great steric hindrance, our inability to prepare trimethincyanines with an indole bridge (XIII, $n = 0$). The pentamethincyanines XIII ($n = 1$) possess absorption spectra characterised by two bands; the shorter-wavelength band is sharp and of high intensity, whilst the longer-wavelength band is very broad and flat and of low intensity (two examples are given in Table 6). We assign the long-wavelength band to the pentamethincyanine system, the low intensity being due to steric hindrance, which is still very considerable in these dyes. Owing to the presence of the additional basic nitrogen atom however, another resonating system is possible, viz. a 3-indole-dimethincyanine (cf. XX), and we consider that the lower-wavelength band is due to this.

Table 6: Heterocyclic-bridged pentamethincyanines

Dye	D = } D' = } BT	2-Q	BO BT
XIII, $n = 1$ R'' = Et	4590, 5940 (4.45, 4.24)		4610, 5850 (4.46, 3.96)
XIV	4514, 5475 ^a (4.70, 4.61)	4800, 6150 ^a (4.77, 4.66)	
XV	3860, 4680 (4.52, 4.79)	4180, 5000, 5250 (4.65, 4.71, 4.96)	

^a BROOKER *et. al.*, Ref. 11.



Also characterised by a two-banded spectrum are the dyes XIV obtained by BROOKER with a quinoline

Table 5: Heterocyclic-bridged trimethincyanines

Dye	D = } D' = } BT	BT BO	BT NT	BT 2-Q
Unbridged (XVIII, R'' = H)	5580 (5.09)	5200 ^a	5765 ^a	5780 ^a
Furan (IX, Y = O, R'' = H)	5430 (4.68)			
(IX, Y = O, R'' = Ph)	5630 (4.57)	5390 (4.45)	5820 (4.48)	6200 (4.37)
Dihydropyran (X)	5230 (4.85)			
Thiophen (IX, Y = S, R'' = Me)	5625 (4.25)	5380 (4.22)		
Thionaphthen (XI, Y = S)	5440 (4.21)	5320 (4.23)		
Benzofuran (XII, Y = O)	5900 (4.19)			6220 (4.14)

¹⁵ KIPRIANOV, Personal communication.

^a See footnote *c* to Table 1.

bridge. Formally bridged pentamethincyanines, the light absorption is complicated by the fact that there is appreciable steric hindrance (with the heterocyclic ring at position 4) and that the central quinoline ring can also share the positive charge. The longer-wavelength band is considerably hypsochromic compared with the unsubstituted pentamethincyanine.

The iminazolenine dyes (XV) also show two bands (3 in the case of the 2-quinoline dye) of moderate intensity,

the longer-wavelength band being very hypsochromic compared with that of a pentamethincyanine. Much of this shift can be associated with the γ -aza link. Once again the iminazolenine ring can carry the positive charge, and models indicate that in these dyes there is little or no steric hindrance.

We thank Mr. R. M. HAWKINS for the preparation of some of the dyes, and Mr. L. R. BROOKER for the light absorption measurements.

Structure et propriétés chimiques de la «base méthylène» dérivée du 2-méthyl benzothiazole

Par H. LARIVE et R. DENNILAULER

Laboratoires de Recherches de Chimie Organique, Kodak-Pathé, Vincennes
(Communication n° 2096 V des Laboratoires de Recherches Kodak)

Résumé

Suivant les conditions opératoires, les sels quaternaires du 2-alkoyle benzothiazole sont susceptibles de conduire à des aminothiophénols acétylés par ouverture hydrolytique du cycle ou à des bases 2-alkoylidène par perte de l'ion et d'un proton fixé sur le carbone alpha contigu à l'atome d'azote. Ces bases sont d'ailleurs accessibles par cyclisation directe à partir d'aminothiophénols substitués.

La configuration moléculaire attribuée jusqu'ici à la base méthylène pour expliquer l'anomalie de sa masse moléculaire, est vraisemblablement erronée. Par des moyens physiques et chimiques, il a été établi qu'elle ne pouvait pas correspondre à celle du dimère cyclo-butanique communément admise. Une configuration dissymétrique permet de rendre compte des propriétés chimiques observées : addition sur la double liaison, réactivité de l'hydrogène méthinique, ouverture du cycle benzothiazoline. Elle permet également d'interpréter les réactions de formation de colorants notamment ceux qui appartiennent aux cyanines triméthiques et mérocyanines substituées en méso qui, jusqu'à maintenant, n'avaient pas été expliquées.

Summary

Depending on the procedures used, the quaternary salts of 2-alkyl benzothiazole are likely to lead to acetylated amino thiophenols by hydrolytic opening of the ring, or to 2-alkylidene bases by loss of the ion and a proton attached to the alpha carbon adjacent to the nitrogen atom. Besides, these bases can be obtained by direct ring-closure, starting from substituted amino thiophenols.

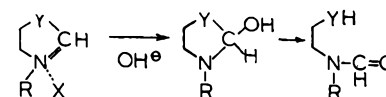
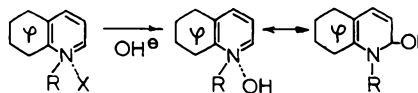
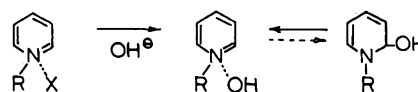
The molecular structure attributed up to now to the methylene base for explaining the anomaly of its molecular weight is probably erroneous. By physical and chemical methods, it was established that it could not correspond to that, currently admitted, of the cyclobutane dimer. A dissymmetrical structure enables to account for the observed chemical properties : addition on the double link, reactivity of methinic hydrogen, opening of the benzothiazoline ring. It enables also to interpret the reactions of dye formation, notably of those belonging to the mesosubstituted merocyanines and trimethyl cyanines, which had not been explained up to now.

Introduction

Depuis les travaux de HANTZSCH datant de la fin du siècle dernier, de nombreux auteurs se sont efforcés de résoudre le problème de l'équilibre entre une base hydroxyle d'un hétérocycle ammonium quaternaire et sa forme carbinol ou pseudo-base correspondante.

Il semble assez bien établi maintenant qu'il s'agit là d'une question d'espèce qui dépende avant tout de la nature de l'hétérocycle considéré.

Lorsqu'on a affaire à un noyau pyridine, l'équilibre serait nettement en faveur de la forme hydroxyle de pyridinium; lorsqu'on passe au quinoléinium, cet équilibre aurait tendance à se déplacer du côté du carbinol; enfin dans le cas des thiazoliniums ou benzothiazoliniums, l'équilibre se situerait uniquement en faveur de la pseudo-base cyclique ou acyclique :

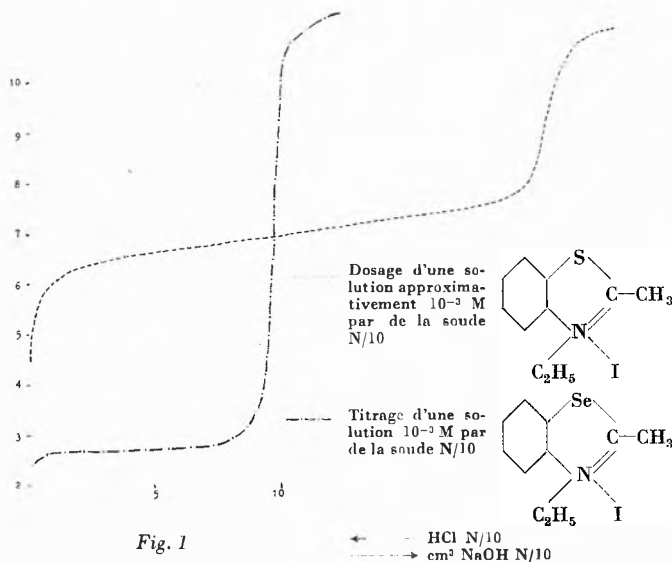


Le caractère d'aromaticité du noyau, la stabilisation due à la résonance, la tension du cycle ainsi que la fragilité de la liaison C-S ou C-O interviennent à des degrés divers sans qu'une hiérarchie dans l'ordre de ces différents facteurs puisse être dès maintenant dégagée de façon précise.

Dans la série du benzothiazole, MILLS¹ montra le premier que lorsque un sel quaternaire est traité par une solution aqueuse alcaline, il s'ensuit une ouverture du cycle benzothiazolique et formation d'un acylalcoyl-aminothiophénol. Puis CLARK² établit que l'action d'un alcali sur un sel quaternaire possédant un méthyle en 2 pouvait conduire en plus de la forme ouverte prévue à une anhydro-base ou base méthylène déjà décrite par KÖNIG et MEIER³.

Ce que l'on peut dire brièvement à ce sujet dans l'état actuel des connaissances, c'est que ces sels quaternaires dissous dans l'eau sont déjà partiellement hydrolysés puisque le pH est acide, le degré d'hydrolyse dépendant des substituants qu'ils comportent. Qu'il y ait ou non un carbinol intermédiaire entre le thiophénol, résultat ultime de la scission du cycle et le sel quaternaire de départ, on constate l'existence d'un équilibre entre les deux formes acyclique et cyclique, fonction uniquement du pH du milieu.

Les courbes de titration suivantes qui ont été tracées ne laissent planer aucun doute à ce sujet (fig. 1).



Une molécule de soude intervient pour ouvrir le cycle, et la deuxième est utilisée pour neutraliser le thiophénol formé. L'action d'un acide permet de refaire le chemin inverse, c'est-à-dire de cycliser le sel de sodium du thiophénol; les deux courbes sont très exactement superposables.

Lorsque la base méthylène est suffisamment insoluble elle précipite. C'est le cas pour celle du benzosélenazole

¹ W. MILLS, *J. Chem. Soc.* 1923, 2353.
² L. CLARK, *J. Chem. Soc.* 1928, 2313.
³ W. KÖNIG et W. MEIER, *J. prakt. Chem.* 109 (1925) 2, 324.

en présence de soude N/10 alors qu'avec de la soude 10 fois plus diluée, la courbe de titration est normale.

Quel est le mécanisme mis en jeu au cours de ces réactions ?

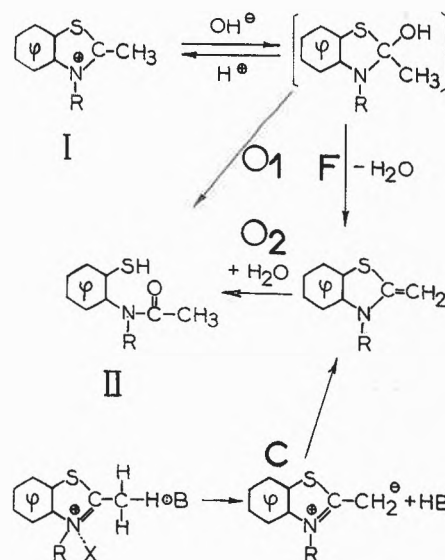


Fig. 2

D'après le schéma ci-dessus, il se formerait intermédiairement de la base carbinol qui, suivant les concentrations, évoluerait spontanément soit par O soit par F.

Tout au moins en ce qui concerne le benzothiazole, certains auteurs ont pensé mettre en évidence ce carbinol intermédiaire qui posséderait un spectre U.V. identique au sel quaternaire; seul le coefficient d'extinction moléculaire serait inférieur (HERZ et WEST)⁴.

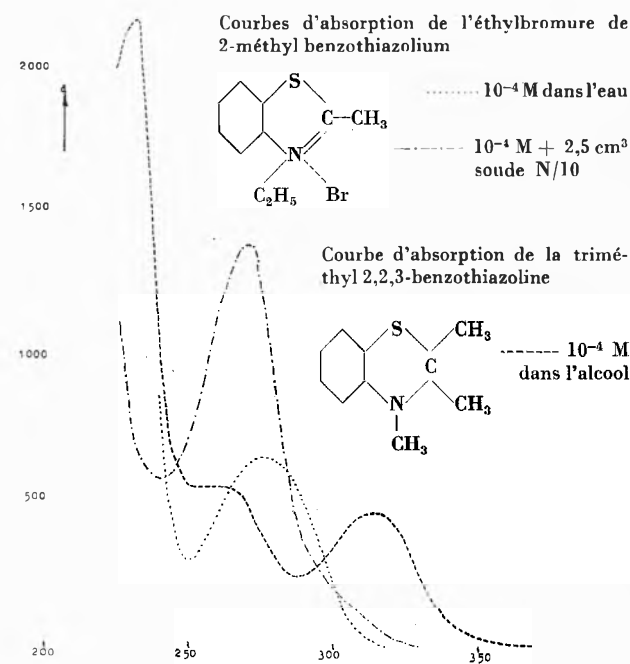


Fig. 3

⁴ A. HERZ et W. WEST, Laboratoires Kodak, travaux non publiés.

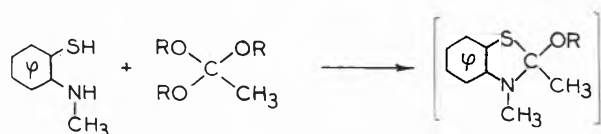
Cependant, pour le 2-méthyl benzothiazole, des arguments sérieux s'opposent à ces vues :

a) Il apparaît surprenant a priori qu'un cation organique où intervient une double liaison possédât le même spectre qu'une molécule organique semblable, uniquement pourvue de liaisons covalentes.

Il a été établi pour le benzimidazole par exemple que la base hydroxyle avait un spectre différent de celui de la base carbinol⁵. Mais il est évident que semblable démonstration ne peut être faite pour le benzothiazole puisque la base hydroxyle n'est pas accessible.

b) Le spectre de cette base carbinol devrait vraisemblablement avoir une parenté avec celui du noyau benzothiazoline trisubstitué, qui lui est semblable comme configuration moléculaire ; or on remarque qu'à toutes les gammes de pH, l'absorption immédiate mesurée à 320 m μ est stable et correspond à celle du sel quaternaire restant et du thiol formé (fig. 3).

c) Il n'est pas invraisemblable de supposer que cette structure pourrait être stabilisée par remplacement du -OH par un groupe alcoxy. La N-méthyl 2-méthoxy 2-méthyl-benzothiazoline apparaît devoir être facilement accessible par action de l'*ortho*-acétate de méthyle sur le N-méthyl *ortho*-aminothiophénol. Apparemment il n'en est rien ; cette réaction conduit directement à la base méthylène, et si cette structure n'est pas isolable, on peut en déduire a fortiori que celle dont elle découle ne l'est pas non plus.

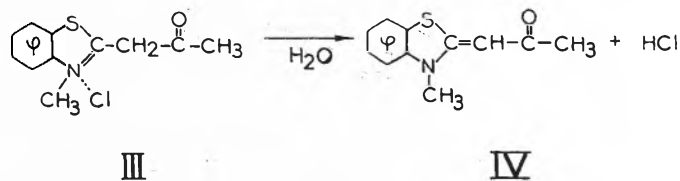


Jusqu'à preuve du contraire, nous considérons la forme carbinol du 2-méthyl benzothiazole comme étant beaucoup trop instable ou d'une durée de vie beaucoup trop courte pour être isolée si elle existe. Elle se réarrange instantanément soit en thiophénol soit en base méthylène suivant les conditions opératoires.

Il existe une deuxième hypothèse non moins vraisemblable : l'anhydro-base pourrait être formée directement à partir du sel quaternaire par perte d'un proton. On connaît en effet des réactions où des hydrogènes acides sont arrachés par des bases pour former un carbanion tel que C (fig. 2). De telles réactions sont facilitées par la force de l'agent alcalin et par la grande acidité du proton⁶.

Elles peuvent même être spontanées dans le cas où l'H est rendu suffisamment acide par un groupement acétyle électro-négatif, assez puissant pour attirer le doublet. C'est ainsi que le méthylchlorure de 2-acétylméthyl N-méthyl benzothiazole s'hydrolyse en milieu aqueux ou hydro-alcoolique, en donnant l'acétylméthylène

lène N-méthyl benzothiazoline et une molécule d'acide chlorhydrique sans qu'il faille l'intervention d'un agent alcalin.



Enfin, une troisième éventualité découlant de cette dernière pourrait être envisagée. La forme acyclique ouverte proviendrait de l'action directe de l'eau sur la base méthylène, qui jouerait ainsi le seul rôle d'intermédiaire isolable dans la transformation du sel quaternaire. Nous avons montré en effet que O₂ s'opère facilement (fig. 2).

Or si cette transformation O₂ a été effectivement réalisée comme on le verra par la suite, sa vitesse apparemment plus lente que celle de l'ouverture directe du cycle en solution diluée devrait permettre de mettre facilement en évidence la base méthylène. Celle-ci possède en effet un maximum d'absorption à 320 m μ , région où ni le sel quaternaire ni le thiol n'absorbent sensiblement. Nous n'avons pu déceler une absorption appréciable à 320 m μ (fig. 4).

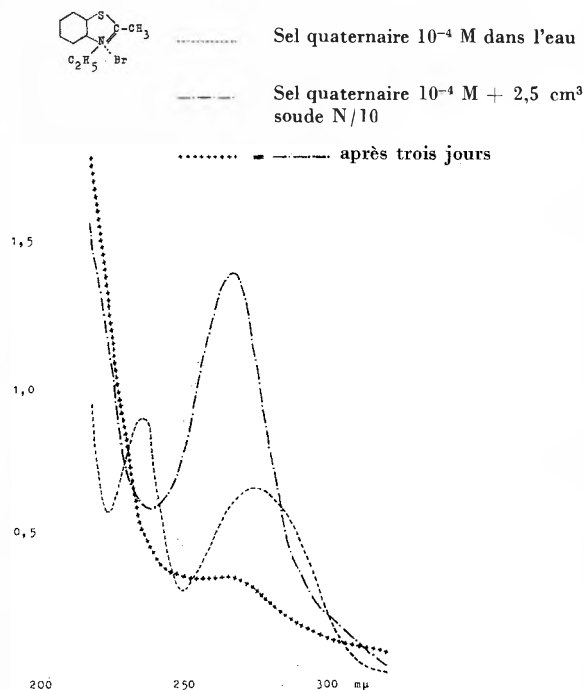


Fig. 4. Courbes d'absorption dans l'U. V.

A. Configuration moléculaire de la «base méthylène»

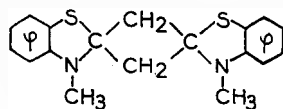
MUMM⁷ mesura la masse moléculaire de cette base méthylène dans différents solvants et pour tenir compte

⁷ O. MUMM, H. HINZ et J. DIEDERICHSEN, *Chem. Ber.* 72 (1939)2107.

⁵ K. HOFMANN, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds—Imidazoles and its Derivatives*, Interscience, New York 1953, p. 281.

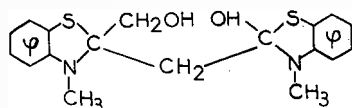
⁶ E. ALEXANDER, *Principles of Ionic Organic Reactions*, John Wiley, New-York 1950, p. 130.

qu'elle était le double de celle qu'il escomptait, proposa la formule cyclobutanique suivante :

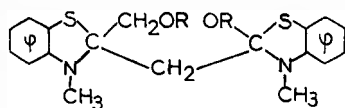


Celle-ci ne semble pas avoir été mise en doute depuis par les auteurs qui se sont occupés de ce sujet et notamment par l'école russe de KIPRIANOV⁸.

MUMM crut pouvoir être en mesure de prouver cette structure par l'obtention de produits d'oxydation en milieu aqueux et alcoolique auxquels il attribua les formules suivantes :

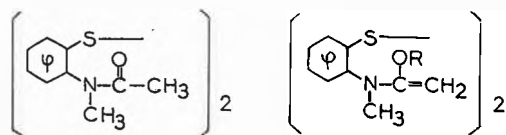


V



VI

Nous avons reproduit les expériences de MUMM. Les deux produits isolés dans ces conditions sont en réalité les deux disulfures suivants dont la synthèse a été faite par une toute autre voie ; leur véritable structure ne saurait être mise en doute :



VII

VIII

Par conséquent, il est très probable que le dimère cyclobutane n'existe pas, d'autant plus que le spectre infrarouge ne décèle aucune des bandes situées dans la région 940-1000 $m\mu$ caractéristique de cette structure (fig. 5).

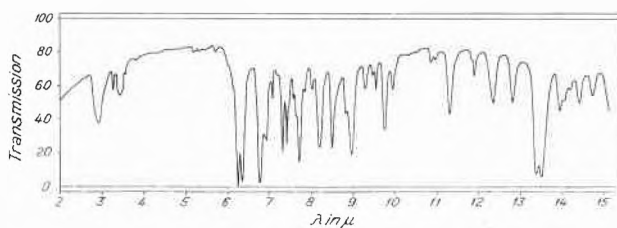


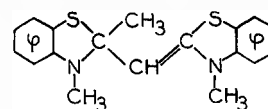
Fig. 5

⁸ A. KIPRIANOV et F. BABITCHEV, *J. Gen. Chem. URSS* 20 (1950) 145.

La formule dimère de MUMM parfaitement symétrique ne permet pas de prévoir l'addition d'isothiocyanate ou d'isocyanate de phényle ainsi que celle du sulfure de carbone qui apportent la preuve d'un H réactif dans la molécule.

Plus encore, elle ne permet aucunement de prévoir et d'expliquer un certain nombre de réactions et d'anomalies que nous préciserons par la suite. Nous n'avons pu non plus mettre en évidence un équilibre quelconque dimère-monomère dont la formule monomère serait réactive.

C'est pourquoi, en nous basant surtout sur des arguments chimiques, nous pensons qu'une structure de benzothiazoline disubstituée rend mieux compte des propriétés observées :



IX

mais il est bien évident que la véritable identité de cette structure ne sera définitivement démontrée qu'à partir du moment où on aura réuni suffisamment d'arguments physiques par l'étude de la maille cristalline aux rayons X et celle du spectre de résonance magnétique nucléaire par exemple. Déjà au point de vue spectre U. V. des différences notables apparaissent. Nous avons en effet comparé les spectres U. V. de la base méthylène, de la base éthylidène et de la 2,2,3-triméthyl benzothiazoline dissoutes dans le tétrachlorure de carbone. On pourrait s'attendre à ce que les spectres des deux premières pré-

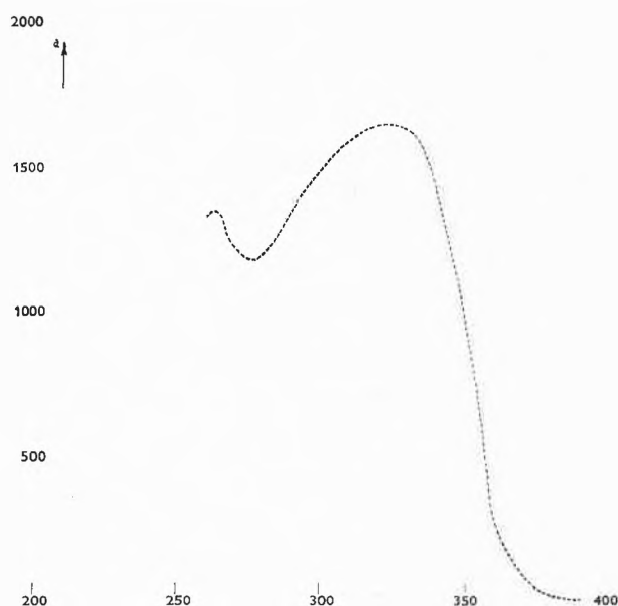


Fig. 6. Absorption de la «base méthylène» dans le tétrachlorure de carbone. $c = 10^{-4}$ M

sentent beaucoup d'analogie. Or ils sont très différents. Celui de la base éthylidène ne possède pas de bande d'absorption proprement dite, alors que celui correspondant à la base méthylène montre un maximum à 320 m μ et est assez similaire au spectre de la benzothiazoline (fig. 6).

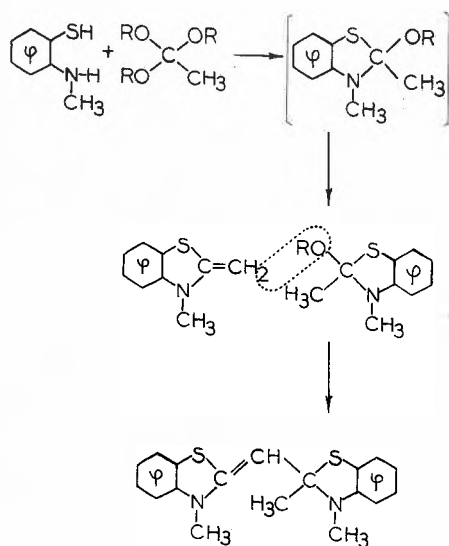
B. Préparation de la «base méthylène»

Les bases méthylènes dont nous nous sommes servis ont été préparées de façon autre que par la méthode proposée par Miss HAMER⁹. Lorsqu'on opère en effet en milieu aqueux par l'action d'un alcali sur un sel quaternaire, elles sont toujours plus ou moins souillées de thiols qui proviennent de l'ouverture du cycle.

En milieu alcoolique anhydre, à une température inférieure à 20°, la base méthylène de la N-méthyl benzothiazoline précipite avec un excellent rendement par action de triéthylamine sur le sel quaternaire dissous. Après recristallisation dans l'acétone, le point de fusion est de 181° contre 167° indiqué par MUMM.

La base méthylène pure est stable et se conserve parfaitement tout au moins à l'abri de l'humidité et de l'action de l'oxygène de l'air.

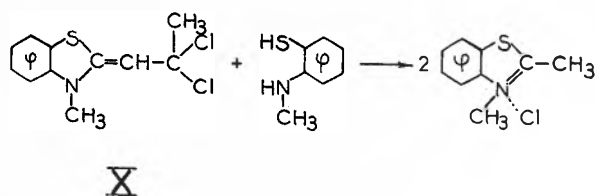
On l'obtient également très pure par action directe d'*ortho*-acétate d'éthyle sur le N-méthyl *ortho*-aminothiophénol¹⁰.



Nous avons essayé de la préparer par action du dérivé dichloré de l'acétylméthylène sur un aminothiophénol substitué mais nous n'avons obtenu que du sel quaternaire par suite de l'action ultérieure de l'acide chlorhydrique formé. Cette synthèse constitue en elle-même une preuve de la validité de la structure proposée, car on ne pourrait expliquer autrement la présence du groupe CH₃ :

⁹ F. HAMER, *J. Chem. Soc.* 1947, 944.

¹⁰ P. COLLET, Laboratoires Kodak-Pathé, travaux non publiés.

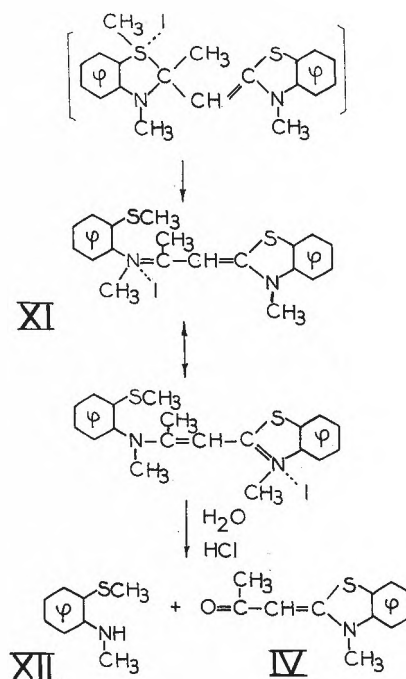


C. Propriétés de la «base méthylène»

Dans l'ensemble des réactions susceptibles d'être effectuées avec la base méthylène, on peut distinguer deux catégories suivant le site de l'attaque et son mode d'action. C'est ainsi que l'on observe des ruptures du cycle avec les halogénures d'alcoyle, l'eau, l'alcool, les groupes méthylène et méthyle réactifs, des réactions d'addition avec les acides et chlorures d'acides ainsi que d'autres additions de type quelque peu différent provoquées par le sulfure de carbone, l'isocyanate, thiocyanate, sulfobétaïnes etc...

a) Addition d'halogénure d'alcoyle

Le mérite appartient à KIPRIANOV et BABITCHEV⁸ d'avoir élucidé la structure du composé d'addition d'un halogénure d'alcoyle sur la base méthylène :

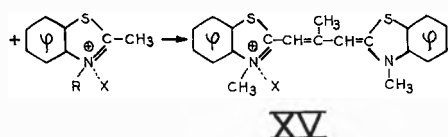
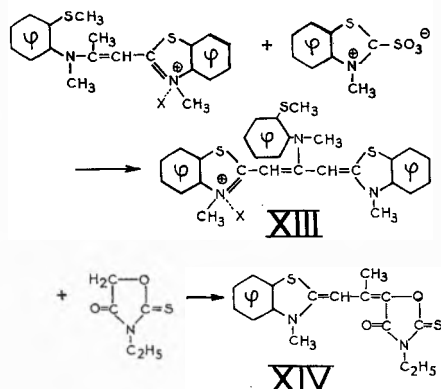


en prouvant qu'il se scinde par hydrolyse en deux fractions différentes, d'une part en N-méthylamino *ortho*-méthylthio-phénol et d'autre part en 2-acétylméthylène N-méthyl benzothiazoline.

La formule de la base méthylène que nous proposons présente déjà une dissymétrie qui permet de comprendre sans difficulté la filiation de l'un à l'autre produit.

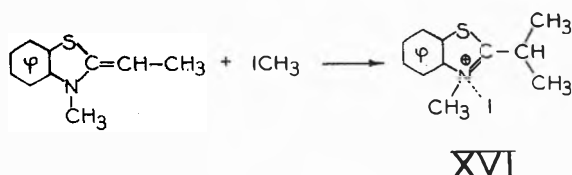
Cette ouverture s'opère vraisemblablement par l'intermédiaire d'un composé sulfonium non stable, qui se réarrange immédiatement en méthylmercaptan. La molécule qui prend naissance est énergétiquement plus stable du fait de la présence de double liaison conjuguée.

Cette molécule comporte deux groupes réactifs : le méthyle en méso et l'aminophénylmercaptan. Tous les deux sont susceptibles de donner, par condensation ou substitution, des colorants caractéristiques indiqués ci-après :



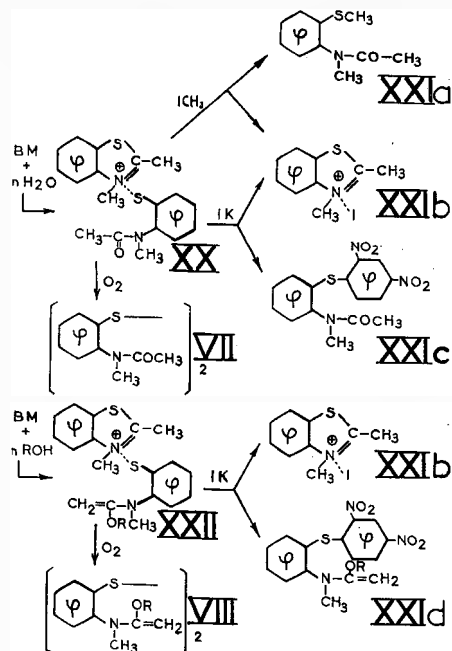
En ce qui concerne la première condensation du groupe CH_3 avec une sulfobétaïne qui conduit à une carbocyanine, il faut noter que la substitution par le groupement *ortho*-méthylamino méthylmercaptophényle produit un effet hypsochrome par rapport à la substitution alcoyle classique. Les colorants de ce type possèdent un spectre d'absorption largement étalé et sont fluorescents.

Comparativement la base éthylidène homologue supérieur de la base méthylène a un comportement normal vis-à-vis d'un iodure d'alcoyle. Il ne se produit pas d'ouverture de cycle, mais addition pure et simple et formation d'un sel quaternaire isopropyle.



b) Action de l'eau et des alcools

Dans ce chapitre de l'ouverture du cycle de la base méthylène par l'action de l'eau ou des alcools, rappelons que les deux structures V et VI proposées par MUMM sont en réalité les deux disulfures VII et VIII engendrés par l'oxydation des thiols correspondants.



Dans le cas de l'eau, il s'avère toutefois que ce thiol n'est pas le seul des composés susceptibles d'être obtenus et qu'on se trouve en présence d'un sel quaternaire particulier dont l'anion est justement l'*ortho*-méthylacétamido thiophénol et le cation le N-méthyl 2-méthylbenzo-thiazolium.

En effet, la base méthylène se dissout dans l'eau chaude en présence d'iodure de potassium.

De cette solution il précipite le sel quaternaire alors que dans le filtrat le thiol se laisse caractériser aisément

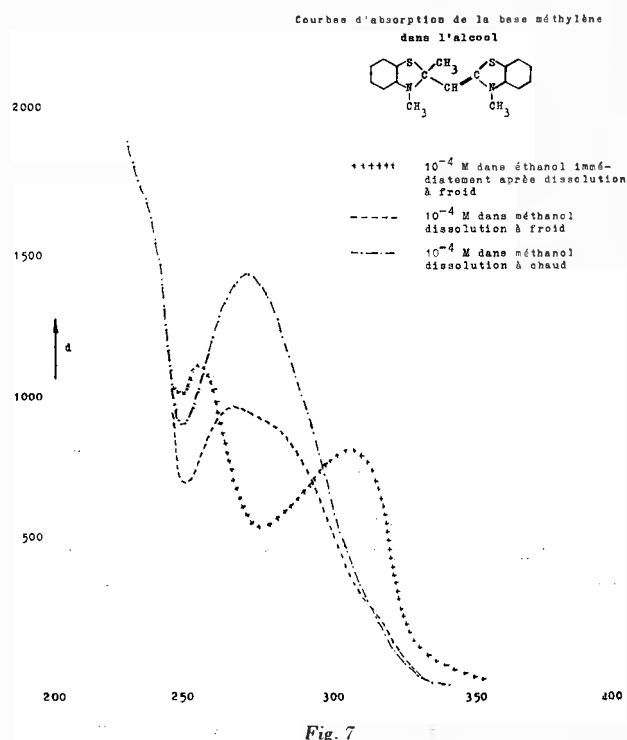


Fig. 7

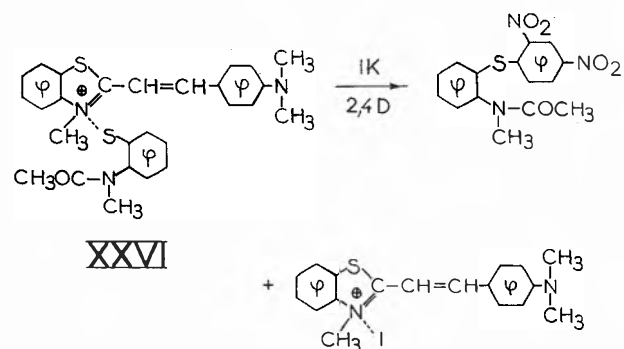
par le 2,4-dinitrochlorobenzène. ICH_3 fournit ce même sel quaternaire et le thioéther XX.

Dans le cas de l'alcool les deux ions ont été identifiés et caractérisés séparément de la même façon que pour l'eau. Cette réaction peut également être suivie commodément au moyen des spectres U. V.

L'absorption de la base méthylène dissoute dans le méthanol est intermédiaire entre celle du thiophénate et celle du sel quaternaire, caractérisant un état d'équilibre (fig. 7).

Du fait de leur structure de sel quaternaire, les dérivés XX et XXII réagissent sur les aldéhydes comme sur les *ortho*-esters pour donner des colorants.

Dans le cas du N,N-diméthylaminobenzaldéhyde, nous avons pu isoler le produit de condensation (XXVI).



Avec l'*ortho*-acétate d'éthyle, on isole directement la carbocyanine.

c) Action des groupes méthylènes et méthyles réactifs

De même que l'eau, l'hydrogène mobile d'un CH_2 réactif appartenant par exemple au noyau rhodanine ouvre l'un des deux cycles de la base méthylène.

La configuration moléculaire du produit obtenu correspond vraisemblablement à la formule XXIII. L'action d'un hydracide reforme le sel quaternaire et la rhodanine. Par chauffage à 150° , on obtient une mérocarbocyanine mésosubstituée et l'alcoylaminothiophénol.

Cette réaction d'ouverture du cycle permet d'avancer une explication de ce qui se passe dans la synthèse de la carbocyanine mésosubstituée à partir de sel quaternaire, par action d'une base organique. Cette réaction décrite par BROOKER¹² et qui s'opère avec des rendements convenables n'a jamais été bien explicitée jusqu'à maintenant¹³.

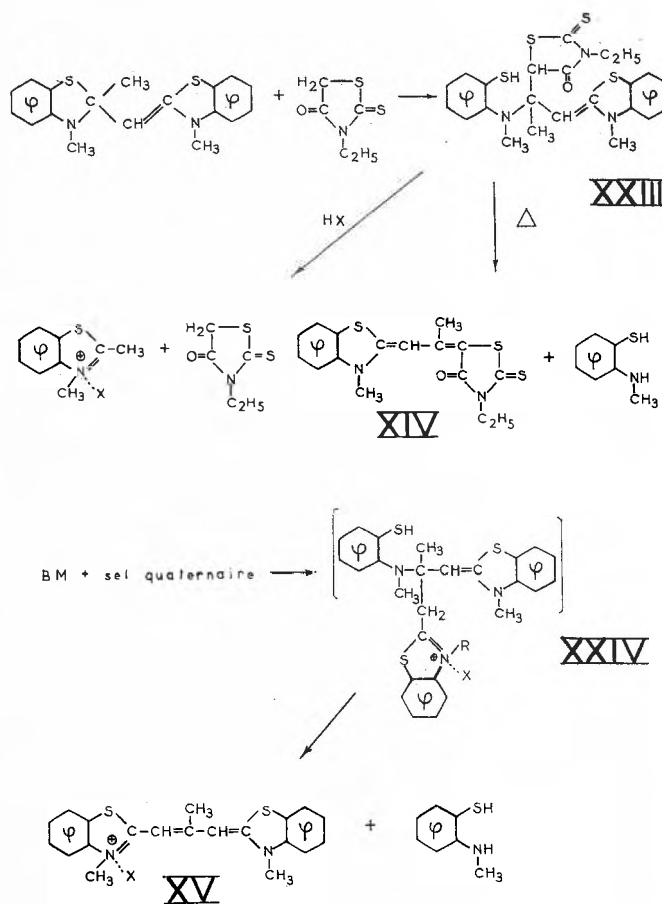
On notera que le colorant est obtenu avec le même rendement tout aussi bien en partant de base méthylène seule en présence d'halohydrate de triéthylamine, d'un sel d'ammonium, ou d'une autre molécule de sel quaternaire, qu'en partant du sel quaternaire seul¹⁴.

¹² L. BROOKER et F. WHITE, *J. Amer. Chem. Soc.* 57 (1935) 547.

¹³ KO TAKI et Y. HISHIKI, *Rep. Sci. Res. Inst. (Japan)* 33 (1957) 350.

¹⁴ H. LARIVE et R. DENNILAULER, XXXI^e Congrès International de la Chimie Industrielle, Liège 1958, II, 499.

Il est vraisemblable qu'il y a au départ ouverture du cycle, et fixation d'un proton sur le soufre de la base méthylène (XXIV). L'intermédiaire formé se réarrangerait ensuite en éliminant le fragment alcoylaminothiophénol. Pour interpréter cette réaction, on évite ainsi de faire appel à une double rupture simultanée d'un 3^e cycle pour expliquer le greffage des deux hétérocycles autour de ce carbone central porteur du groupe méthyle.



d) Action des chlorures d'acide

BABITCHEV¹¹ admet que parallèlement à ce qui se produit en faisant réagir un halogénure d'alcoyle sur la base méthylène, avec un chlorure d'acide il y a ouverture du cycle et fixation d'un reste acyle ou aroyle sur le soufre. En effet, l'hydrolyse à chaud en milieu acide du composé résultant de l'action du chlorure de benzoyle donne une molécule d'acétylméthylène (XVIIa) et une molécule de sel quaternaire de 2-phényl benzothiazole (XVII). Les résultats de BABITCHEV ne sont pas contestables; néanmoins la structure qu'il propose nous paraît erronée pour trois raisons:

- si la structure de ces composés d'addition était semblable à celle établie par KIPRIANOV dans le cas d'un halogénure d'alcoyle, c'est-à-dire s'il y avait effectivement ouverture et que le reste acyle ou aroyle

soit fixé sur le soufre, les spectres d'absorption dans l'U.V. devraient être comparables. Or on n'observe pas l'intense bande d'absorption à 385 m μ caractéristique de la structure de la forme ouverte (fig. 8).

- L'hydrolyse du produit BABITCHEV en milieu neutre, aqueux ou alcoolique, fournit le benzoylméthylène et le sel quaternaire de 2-méthyl benzothiazole qu'on était en droit d'attendre, et qu'on ne peut expliquer dans le cas d'une formule ouverte.
- Enfin il ne semble pas qu'il y ait un groupe CH₃ réactif puisque nous n'avons pas constaté de possibilité d'obtention d'une carbocyanine mésosubstituée.

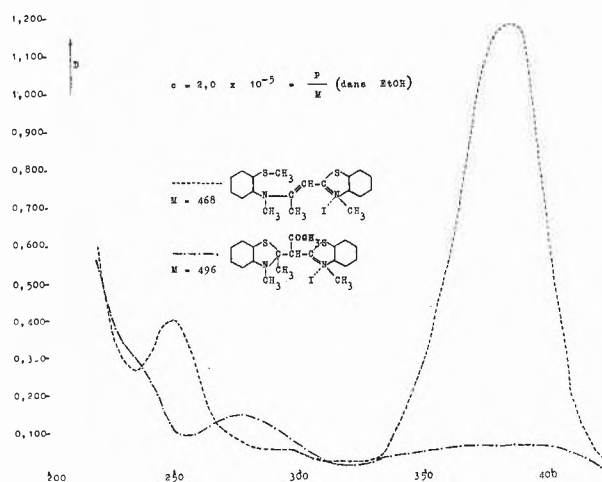
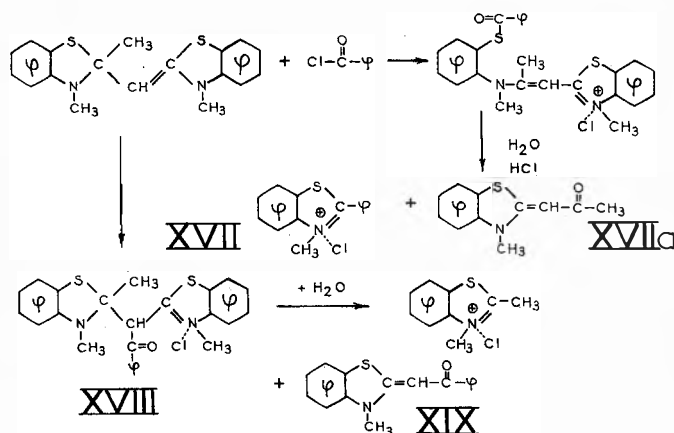


Fig. 8

Le composé d'addition avec le chlorure de benzoyle a vraisemblablement la structure XVIII.

Elle permet d'expliciter les réactions d'hydrolyse en milieu chlorhydrique et en milieu aqueux qui fournissent des résultats différents, mais non contradictoires.



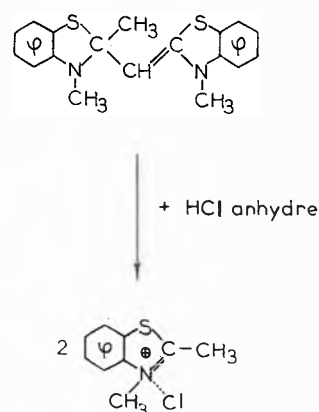
La position 2 du phényle obtenue par BABITCHEV ne peut s'expliquer que par l'action de l'acide benzoïque sur le N-méthyl aminothiophénol qui est le terme ultime d'une hydrolyse poussée comme nous le verrons ultérieurement.

La base méthylène est par ailleurs susceptible d'absorber au total quatre molécules de chlorure d'acide pour donner un complexe ou composé qui peut facilement être mis en évidence par voie potentiométrique, mais de structure non élucidée. L'hydrolyse aqueuse de ce composé fournit l'acétylméthylène et le sel quaternaire.

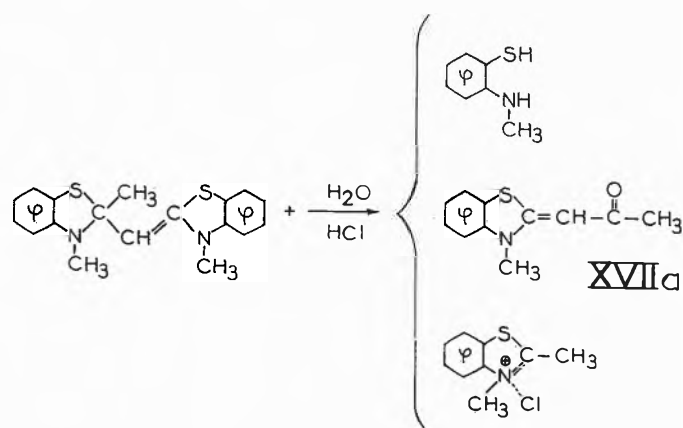
L'hydrolyse aqueuse des composés d'addition des chlorures d'acides aliphatiques ou aromatiques sur les bases méthylènes, bien qu'elle ne fournisse que 50% de rendement maxima, constitue en fait une méthode d'application très simple pour accéder directement aux N-méthyl 2-acyl- ou aroylméthylènes benzothiazolines.

e) Action des acides

En milieu organique, à température ambiante, un acide minéral anhydre redonne le sel quaternaire de départ avec un rendement quantitatif.



Cependant, un acide aqueux à chaud provoque l'hydrolyse de la base méthylène avec la formation d'acétylméthylène ce qui s'explique facilement par l'ouverture du cycle à partir de la formule que nous proposons. Cela constitue une preuve indirecte de sa validité, car on ne voit pas autrement une possibilité quelconque d'interprétation de cette réaction.

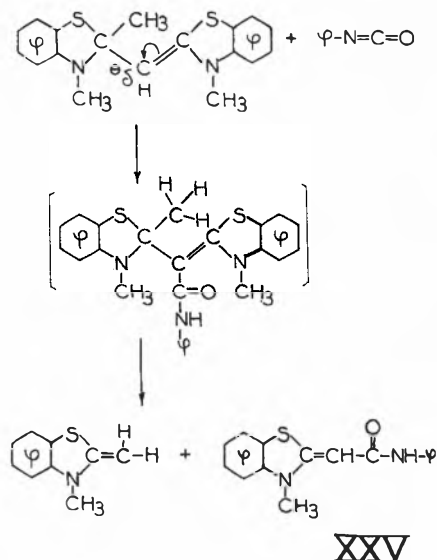


Dans les mêmes conditions, à partir de la base éthylidène, on n'obtient rien d'autre que du sel quaternaire.

f) Action des sulfure de carbone, isocyanate et isothio-cyanate

Les composés résultant de l'action de ces divers réactifs découlent des propriétés nucléophiles du carbone méthinique. Ils sont déjà connus et décrits¹⁵.

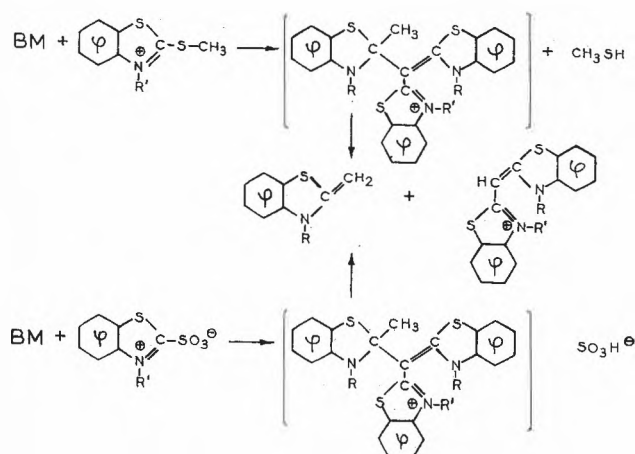
Pour interpréter ces réactions à partir de la structure proposée, on doit faire appel à la migration d'un proton du groupe méthyle sur le carbone méthinique :



L'isocyanate de phényle conduit à la N-méthyl 2-anilidométhylène benzothiazoline (XXV) et le sulfure de carbone à l'acide N-méthyl benzothiazolylidène 2-dithio-acétique.

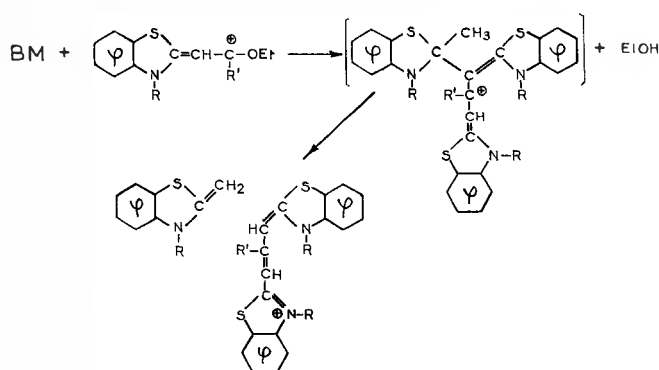
g) Formation de cyanines et carbocyanines

La base méthylène joue un rôle important tant dans la synthèse des cyanines que dans celle des carbocyanines. Une molécule de «base dimère» réagit sur une molécule d'un alcoyl-mercaptan quaternisé ou d'une sulfobétaïne pour donner naissance à une molécule de cyanine et une demi-molécule de «base méthylène dimère» :



¹⁵ M. COENEN, *Angew. Chem.* 61 (1949) 11.

Dans le cas des carbocyanines, la base réagit sur un composé alcoxy-alcène¹⁴ :



Partie expérimentale

Dans ce qui suivra, nous nommerons les « anhydrobases » ou « bases méthylènes » de la façon classique comme si elles étaient réellement des monomères, quoique en fait, d'après certaines de leurs propriétés chimiques, leur structure paraît être asymétrique.

C'est ainsi que la 2-méthylène 3-méthyl benzo-thiazoline serait la α₂-(2',3'-diméthyl benzothiazoliny) 2-méthylène 3-méthyl benzothiazoline.

Les spectres U.V. ont été pris avec le spectrophotomètre Beckman modèle DU et les spectres I.R. avec un Perkin-Elmer, le produit étant dispersé dans le bromure de potassium.

2-méthylène 3-méthyl benzothiazoline (IX)

1° A partir de sel quaternaire

27,5 g de diméthylsulfate de 2-méthyl benzothiazole sont dissous dans 40 cm³ de méthanol chaud. Après refroidissement à 20°, on introduit très rapidement, sous agitation énergique, 20 g (excès 100%) de triéthylamine. La base méthylène précipite immédiatement. On l'essore, la lave avec 20 cm³ de méthanol froid, puis 20 cm³ d'eau glacée, et encore 20 cm³ de méthanol.

On la recrystallise soit dans le benzène soit dans l'acétone. On obtient ainsi 13 g de paillettes blanches. F = 181-182°.

Analyse : C₁₈H₁₈N₂S₂ (326)

% calc.	C : 66,2	H : 5,53	N : 8,58	S : 19,6
% tr.	C : 66,5	H : 5,75	N : 8,56	S : 19,6

Masse moléculaire : 9 déterminations ont été effectuées dans le benzène selon la technique de la détermination graphique de la température de fusion finissante¹⁶. Les valeurs s'échelonnent entre 330 et 320. La moyenne s'établit à 324.

Dans le nitrobenzène, les résultats sont complètement aberrants ; le chiffre le plus faible trouvé a été de 214, le plus élevé de 736. La base méthylène est oxydée par le nitrobenzène, qui ne peut en conséquence servir de solvant de cryoscopie.

2° A partir de N-alcoylamino thiophénol

Dans un ballon de 100 cm³ muni d'un réfrigérant ascendant, on porte à environ 100° un mélange de 14 g d'ortho-méthylamino thiophénol et de 20 g d'ortho-acétate d'éthyle (excès 25%). Le milieu se trouble et finit par se prendre complètement en masse au bout d'une heure. La base est séparée, lavée à l'eau froide, puis à l'éthanol froid. On la recrystallise dans le benzène. Rendement : 14 g. F = 180°.

¹⁶ M. THOMAS, *Chim. Anal.* 1956 (Février) 55.

Avec ces mêmes techniques, les différentes autres bases méthylènes ont été synthétisées :

3-éthyl 2-méthylène benzothiazoline	F = 163°
5-chloro 3-éthyl 2-méthylène benzothiazoline	F = 184°
3-éthyl 2-méthylène benzosélénazoline	F = 139°
3-méthyl 2-méthylène benzosélénazoline	F = 153°
3-éthyl 2-méthylène β -naphtothiazoline	F = 160°
3-méthyl 2-méthylène β -naphtothiazoline	F = 149°

3° Essai de synthèse de la base méthylène

1,4 g d'*ortho*-méthylamino thiophénol et 2,6 g de β -dichloro 2-propylidène 3-méthyl benzothiazoline sont chauffés pendant 1 heure à 100°. Après refroidissement, on ajoute 10 cm³ d'une solution saturée d'iodure de sodium dans l'acétone. Le précipité est lavé avec 5 cm³ d'eau glacée, puis avec de l'acétone. On obtient 2 molécules de sel quaternaire méthyliodure de 2-méthyl benzothiazole. F = 219°.

Dissous dans l'alcool, il redonne la «base méthylène» avec de la triéthylamine.

Iodure de 3-méthyl 2-[β -(*ortho*-méthylmercapto *n*-méthyl anilino) isopropényl] benzothiazole (XI)

L'action de l'iodure de méthyle sur la base méthylène a été effectuée selon la méthode de KIPRIANOV⁸ dans l'acétone. Elle s'opère dans toutes sortes de milieux et notamment a été réalisée dans le métacrésol. On isole alors 15% de méthyliodure de 2-méthyl benzothiazole et 80% de produit d'addition (F = 220°). Dans le nitrobenzène, on obtient ce même produit d'addition. La forme monomère supposée de MUMM a donc la même réaction d'addition «anormale» que la forme dimère en opposition avec la réaction d'addition «normale» obtenue à partir de la base éthylidène. Cette constatation exclut dans une certaine mesure l'existence d'un équilibre possible entre forme dimère et monomère.

Iodure de 3,3'-Diméthyl 9-(*ortho*-méthylmercapto *n*-méthyl) anilino thiocarboyanine (XIII)

2,5 g d'iodure de 3-méthyl 2-[β -(*ortho*-méthylmercapto *N*-méthyl anilino) isopropényl] benzothiazole et 2 g de bétaine 3-méthyl 2-sulfobenzothiazolium sont dissous dans 30 cm³ d'éthanol. On ajoute 2 cm³ de triéthylamine et porte au reflux pendant 20 minutes, filtre chaud, et ajoute 20 cm³ d'éther après refroidissement. Le colorant est recristallisé dans 40 cm³ de méthanol. Rendement : 1,2 g de colorant.

Analyse : C₂₇H₂₆IN₃S₃ (615)

% calc.	N : 6,82	S : 15,61
% tr.	N : 6,75	S : 15,4

3-Ethyl 5-(3'-méthyl 2'-benzothiazolylidène isopropylidène) 2-thio 2,4 (3,5)-oxazoleidione (XIV)

A un mélange de 10 g de méthylsulfate de 3-méthyl 2-[β -(*ortho*-méthylmercapto *N*-méthyl anilino) isopropényl] benzothiazole et de 14 g de 3-éthyl 2-thio 2,4(3,5)-oxazoleidione porté à 100°, on ajoute 5 cm³ de triéthylamine et on chauffe pendant 15 minutes. Après refroidissement, on ajoute 20 cm³ de méthanol. On obtient 1,2 g d'un colorant dont le spectre d'absorption dans le méthanol est identique à celui du spécimen authentique (XIV) préparé de façon classique : $\lambda_{max} = 493 \text{ m}\mu$.

Action de l'eau sur la «base méthylène»

1° Action de l'iodure de sodium

Sous courant d'azote, on porte au reflux une suspension de 16 g de base méthylène dans 100 cm³ d'une solution aqueuse de 88 g d'iodure de sodium pendant 30 minutes. La base méthylène se dissout rapidement. Après refroidissement et une nuit de repos, on sépare 4 g de méthyliodure de 2-méthyl benzothiazole. Après recristallisation dans l'alcool, le point de fusion est de 219°.

A la solution mère on ajoute une solution de 2,4-dinitrochlorobenzène dans le méthanol, porte à l'ébullition quelques minutes et laisse au froid pendant une nuit. Le dérivé dinitré (XXIc) est essoré. Après recristallisation dans l'éthanol, les cristaux bruns obtenus fondent à 157°.

Analyse : C₁₅H₁₃N₃O₅S (347)

% calc.	C : 51,9	N : 12,1	S : 9,25
% tr.	C : 52,8	N : 11,9	S : 8,9

En ajoutant un excès d'iodure de sodium, on déplace l'équilibre et on peut obtenir un rendement plus important en sel quaternaire : 30% avec la quantité théorique d'iodure, 70% avec un excès de 300%.

2° Action de l'iodure de méthyle

Sous courant d'azote, on porte pendant 2 heures au reflux 20 g de *N*-méthyl 2-méthylène benzothiazoline dans 150 cm³ d'eau distillée. On chasse ensuite l'eau sous vide et on obtient 15 g d'une huile rouge que l'on traite avec un excès d'iodure de méthyle. La masse cristalline qui en résulte est séparée de 5 g de sel quaternaire (XXIb, F = 219°) par essorage. Du filtrat il précipite, par addition d'un peu d'éther, un produit que l'on recristallise dans un mélange benzène-essence. On obtient 4 g d'*ortho*-méthylmercapto *N*-méthyl acétanilide (XXIa). F = 160°.

Analyse : C₁₀H₁₃NOS (195)

% calc.	C : 61,5	S : 16,4
% tr.	C : 61,4	S : 16,5

3° Bis *o,o'*-acétamido *N,N'*-diméthyl diphényl disulfure (VII)

Quelques grammes de l'huile précédente sont laissés au contact avec de l'eau oxygénée. Le produit résultant est recristallisé deux fois dans l'alcool éthylique en présence de noir décolorant.

Le point de fusion est de 170° ; il n'y a pas d'abaissement par mélange avec un échantillon authentique de disulfure (VII) provenant du traitement d'un sel quaternaire par du ferricyanure de potassium en milieu alcalin.

Analyse : C₁₈H₂₀N₂O₂S₂ (360)

% calc.	C : 60,0	N : 7,78	S : 17,78
% tr.	C : 59,8	N : 7,7	S : 17,6

En partant de *N*-éthyl 2-méthylène benzothiazoline dans les mêmes conditions, par action d'iodure de méthyle sur l'huile rouge, on sépare l'éthyliodure de 2-méthyl benzothiazole et l'*ortho*-méthylmercapto *N*-éthyl acétanilide.

Action de l'alcool sur la «base méthylène»

1° Addition d'iodure de sodium

5 g de *N*-méthyl 2-méthylène benzothiazole sont mis en suspension dans 20 cm³ d'éthanol avec 5 g d'iodure de sodium. On porte au reflux pendant 5 minutes et filtre 0,1 g de thiocarboyanine symétrique identifiable par son spectre.

Après refroidissement, on sépare 2 g de sel quaternaire (XXIb). $F = 219^\circ$. Des eaux mères additionnées de 2,4-dinitro chlorobenzène, on isole le dérivé dinitré du thiol (XXId, $R = C_2H_5$) qui, après deux recristallisations dans le méthanol, a un point de fusion de 157° .

Analyse : $C_{17}H_{17}N_3O_5S$ (375)

% calc.	C : 54,3	N : 11,20	S : 8,55
% tr.	C : 53,5	N : 11,29	S : 8,65

2° Oxydation

10 g de base méthylène sont dissous dans 50 cm³ de méthanol. Après un reflux de 16 heures, on ajoute 10 g d'iode de sodium. On sépare d'abord la carboxyanine symétrique, puis le sel quaternaire qui précipite à froid. Après addition de 50 cm³ d'éther isopropylique au filtrat, on essore un précipité qui est oxydé au moyen d'une solution d'iode dans l'iode de potassium. Après recristallisation dans l'oxyde de butyle, le produit obtenu (VIII, $R = CH_3$) a un point de fusion de 161° .

Analyse : $C_{20}H_{24}N_2O_2S_2$ (388)

% calc.	N : 7,22	S : 16,5
% tr.	N : 7,41	S : 16,7

3° Synthèse de colorants styryliques (XXVI)

Un mélange de 16 g de base méthylène et de 15 g de N,N-diméthylaminobenzaldéhyde dans 90 cm³ d'éthanol et 10 cm³ d'eau est porté au reflux durant 15 minutes. Après refroidissement et addition d'éther, on isole 10 g d'un colorant (XXVI, $F = 150-160^\circ$) difficilement recristallisable, mais donnant des dérivés caractéristiques.

a) Ce colorant est soluble dans le benzène et par addition de 2,4-dinitrochlorobenzène, on obtient le dérivé styrylique sous forme chlorure avec un rendement de 80 %.

Analyse : $C_{18}H_{19}ClN_2S$ (330,5)

% calc.	Cl : 10,7	S : 9,6
% tr.	Cl : 9,9	S : 9,2

Par addition d'essence au filtrat benzénique, on précipite un produit qui, recristallisé dans le benzène-essence, fond à 152° et constitue le 2,4-dinitrophényl o-N-méthyl acétamido phényl thio-éther (XXIc).

Analyse : $C_{15}H_{13}N_3O_5S$ (347,3)

% calc.	C : 51,86	N : 12,09
% tr.	C : 51,84	N : 11,80

b) Lorsqu'on traite la solution benzénique par de l'iode de méthyle, on isole le colorant styrylique sous forme iodure avec un rendement de 90 %.

Du filtrat benzénique, on extrait l'ortho-méthylmercapto N-méthyl acétanilide (XXIa, $F = 160^\circ$).

Analyse : $C_{10}H_{13}NOS$ (195)

% calc.	C : 61,5	S : 16,4
% tr.	C : 61,4	S : 16,5

4° Synthèse de carbocyanines (XV)

Un mélange de 3,2 g de «base méthylène» et de 5 g d'ortho-acétate d'éthyle est porté au reflux. Il ne se produit rien. Par addition de 5 cm³ d'alcool éthylique et après 1 h 30 de reflux, il se forme la carbocyanine symétrique qu'on isole sous sa forme iodure (1,5 g, soit 40 %) et qui est identifiée par son spectre.

Hydrolyse de la «base méthylène» en milieu chlorhydrique

16 g de N-méthyl 2-méthylène benzothiazoline sont mis en suspension dans 25 cm³ d'eau ; on ajoute 25 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et porte au reflux pendant 2 heures. Après trois jours d'abandon au froid, une masse cristalline formée de longues aiguilles soyeuses apparaît dans la solution. On la filtre et lave à l'eau. Après recristallisation dans le benzène, on obtient 2 g de produit fondant à 160° . Aucun abaissement du point de fusion n'est constaté après mélange de ce produit avec un échantillon authentique de N-méthyl 2-acétylméthylène benzothiazoline (XVIIa).

Analyse : $C_{11}H_{11}NOS$ (205)

% calc.	C : 64,39	H : 5,36	N : 6,83	S : 15,66
% tr.	C : 64,65	H : 5,38	N : 6,9	S : 15,69

Action du chlorure de benzoyle (XVIII)

32 g de base méthylène sont mis en suspension dans 500 cm³ d'acétone. On ajoute 14 g de chlorure de benzoyle tout en agitant. Après 2 heures d'attente, le produit (XVIII) est filtré, lavé à l'acétone et séché. Une fraction transformée en iodure donne un point de fusion de 180° après recristallisation dans l'éthanol.

1° Hydrolyse en milieu aqueux

a) 5 g du produit d'addition sous forme chlorure sont portés au reflux pendant 5 minutes avec 10 cm³ d'eau. On extrait au benzène puis évapore le benzène. Après deux recristallisations dans le méthanol, le point de fusion est de 180° . Il s'agit de la 2-benzoylméthylène N-méthyl benzothiazoline (XIX).

Analyse : $C_{16}H_{13}NOS$ (267)

% calc.	C : 71,9	H : 4,87	S : 11,97
% tr.	C : 71,9	H : 5,08	S : 11,86

Des eaux mères additionnées d'iode de potassium, il précipite le sel quaternaire (XXIb). $F = 220^\circ$.

Analyse : $C_9H_{10}INS$ (291)

% calc.	N : 4,81	S : 11,0
% tr.	N : 4,94	S : 10,93

b) On porte à l'ébullition pendant 1 heure une solution de 16,3 g de base méthylène et de 20 g de chlorure de l'acide 2,4-ditert.-amylphénoxyacétique dans 75 cm³ de benzène. Il se forme un précipité extrêmement fin qui est dilué avec de l'acétone, filtré, et lavé à l'acétone.

Ce produit est hydrolysé par de l'eau chaude pendant 15 minutes. Après refroidissement, le précipité cristallin est lavé à l'eau et à l'alcool. $F = 180^\circ$. Il s'agit du N-méthyl 2-(o-2,4-ditert.-amylphénoxy acétyl-méthylène) benzothiazoline.

Analyse : $C_{29}H_{35}NO_2S$ (437)

% calc.	C : 74,1	H : 8,04	N : 3,21	S : 7,33
% tr.	C : 74,16	H : 8,22	N : 3,47	S : 7,55

2° Hydrolyse en milieu alcoolique

4,5 g du produit d'addition sous forme chlorure et 50 cm³ de méthanol sont portés au reflux pendant 3 heures. On chasse l'alcool et extrait le résidu au benzène. Ce qui n'est pas extractible est constitué par du sel quaternaire sous forme chlorure ($F = 250^\circ$) que l'on caractérise par transformation en base méthylène et en colorant thiacyanine.

La solution benzénique est évaporée et le résidu recristallisé dans le méthanol. Rendement en XIX : 2 g. $F = 180^\circ$.

Analyse: $C_{16}H_{13}NOS$ (267)

% calc.	C: 71,9	H: 4,87	S: 11,97
% tr.	C: 72,2	H: 5,0	S: 11,58

3° Action des bases

A 2 g de composé XVIII dissous dans 20 cm³ de méthanol on ajoute rapidement 3 cm³ de triéthylamine. Il se forme une huile qui est décantée puis cristallisée par malaxage avec quelques gouttes d'eau. Ce solide est recristallisé une fois dans le benzène et deux fois dans l'acétone. F = 180°. On obtient ainsi 1,2 g de base méthylène soit un rendement de 85%.

Analyse: $C_{18}H_{18}N_2S_2$ (326)

% calc.	C: 66,2
% tr.	C: 66,6

Cette 2-méthylène N-méthyl benzothiazoline fournit une cyanine ($\lambda_{max} = 425 m\mu$) avec un sel quaternaire de 2-méthylmercapto benzothiazole.

Action du sulfure de carbone

On dissout à 30° 16 g de 3-méthyl 2-méthylène benzothiazole dans 500 cm³ d'acétone. On introduit alors sous azote 10 g (excès 40 %) de sulfure de carbone. Après 12 heures de repos à température ambiante, on essore le précipité jaune. Par recristallisation fractionnée dans le diméthylformamide on isole deux produits: 10 g fondant à 190° (déc.), et 7 g fondant à 290° (déc.).

Le dérivé F = 190° (déc.) constitue l'acide N-méthyl benzothiazolylidène 2-dithioacétique. Il est très soluble dans la soude et est facilement oxydable en disulfure.

Analyse: $C_{10}H_9NS_3$ (239,3)

% calc.	C: 50,17	N: 5,85	S: 40,18
% tr.	C: 50,45	N: 5,90	S: 39,16

Le produit F = 290° (déc.), insoluble dans la soude, provient de l'oxydation de l'acide dithiocarboxylique en mono- et disulfure.

Formation de thiacyanines

Un mélange de 1,1 g de 3-méthyl 2-méthylène benzothiazole dans 10 cm³ d'acétone est agité pendant une nuit. Après addition de 1 g d'iodure de sodium, il précipite 1,2 g de N,N'-diméthylthiacyanine, soit un rendement de 74%. $\lambda_{max} = 425 m\mu$.

Analyse: $C_{17}H_{15}IN_2S_2$ (438)

% calc.	S: 14,6
% tr.	S: 14,7

Synthèse de carbocyanines

A une solution froide de diéthylsulfate de 2-(β -éthoxy propène) benzothiazole obtenue par chauffage à 120° pendant 15 minutes de 27,5 g de diéthylsulfate de 2-méthylbenzothiazole et 22 cm³ d'*ortho*-acétate d'éthyle dans 250 cm³ de méta-crésol, on ajoute 22 g de 3-éthyl 2-méthylène β -naphthothiazole dans 40 cm³ de méta-crésol. On chauffe durant 15 minutes à 120°. Après refroidissement, on précipite le colorant à l'éther et le recristallise dans l'alcool. Le rendement en méthylsulfate de 3',9-diméthyl 3-éthyl 4,5-benzothiacarbocyanine est de 38 g soit 72%.

Analyse: $C_{26}H_{26}N_2O_4S_3$ (526)

% calc.	N: 5,32
% tr.	N: 5,31

Nouveaux colorants azoïques dérivés des composés à méthyle réactif

Par H. WAHL

Université de Nancy

Entamée il y a environ dix ans, l'étude de cette réaction a fait l'objet d'un exposé d'ensemble en 1956. Aujourd'hui, je voudrais seulement esquisser les voies dans lesquelles se sont poursuivis les travaux de mon laboratoire avec Mlles LE BRIS et ALEXANDRE, MM. GAULT, PIERROT et † ROLAND.

Je rappelle d'abord que les sels quaternaires en question, et quelquefois les bases elles-mêmes, donnent naissance, par une réaction de double copulation sur le méthyle réactif à des composés disazoïques que j'ai proposé de nommer pseudo-formazanes, en raison de leurs analogies et de leurs légères différences avec les formazanes classiques.

Une des possibilités d'emploi éventuel de ces composés réside dans la formation par oxydation de sels de tétrazolium incolores utilisables comme indicateurs d'oxydo réduction aussi bien *in vitro* qu'*in vivo*. Tandis que les amines simples donnent des colorants rouges ou bruns peu intéressants pour les applications histo- ou

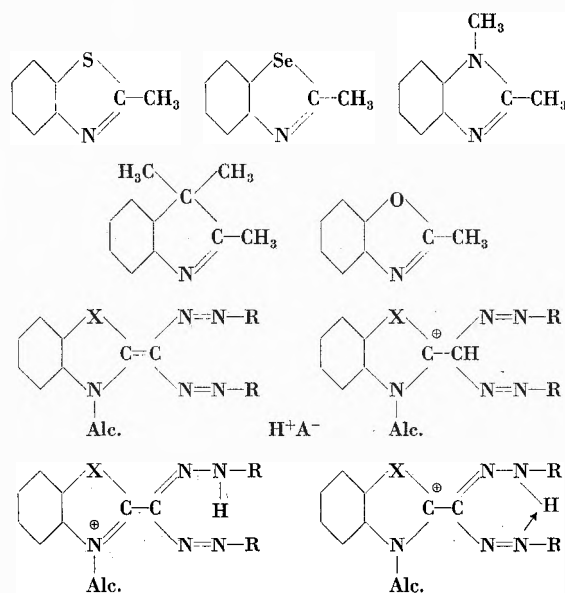
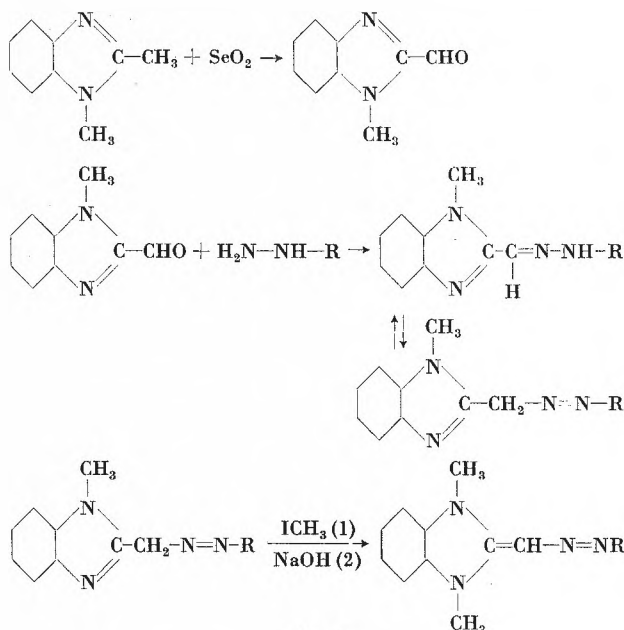
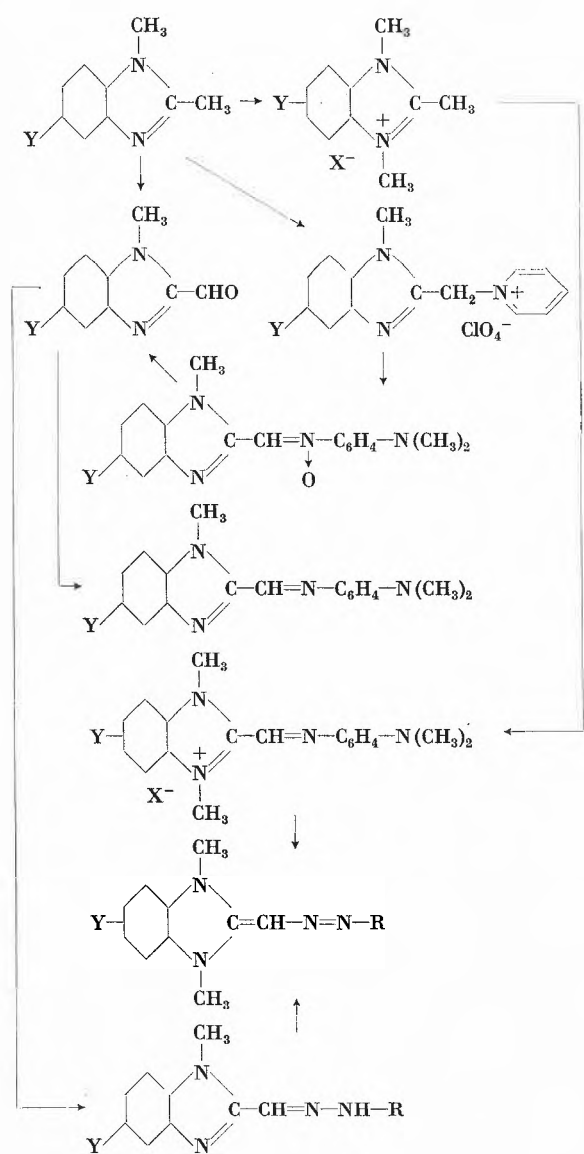


Fig. 1

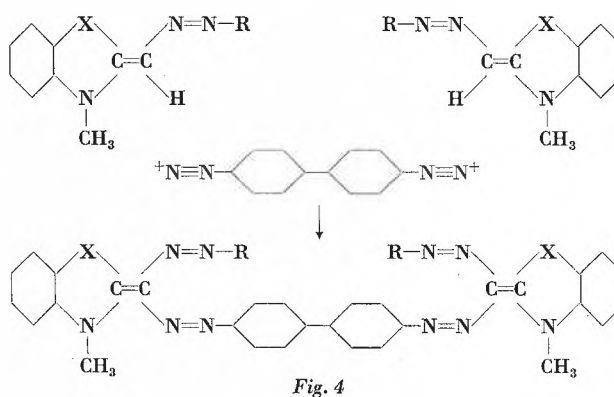
biochimiques, il était intéressant de réaliser un effet bathochrome et la synthèse de colorants bleu ou violet a été tentée avec succès, en utilisant les diamines du diphenyle. Mais la copulation directe de ces diamines donne des mélanges très complexes dont nous n'avons pu séparer des produits purs. Il est donc nécessaire d'entreprendre la préparation en deux phases successives: préparation de monoazoïques dérivés des amines benzéniques puis copulation sur ceux-ci d'une molécule de tétrazobenzidine éventuellement substituée. Ceci a été réalisé parallèlement dans les séries du méthyl 2 benzothiazole et du diméthyl 2-3 benzimidazole, respectivement par Mlles ALEXANDRE et LE BRIS. Seul le monoazoïque de la paranitraniline et du méthylbenzothiazole peut s'obtenir facilement par voie directe. Il suffit, en effet, de mélanger une solution acide du diazoïque de paranitraniline avec celle du méthyl sulfate de méthyl 2 benzothiazolium pour obtenir, en chauffant vers 50 ou

70°, un abondant précipité de chlorhydrate de para-nitrophényl-azométhylène 2 méthyl 1 benzothiazolium.



Les autres monoazoïques ont été obtenus par les voies différentes résumées sur les schémas ci-dessous (fig. 2, 3 et 4) :

- 1° Préparation de formyl 2 benzothiazole ou de formyl 2 méthyl 3 benzimidazole, réaction avec les phénylhydrazines et enfin alcoylation.
- 2° Préparation d'azométhines quaternaires ou de nitrones, hydrolyse et combinaison simultanées avec une hydrazine.



Bien entendu, on a vérifié soigneusement l'identité des produits obtenus par des méthodes différentes, ce qui confirme la structure des produits.

La transformation de ces monoazoïques en tétrakisazoïques s'effectue ensuite en solution pyridique, mais la très faible solubilité de certains produits nous a conduit à utiliser un procédé de copulation en phase hétérogène : chloroforme, pyridine et eau qui donnent en général

d'excellents résultats. On a donc obtenu ainsi les colorants dérivés de la tolidine, de la dichlorobenzidine, de la dianisidine, tandis que les dérivés de la benzidine elle-même sont restés rebelles à toute cristallisation, même en employant des méthodes chromatographiques de purification.

D'une façon générale, les colorants obtenus forment de très beaux cristaux à reflets vert mordoré. Tous donnent des colorations sulfuriques bleu à bleu vert foncé et leurs solutions dans les solvants organiques sont bleues ou violettes. Leurs spectres d'absorption révèlent une notable différence entre les dérivés du thiazole et ceux de l'imidazole. Les premiers ont en effet deux maxima d'absorption et par conséquent une bande assez large dont l'intensité n'est pas très supérieure à celle des diazoïques, tandis que les seconds ont un seul maximum particulièrement aigu et d'intensité considérable.

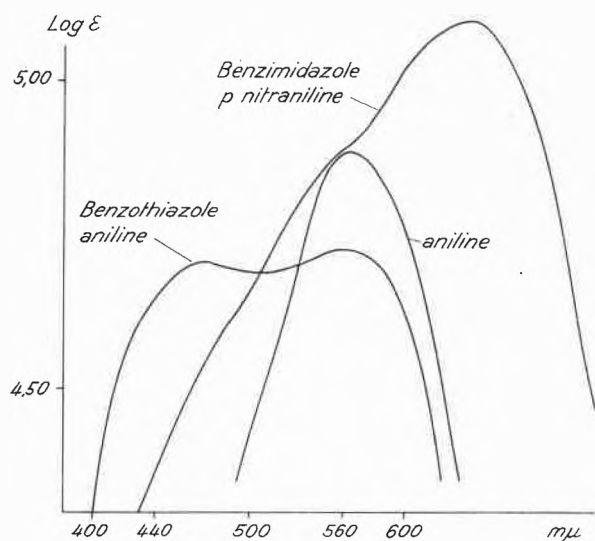


Fig. 5

L'oxydation ménagée de ces colorants par le nitrite d'amyle en milieu acétochlorhydrique donne avec une vitesse variable, des solutions incolores d'où on isole facilement, soit les tétraperchlorates de dibenzimidazolium-tétrazolium, très peu solubles dans l'eau ou l'alcool, ou bien des tétrachlorures très solubles et assez hygroscopiques.

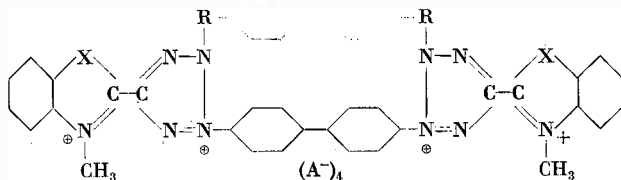


Fig. 6

Les sels de tétrazolium ou de bistétrazolium dérivés du benzimidazole présentent une réaction caractéristique assez remarquable : l'addition de soude ou de potasse à leur solution ou à leur suspension alcoolique incolore

provoque une très rapide coloration bleu à vert différente toutefois de la coloration initiale. On a pu isoler du milieu réactionnel d'une part, de la diméthyl-benzimidazolone cristallisée, d'autre part, un colorant bleu difficile à purifier et qui n'a été obtenu qu'à l'état amorphe pour les diformazanes. Cette coupure de la molécule a lieu à peu près instantanément avec les sels de tétrazolium, mais elle ne se produit pas si on réduit d'abord ceux-ci en formazanes. Le mécanisme de cette ouverture d'une liaison carbone-carbone dans de telles conditions n'est pas connu avec certitude, mais on peut penser qu'elle résulte du caractère électro-captur des atomes d'azote du benzimidazole, faisant apparaître une polarisation de la liaison C-C.

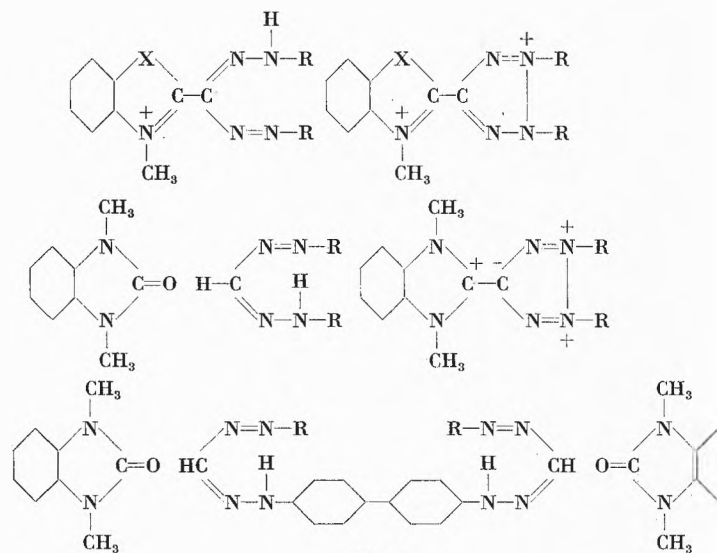


Fig. 7

Cas de l'indolénine et du méthylbenzoxazole

La triméthyl 2-3-3 indolénine présente la double particularité suivante :

- 1° Elle copule très facilement à l'état de base en milieu fortement acide pour donner naissance à des monoazoïques non quaternaires.
- 2° Les sels quaternaires copulent également en donnant des monoazoïques quaternaires en présence de pyridine, de soude ou de divers agents alcalins.

De nombreux essais pour obtenir dans cette série des doubles copulations ont échoué jusqu'au jour où F. GAULT eut l'idée d'opérer en présence d'une grande quantité d'un solvant miscible à l'eau : alcool, dioxane, acétone, etc... Dans ces conditions, aussi bien avec la base qu'avec le sel quaternaire, on obtient directement des diazoïques symétriques. D'autre part, les monoazoïques obtenus plus haut peuvent à leur tour, et dans les conditions analogues, être traités par les diazoïques pour donner naissance à des composés dissymétriques dont toute une série a pu être ainsi préparée. L'effet principal du solvant semble être d'empêcher la précipitation du monoazoïque qui ne paraît capable de réagir qu'à l'état

dissous. Les dérivés de l'indolénine sont très semblables à ceux des séries du benzothiazole ou du benzimidazole.

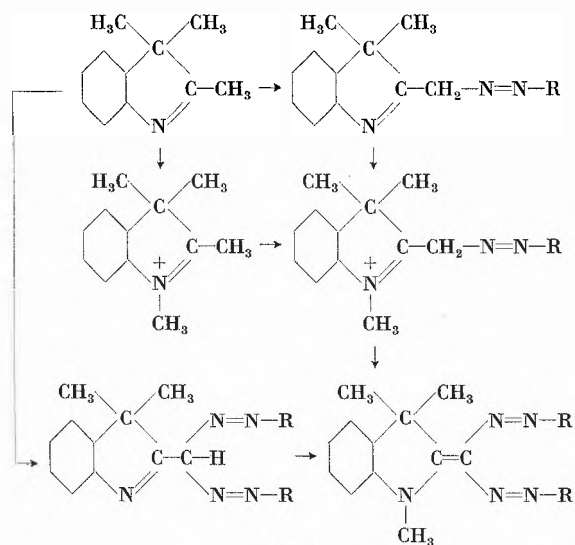


Fig. 8

Ainsi, tous les hétérocycles étudiés peuvent donner, avec une facilité plus ou moins grande, des disazoïques du même type. Toutefois, le méthylbenzoxazole présente une particularité supplémentaire due à la faible stabilité de son hétérocycle. En milieu aqueux, on ne peut obtenir que les azoïques normaux dérivés de l'acétylamino-phénol. Reprenant récemment les essais de M. PIERROT en milieu anhydre avec des sels de diazonium préparés en milieu acéto-éthéré, nous avons pu obtenir d'une façon régulière des rendements de 50 à 60% en colorants disazoïques au cycle ouvert. La réaction ne donne un bon rendement qu'en présence d'une certaine quantité d'alcool dont le rôle reste actuellement assez confus et fait l'objet de travaux en cours.

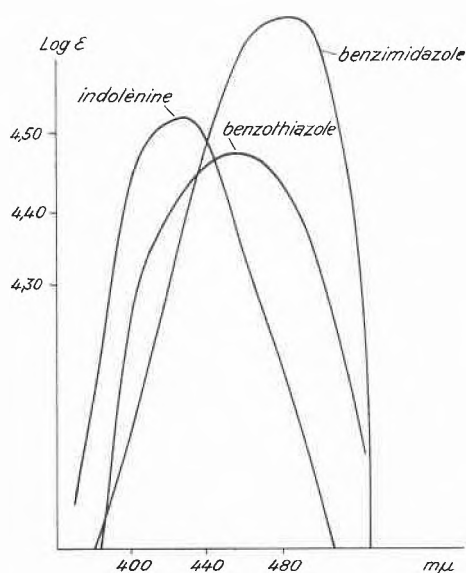


Fig. 9

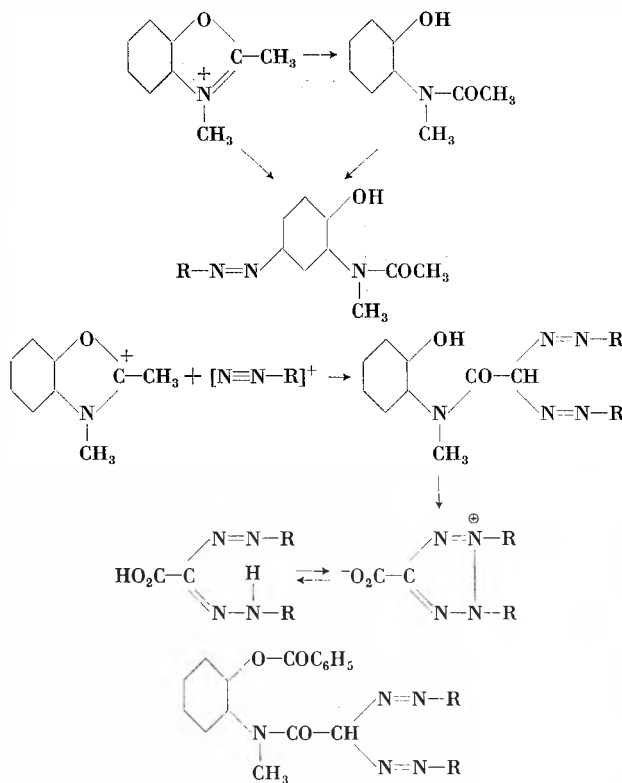


Fig. 10

En possession d'un assez grand nombre d'échantillons de colorants de ces diverses séries, il était naturel d'étudier les variations de l'absorption lumineuse en fonction de la constitution. Dans ce but, les spectres ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre de BECKMAN dans divers solvants : pyridine, dioxanne, alcool. Sans entrer dans une discussion complète qui fera l'objet d'autres publications, on peut résumer nos principales observations de la façon suivante :

La pyridine produit un déplacement bathochrome par rapport au dioxanne de l'ordre de quelques $m\mu$ à 35 $m\mu$ maximum.

Pour les monoazoïques, la méthylation de l'azote entraîne un effet bathochrome dont l'importance varie entre 40 et 150 $m\mu$, selon la nature de l'hétérocycle et celle de l'amine copulée. Cet effet est maximum pour les dérivés de la *p* nitraniline, minimum pour ceux de l'aniline.

Dans les disazoïques, la méthylation de l'azote produit un faible effet bathochrome dans la série du benzothiazole. On constate, dans la même série un léger effet hypsochrome en passant des mono- aux disazoïques correspondants.

Par contre, dans la série de l'indolénine les disazoïques ont une absorption située à des longueurs d'onde plus grandes que celles des monoazoïques. La méthylation de l'azote provoque un effet hypsochrome mais une augmentation de l'intensité d'absorption.

Pour les dérivés du benzimidazole, on obtient un effet bathochrome marqué en passant des mono- aux disazoïques.

Tableau 1:
Déplacement du maximum d'absorption en passant des monoazoïques aux disazoïques

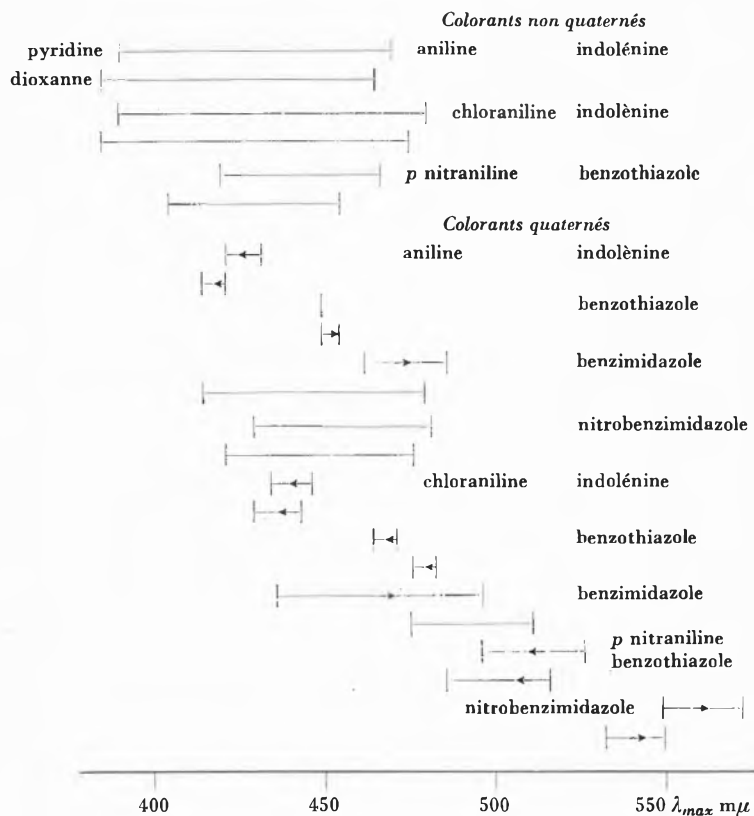


Tableau 2:
Déplacement du maximum d'absorption par méthylation

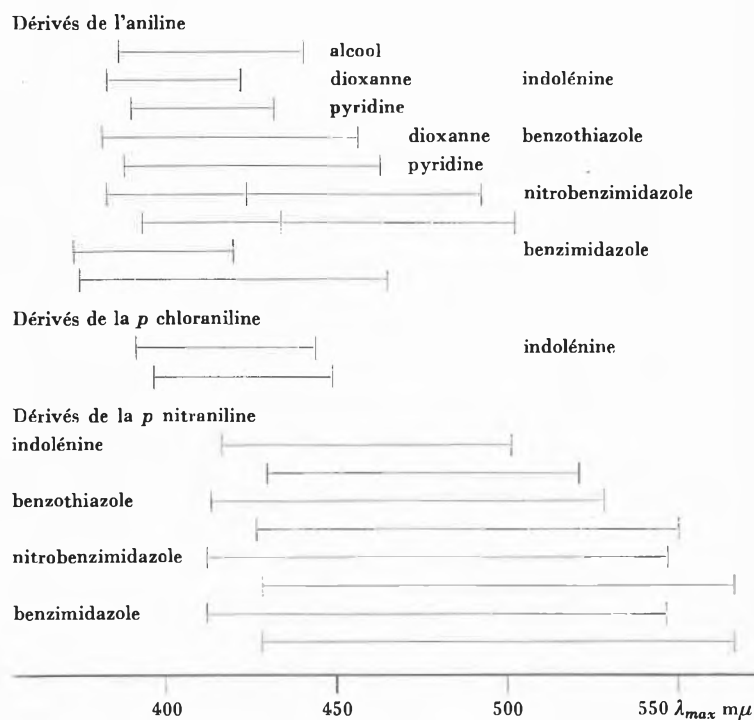
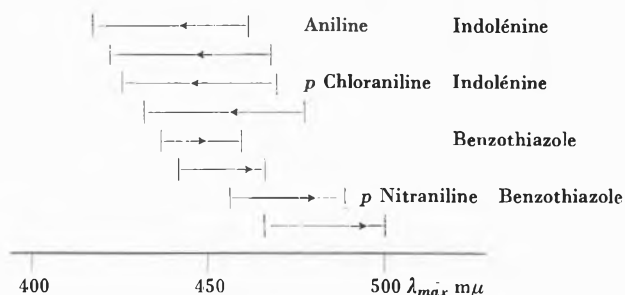


Tableau 3: Méthylation des disazoïques



Copulation sur les dérivés acétanilidovinylés et anilino-vinylés

La grande réactivité du groupe méthyle mis en évidence par la double copulation se retrouve-t-elle dans les dérivés substitués ?

Une étude récente de TREIBS et ZIMMER-GALLER donne une réponse positive à cette question dans le cas des cyanines elles-mêmes puisque ces auteurs ont préparé un certain nombre de monoazoïques-cyanines. Depuis longtemps déjà, nous avons envisagé l'examen de cette question et en particulier nous avons étudié le cas des dérivés anilino-vinylés ou acétanilidovinylés qui constituent des intermédiaires très classiques de la chimie des cyanines.

La réaction se révèle particulièrement simple dans le cas des dérivés acétanilidovinylés et conduit aux résultats suivants :

En même temps que le groupe acétanilide est éliminé, il y a copulation sur le carbone 2 avec formation d'un monoazoïque portant un groupe CHO voisin.

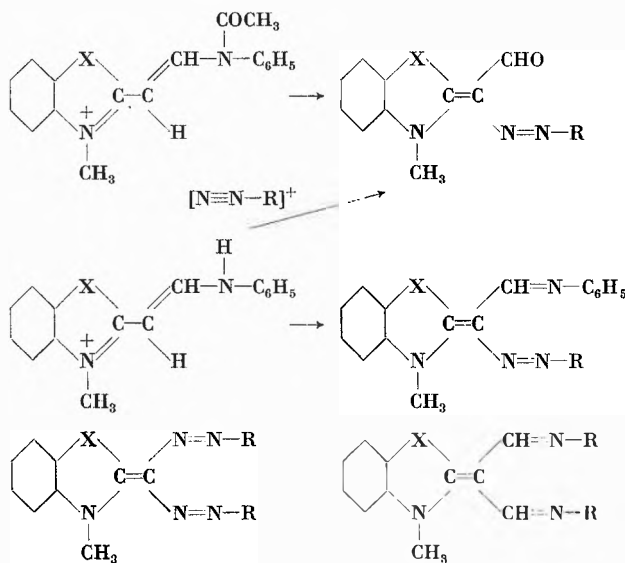
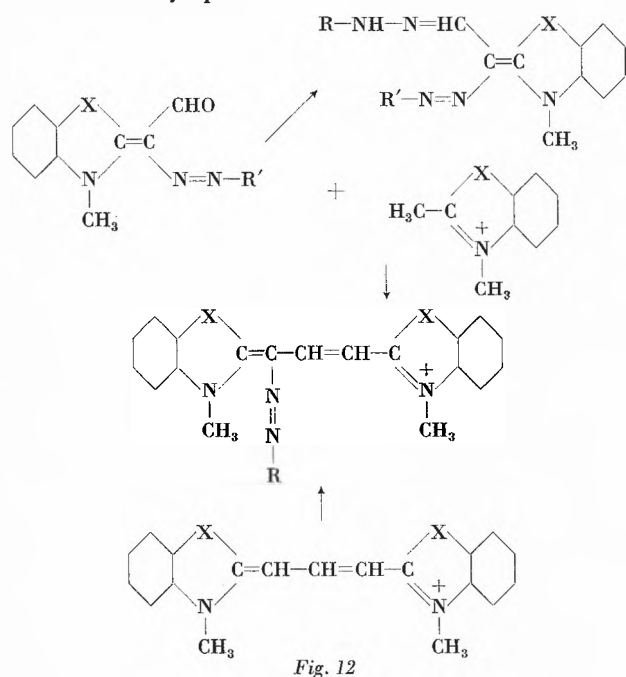


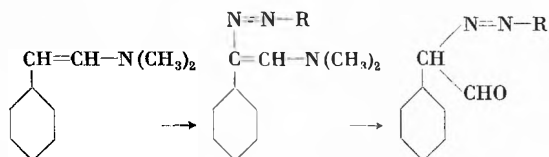
Fig. 11

Plusieurs produits de cette série nouvelle ont été obtenus au départ des dérivés du méthylbenzothiazole, du méthylbenzoxazolone associé à la chloraniline ou à la paranitraniline.

La structure proposée résulte non seulement des résultats analytiques mais aussi de la préparation facile de phénylhydrazone caractérisant le groupe aldéhyde. Ce même groupe est aussi mis en évidence par une réaction de condensation avec un sel quaternaire méthyle comme par exemple le méthylsulfate de méthyl 2 benzothiazolium lui-même. Très rapidement se forme une carbocyanine substituée par un reste azoïque et qui apparaît donc comme identique à celle que TREIBS obtient par copulation sur une carbocyanine. Si on utilise au contraire, comme point de départ un dérivé anilino-vinyle, la paranitraniline conduit à des mélanges d'au moins deux colorants d'où on a pu séparer, relativement facilement, un premier composé très soluble dans l'acétone, peu soluble dans la pyridine qui paraît être, d'après sa composition, le dérivé anilino-vinyle azoïque. Dans les eaux mères, on récupère une certaine quantité du composé aldéhydique, déjà obtenu à partir du dérivé acétanilidovinyle.



Cette réaction simultanée d'hydrolyse et de copulation s'apparente à celle observée par CRARY et ses collaborateurs, dans le cas du diméthylamino 2 styrène :

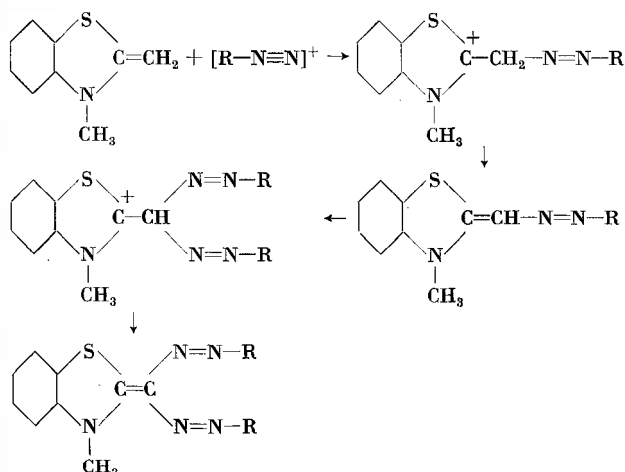


Il est intéressant de noter qu'on arrive ainsi à des produits qui constituent les analogues azotés des dérivés dianilino isopropylidéniques décrits par HAMER et autres dont nous nous proposons de comparer les caractères optiques (cf. fig. 11).

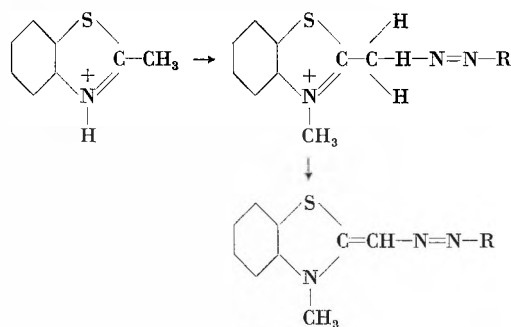
Mécanisme et cinétique de la réaction de copulation

ZOLLINGER a montré que la copulation s'effectue généralement par fixation du cation RN_2^+ sur un carbone puis élimination d'un proton par une réaction acido-base en présence d'un accepteur convenable. Dans le cas des composés à méthyle réactif, on peut se demander quel est l'élément réactionnel et deux hypothèses peuvent être faites :

1° Selon les conceptions de WIZINGER: réaction sur la base méthylène du sel de diazonium puis élimination d'une molécule d'hydracide par une base.



2° Réaction directe de RN_2^+ sur le méthyle puis élimination simultanée de deux molécules d'hydracides.



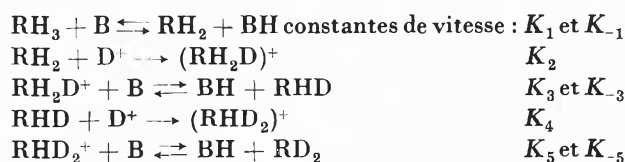
Il paraît raisonnable d'adopter le premier schéma quoique les observations effectuées jusqu'ici ne permettent pas de juger *a priori* du mécanisme. En effet, on a constaté qu'en milieu fortement acide, les bases méthylées copulent très aisément (indolénine, benzothiazole); dans ces conditions, l'élément réactionnel est certainement l'ion positif et non un composé éthylénique.

Dans le cas des sels quaternaires, la copulation s'effectue à des pH déjà très bas, 2,5 à 3,0 par exemple pour la chloraniline, 1 à 1,5 pour la paranitraniline. Même dans ces conditions, il apparaît déjà une proportion notable du disazoïque.

Cependant, la base méthylène isolée préalablement ne paraît pas donner les mêmes résultats que le sel quaternaire, même en opérant dans les mêmes conditions de pH. Ainsi que la Société CIBA l'a signalé dans un brevet et conformément à nos propres observations, une solution de base méthylène dans le benzène donne beaucoup plus facilement le monoazoïque que le disazoïque. Il était par conséquent nécessaire d'essayer de pénétrer le mécanisme de ces réactions par des études quantitatives de cinétique. Les premiers résultats ont été obtenus avec le méthyl sulfate de méthyl benzothiazolium et le diazoïque de *p* chloraniline. On a dosé en fonction du temps par une méthode spectrophotométrique l'évolution des proportions de mono et de disazoïques formés en présence d'un gros excès de diazoïque. Pour éviter les difficultés inhérentes aux variations de spectres en fonction du pH et aussi pour stopper la réaction à un instant précis, des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps réguliers et traités par un excédent d'acide sulfurique, préalablement dilué d'une faible quantité d'alcool. Dans ces conditions, le monoazoïque donne une coloration rouge, le disazoïque une coloration bleue, stable l'une et l'autre et permettant une excellente mesure de la concentration respective des deux colorants. Dans le mode opératoire adopté, la loi de BEER est valable et aucune correction n'est nécessaire. Ces mesures ont été effectuées dans un thermostat réglé au dixième de degré et dans des milieux tamponnés de force ionique constante. On a pu alors constater que la réaction se déroule effectivement en deux étapes successives et que la disparition du produit initial s'exprime en fonction du temps par les expressions classiques.

Compte tenu, en effet, de ce qui précède, on peut écrire les équilibres et réactions suivantes :

Soit RH_3 le sel quaternaire, B une base au sens général, BH son acide conjugué, D^+ le cation diazonium réagissant,



Selon BODENSTEIN, on peut admettre que les concentrations des corps intermédiaires RH_2 , $[RH_2D]^+$, $[RHD_2]^+$ sont stationnaires et un calcul simple montre alors que la disparition du sel quaternaire s'exprime par l'équation :

$$\frac{d[RH_3]}{dt} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot [D][B][RH_3]}{K_{-1}[BH] + K_2[D]}$$

$[B]$ et $[BH]$ sont liées à la constante d'équilibre acido-base du tampon et à sa concentration totale.

En opérant avec un excès considérable de diazoïque (c'est-à-dire que $[D]$ est constant), il en résulte, pour une température donnée, pour un tampon de concentration et de force ionique constantes une relation linéaire du type :

$$\log \frac{Q}{Q-S} = C \cdot t,$$

dans laquelle Q est la concentration initiale de sel quaternaire, S la somme des concentrations des deux colorants mono et disazoïques à l'instant t .

On constate expérimentalement que la relation $\log \frac{Q}{Q-S}$ est bien représentée par une droite dont la pente est une fonction du tampon. D'autre part, la concentration du monoazoïque croît d'abord pour se fixer à une valeur constante, justifiant l'hypothèse de stationnarité (fig. 16).

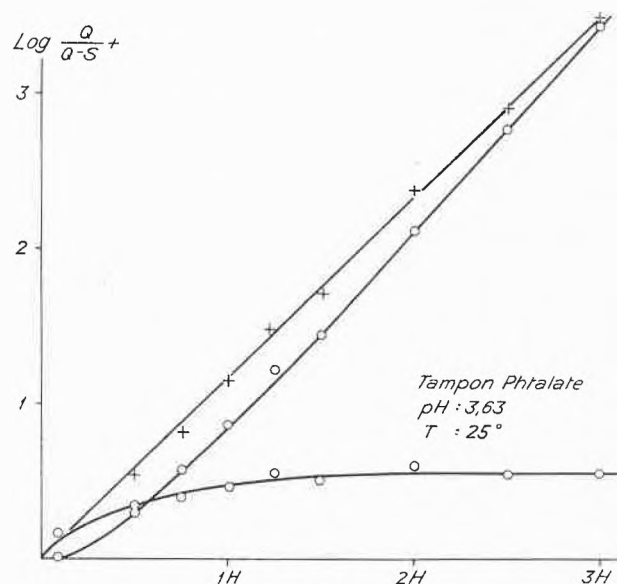


Fig. 16

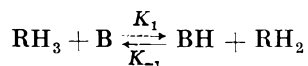
○ Concentration du monoazoïques et du disazoïque

Le tableau suivant donne quelques résultats obtenus à $25^\circ \pm 0,1^\circ$ avec des tampons divers dont la force ionique a été maintenue à 0,25 par des additions de KCl. Le temps est exprimé en heures et les concentrations en 10^{-5} M par litre ($Q = 100 \cdot 10^{-5}$ M).

Concentration totale du tampon	Nature du tampon et pH	Inverse de la pente 1/C
0,05 N	phtalate pH 2,8	174 heures
	pH 3,2	83,6
	pH 3,6	52,1
N	acétate pH 3,8	14,8
	4,0	7,85
0,1 N	idem 3,6	87,0
	4,0	30,5
	4,4	14,0
	5,6	5,4

On remarque bien l'accélération considérable de la réaction avec l'élévation du pH et aussi l'influence de la nature du tampon et de sa concentration.

L'exploitation de ses résultats nécessite la connaissance plus précise de la réaction :



et notamment de ses constantes de vitesse.

Une étude spectrophotométrique doit permettre d'atteindre ces constantes, mais dans la série du benzothiazole des complications apparaissent pour les raisons suivantes :

- 1° La base méthylène isolée à l'état solide n'est apparemment pas le composé supposé (communication de MM. LARIVE et collaborateurs.)
- 2° De plus, la solution de base méthylène en milieu tampon subit au cours du temps une dégradation plus ou moins rapide en fonction du pH, dégradation aboutissant apparemment à une ouverture de l'hétérocycle.

Il en résulte que la méthode spectrophotométrique est difficilement applicable dans ce cas.

Il semble donc plus simple de se consacrer au cas de l'indolénine pour lequel il n'y a pas d'ouverture du cycle et où la copulation donne naissance à un seul produit, le monoazoïque.

Telles sont rapidement résumées les grandes lignes des travaux poursuivis dans mon laboratoire et dont la partie expérimentale fera l'objet de publications ultérieures.

Bibliographie

- CRARY, QUAYLE et LESTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 5584.
 TREIBS et ZIMMER-GALLER, *Liebigs Ann. Chem.* 627 (1959) 166.
 WAHL et collaborateurs, *Revue d'ensemble: Ind. Chim. Belge* 22 (1957) 165-75; *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. Paris* 245 (1957) 2058-60, 246 (1958) 3472-4; *Bull. Soc. Chim. France* 1959, 343-8; *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. Paris* 250 (1960) 136-8, 2908-9; 251 (1960) 1787-9; *Bull. Soc. Chim. France* 1960, 1158-61.

Neue Wege in die Azochemie

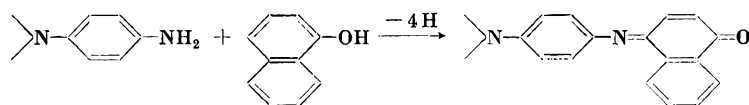
Von S. HÜNIG

Chemisches Institut der Universität Marburg

A. Voraussetzungen

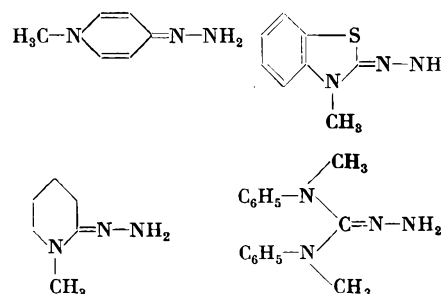
Seit mehreren Jahren arbeiten wir an einem neuen Reaktionsprinzip, nach dem sich insbesondere solche heterozyklische Azofarbstoffe darstellen lassen, die durch unmittelbare Kupplung nicht zugänglich sind. Da über die beiden benutzten Varianten sowohl zusammenfassend publiziert¹ als auch verschiedentlich schon vorgezogen wurde, und zwar auch in Basel², möchte ich diese beiden Wege nur erwähnen, soweit sie für das Verständnis des heute zu besprechenden dritten Weges, der zu ganz anderen Farbstoffen führt, erforderlich sind.

Ausgangspunkt war die von KOEHLIN und WITT 1881³ entdeckte oxydative Kupplung von *p*-Phenyldiaminen mit Phenolen, die trotz ihres komplexen Charakters unter milden Bedingungen meist so rasch und glatt verläuft, daß sie R. FISCHER 1912⁴ zur Basis der heute noch geübten chromogenen Entwicklung farbphotographischer Bilder machen konnte.

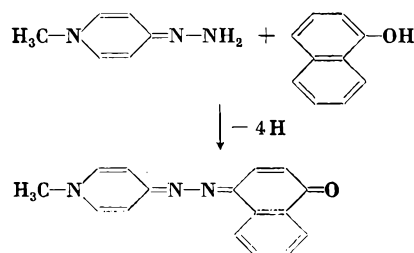


Die entscheidende Struktur der *p*-Phenyldiamine – zwei Aminogruppen, davon eine primäre, an den Enden eines konjugierten Systems – findet sich auch bei allen

Verbindungen mit (verkapptem) Amidrazonsystem. Von diesen, der Einfachheit halber hier «Hydrazone» genannt, seien einige Beispiele angeführt.



Die oxydative Kupplung dieser Stoffe mit Phenolen, reaktiven Methylenverbindungen und aromatischen Aminen folgt dem gleichen Schema von KOEHLIN und WITT, wie das folgende Beispiel zeigt:



Dieser Weg zu neuartigen Azoverbindungen wird durch einen zweiten glücklich ergänzt. Hier setzt man die ω -Sulfonylderivate der genannten Hydrazone ein, also Verbindungen mit dem Glied

¹ S. HÜNIG und Mitarbeiter, *Angew. Chem.* 70 (1958) 215.

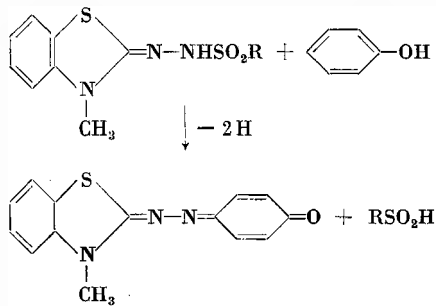
² Vortrag an der Chemischen Anstalt der Universität Basel, Januar 1959.

³ DRP 15915.

⁴ DRP 253335; R. FISCHER und H. SIEGRIST, DRP 257160; *Photogr. Korr.* 19 (1914) 208.



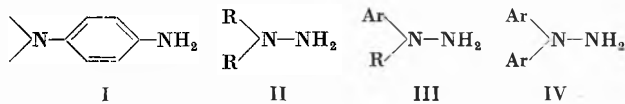
und erhält nach dem Schema



die gleichen Farbstofftypen wie mit den freien Hydrazinen⁵.

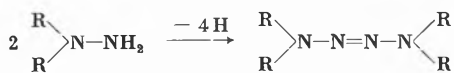
B. Oxydative Kupplung mit asymmetrischen Diarylhydrazinen

Aus der Konstitution des asymmetrisch disubstituierten *p*-Phenylendiamins I läßt sich noch eine weitere Struktur ableiten. Betrachtet man nämlich den Phenylrest im wesentlichen als Elektronenleitungssystem, so sollte man nach dem Phenylogieprinzip auf ihn verzichten können. Das heißt, auch von den asymmetrischen disubstituierten Hydrazinen wäre die Fähigkeit zur oxydativen Kupplung zu erwarten. Von den bisher geprüf-



ten Dialkyl-(II), Alkyl-aryl-(III) und Diarylhydrazinen (IV) kuppeln in der Tat die letzteren eindeutig mit Phenolen, reaktiven Methylenverbindungen und aromatischen Aminen zu gefärbten Verbindungen. Die heutigen Ausführungen werden sich hauptsächlich mit diesen Kupplungsprodukten und dem Weg ihrer Bildung befassen.

Die Oxydation asymmetrischer disubstituierter Hydrazine, welche relativ glatt zu Tetrazenen führt,



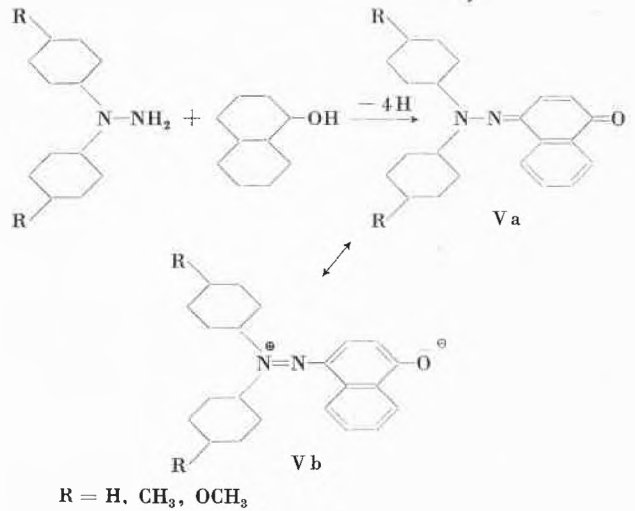
ist bereits von E. FISCHER⁶ 1878 aufgefunden worden. Sie begleitet auch die oxydative Kupplung mehr oder weniger stark, doch lassen sich die schwerlöslichen Tetra-aryltetrazene leicht von den Kupplungsprodukten trennen. Die Tetrazenbildung bleibt daher im folgenden unberücksichtigt.

⁵ S. HÜNIG, R. RAUSCHENBACH und A. SCHÜTZ, *Liebigs Ann. Chem.* 623 (1959) 191.

⁶ E. FISCHER, *Liebigs Ann. Chem.* 190 (1878) 167.

a) Diarylhydrazine und Phenole

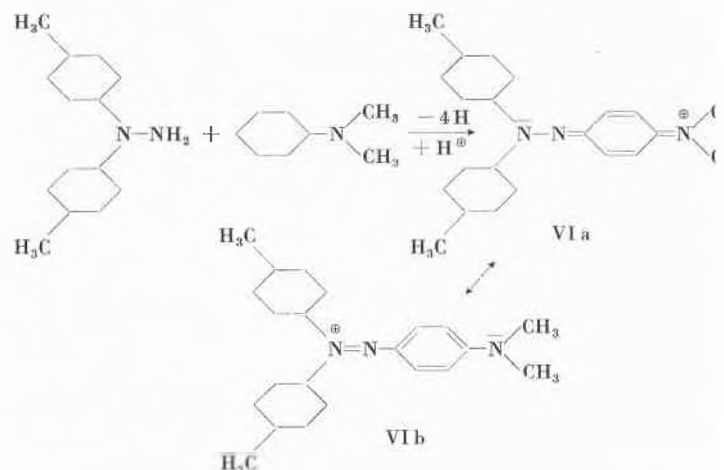
Im schwach alkalischen Milieu verbinden sich asymmetrische Diarylhydrazine auf Zusatz eines Dehydrierungsmittels fast augenblicklich mit genügend aktiven Phenolen, wobei, wie das Beispiel zeigt, vier Oxydations-



äquivalente aufgewendet werden müssen. Damit ist auch diese Reaktion wenigstens formal der oxydativen Kupplung der *p*-Phenylendiamine und der obigen «Hydrazone» analog. Die rotbraune Farbe der mit 20 bis 40 % Ausbeute isolierten Kupplungsprodukte weist auf ein mesomeres Bindungssystem hin, das am besten durch die formal unpolare Grenzstruktur Va und die zwitterionische Grenzstruktur Vb zu beschreiben ist. Aus der Anteiligkeit der letzteren Struktur leitet sich die Berechtigung ab, derartige Verbindungen im Zusammenhange mit der Azochemie zu besprechen.

b) Diarylhydrazine und aromatische Amine

Oxydiert man ein asymmetrisches Diarylhydrazin im Gemisch mit einem kupplungsfähigen aromatischen Amin in saurer Lösung, z. B. mit Eisen-III-chlorid, so bilden sich rasch rote bis violette Farbstoffe. Auch hier verläuft die Reaktion so, wie es die Analogie zu den Phenylen-diaminen bzw. «Hydrazonen» erwarten läßt,



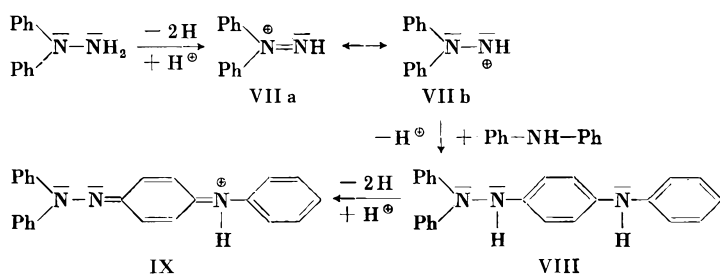
nämlich unter Verbrauch von vier Oxydationsäquivalenten. Wie das Beispiel zeigt, kommt die intensive Farbe einem Kation zu, das durch die beiden Grenzstrukturen VIa und VIb beschrieben werden muß. Infolge seines teilweise chinoiden Charakters erweist sich der Farbstoff, der in diesem Falle nicht analysenrein gewonnen werden konnte, sehr hydrolysenempfindlich. In saurer Lösung verblaßt die Farbe rasch, und man kann das freigesetzte Diarylhydrazin nachweisen.

Der entsprechende Diphenylaminfarbstoff, von dem im folgenden noch die Rede sein wird, ist dagegen viel stabiler, so daß er analysenrein isoliert werden kann.

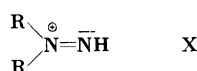
c) Zum Chemismus der Farbstoffbildung

Wenn auch im vorliegenden Falle noch keine Versuche zum Nachweis von reaktiven Zwischenstufen der zweifellos mehrstufigen Reaktion durchgeführt wurden, so halten wir uns doch auf Grund der aufgezeigten Analogien für berechtigt, einen Chemismus anzunehmen, wie er für die oxydative Kupplung der *p*-Phenylendiamine⁷ bzw. der obigen «Hydrazone»⁸ als erwiesen oder wenigstens als sehr wahrscheinlich gelten kann.

Danach ist zunächst eine Dehydrierung zum Diazonium-ion VII anzunehmen, das nun aus der Grenzstruktur VIIb heraus die Kupplungskomponente (hier Diphenylamin) elektrophil substituiert, wonach der zunächst entstehende Leukofarbstoff VIII sofort zum Farbstoff IX dehydriert wird.



Außer durch die genannte Analogie wird die vorgetragene Hypothese noch durch den Befund von W. R. McBRIDE und H. W. KRUSE⁹ gestützt, denen in ganz anderem Zusammenhang der Nachweis des Diazonium-ions X bei der Oxydation von asymmetrischen Dialkylhydrazinen in stark saurer Lösung gelang.



⁷ J. EGGERS und H. FRIESER, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 60 (1956) 372; J. EGGERS, *ibid.* 60 (1956) 987; L. K. J. TONG und M. C. GLESMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 5827, 79 (1957) 583, 592.

⁸ S. HÜNIG, H. BALLI, H. NÖTHER und H. GEIGER, *Liebigs Ann. Chem.* 628 (1959) 75.

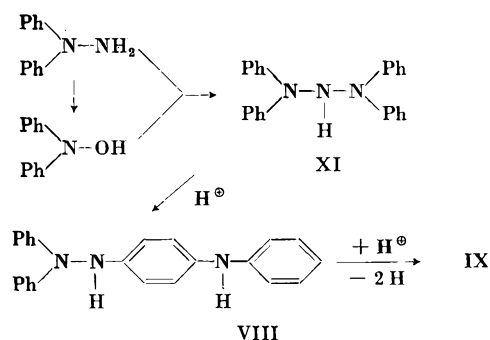
⁹ W. R. McBRIDE und H. W. KRUSE, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 572; W. H. URRY, H. W. KRUSE und W. R. McBRIDE, *ibid.* 79 (1957) 6568; W. R. McBRIDE und E. M. BENS, *ibid.* 81 (1959) 5546.

Das eben genannte Farbstoffbeispiel IX verdient besonderes Interesse, weil H. WIELAND bei seinen klassischen Untersuchungen über Hydrazinderivate bereits 1910 den gleichen Farbstoff gewonnen hat, und zwar ebenfalls durch saure Oxydation von asymmetrischem Diphenylhydrazin, allerdings ohne Zusatz von Diphenylamin als Kupplungskomponente¹⁰. Höchstwahrscheinlich wird in beiden Fällen der gleiche Reaktionsweg beschritten. H. WIELAND gibt jedoch den folgenden, völlig abweichenden Bildungsweg an, den er auf Grund sorgfältiger Versuche für sicher erwiesen hält.

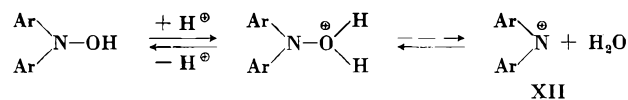
Danach wird asymmetrisches Diphenylhydrazin – in unbekannter Weise – zum Teil zu dem äußerst reaktiven Diphenylhydroxylamin oxydiert, welches sich mit dem Hydrazin zum hypothetischen Triazan XI verbindet, das sich nun zum oben schon genannten Leukofarbstoff VIII umlagert, der schließlich zum Farbstoff IX dehydriert wird.

Für diese Formulierung führt H. WIELAND u. a. die folgenden Beweisstücke an.

1. In Substanz eingesetztes Diphenylhydroxylamin bildet mit asymmetrischem Diphenylhydrazin ebenfalls den Farbstoff IX¹¹.
2. Diphenylhydroxylamin läßt sich durch Tetraphenylhydrazin ersetzen¹², von dem H. WIELAND früher schon gezeigt hatte, daß es in saurer Lösung in das – nicht gefaßte – Diphenylhydroxylamin und Diphenylamin gespalten wird.



Die «enorme Reaktivität» der Diarylhydroxylamine in saurer Lösung beruht zweifellos auf der Ausbildung des Diaryl-amenium-kations XII, das sowohl als elektrophiles Agens als auch als Dehydrierungsmittel wir-



ken kann, wofür verschiedene Beispiele sprechen¹³. Aus diesem Grunde stützen die WIELANDSchen Beweise den

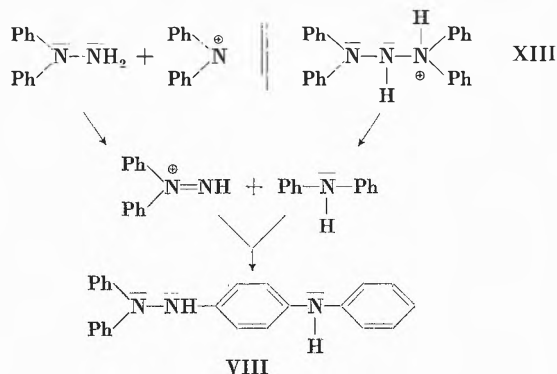
¹⁰ H. WIELAND und E. WECKER, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* 43 (1910) 3260.

¹¹ H. WIELAND und A. ROSEEN, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* 45 (1912) 494.

¹² H. WIELAND und ST. GAMBARJAN, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* 39 (1906) 1501.

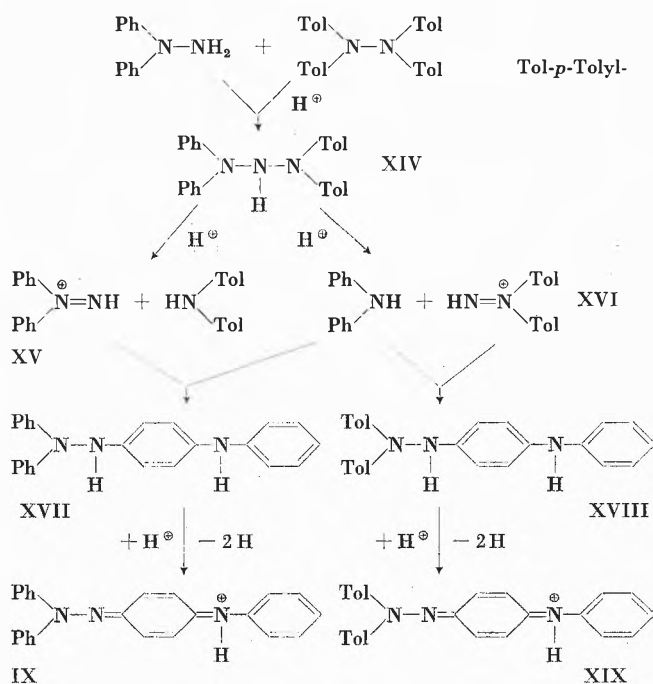
¹³ Vgl. K. H. MEYER und W. REPPE, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* 54 (1912) 327, dort weitere Literaturhinweise.

Reaktionsablauf im Sinne der oxydativen Kupplung gleichermaßen. Danach würde zwischen Diphenylhydrazin und Diphenylhydroxylamin bzw. dem Ameniumion XII ein Austausch der Oxydationsstufen stattfinden, woran sich die oben skizzierte elektrophile Substitution zum Leukofarbstoff VIII anschließt.



Der WIELANDSche Weg trifft ohnehin bald auf den unseren, denn die «Umlagerung» des hypothetischen Triazans in saurer Lösung ließe sich ohnehin nur als Spaltung des protonisierten Triazans (XIII) und anschließende «Kupplung» der beiden Partner verstehen. Diese Interpretation steht übrigens im Einklang mit der von H. WIELAND¹⁰ betonten Analogie zur Umlagerung der Diazoaminoverbindungen, die damals allerdings noch anders aufgefaßt wurde.

Die Frage lautet also: *Wirkt Diphenylhydroxylamin direkt als Oxydationsmittel oder führt es zunächst zur Bildung eines Triazans?* Diese Frage sollte sich aus dem Ergebnis der Reaktion zwischen asymmetrischem Diphenylhydrazin und Tetra-*p*-tolylhydrazin beantworten lassen. Nach H. WIELAND ist nämlich das folgende Reaktionsschema zu fordern:



Das zunächst entstehende unsymmetrische Triazan XIV wird je nachdem, an welches der beiden tertiären N-Atome ein Proton addiert wird, zum Diphenyl-diazonium-ion XV oder zum Di-*p*-tolyl-diazonium-ion XVI gespalten, welche die Bildung der beiden Leukofarbstoffe XVII und XVIII bewirken. Es muß also am Schluß ein Gemisch der beiden Farbstoffe IX und XIX vorliegen. Die Prüfung der Reaktionsfolge gründet sich auf zwei Voraussetzungen.

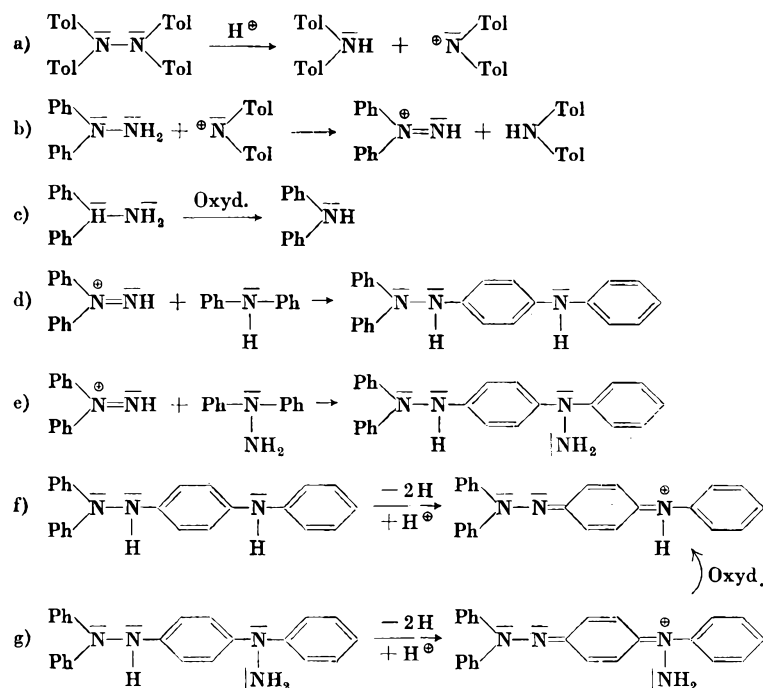
1. Die Farbstoffe IX und XIX müssen sich trennen lassen, was durch Papierchromatographie der Rohprodukte einwandfrei gelingt.
2. Die Diazoniumionen XV und XVI müssen ähnliche Kupplungsgeschwindigkeit besitzen. Der Versuch bestätigt auch dies. Die Oxydation eines Gemisches von asymmetrischem Diphenyl- und asymmetrischem Di-*p*-tolylhydrazin mit und ohne zugesetztem Diphenylamin erzeugt das erwartete Gemisch der beiden Farbstoffe IX und XIX.

Das Ergebnis des obigen beweisenden Versuches ist nun ganz eindeutig: *Es entsteht nur der Phenylfarbstoff IX.* Damit ist der WIELANDSche Weg über die Triazane ausgeschlossen. Diphenylhydroxylamin (bzw. seine Vorstufen) wirkt nur als Oxydationsmittel. Die Reaktion verläuft im Sinne der oxydativen Kupplung. Ungeklärt ist sowohl im obigen wie im WIELANDSchen Beispiel nur noch die Natur der Kupplungskomponente. Ist es das asymmetrische Diphenylhydrazin selbst oder daraus oxydativ gebildetes Diphenylamin? Mit beiden muß (auch in den weiter oben verwendeten Schemata!) gerechnet werden, wie es die Formelfolge für den beweisenden Versuch veranschaulichen soll.

Die einzelnen Stufen sind nach dem Vorausgeschickten ohne weiteres verständlich. Die elektrophile Substitution zur Leukostufe könnte nach d) und e) stattfinden. Da für die Schritte c) bzw. g) keine gesicherten Befunde vorliegen, sei auf die Auführung von Hypothesen verzichtet. Damit ist zugleich gezeigt, daß die Farbstoffbildung des Diphenylhydrazins allein unter Wirkung eines anorganischen Oxydationsmittels nach H. WIELAND¹⁰ die Bildung von Diphenylhydroxylamin nicht notwendig voraussetzt.

Mit dem vorgelegten Beispiel hat sich das Prinzip der oxydativen Kupplung von den *p*-Phenylendiaminen über recht unterschiedliche «Hydrazone» mit einem mehr oder weniger verkappten Amidrazonsystem und deren ω -Sulfonylderivate bis zu den asymmetrischen Diarylhydrazinen erweitern lassen. Es ist also in einem bemerkenswert breiten Bereich gültig und verdient Interesse sowohl wegen der Eigenart der sich abspielenden Reaktionen als auch wegen der Natur der entstehenden Produkte.

Die besprochenen Ergebnisse verdanke ich der selbständigen Mitarbeit von Herrn Dipl.-Chem. F. BRÜHNE. Sie bilden einen Teil seiner Dissertation. Die Untersuchungen wurden außerdem von dem Fonds der Chemischen Industrie großzügig gefördert.



Synthese unsymmetrischer Azoverbindungen

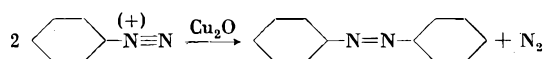
Von F. SUCKFÜLL und H. DITTMER

Aus dem Azo-Laboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

Bei der wichtigsten technischen Anwendung der Diazoverbindungen, der Azofarbstoffkupplung, findet sich der Stickstoff der Diazoniumgruppe im Endprodukt wieder. In einer Reihe anderer Umsetzungen, beispielsweise bei Sandmeyer-Reaktionen, wird dieser Stickstoff vollständig freigesetzt.

Daneben sind verschiedene Reaktionen bekanntgeworden, bei denen nur die Hälfte des Stickstoffs der Diazoniumgruppe abgespalten wird. Genauer gesagt: Zwei Moleküle Diazoniumverbindung treten in Reaktion unter Abspaltung von einem Molekül Stickstoff.

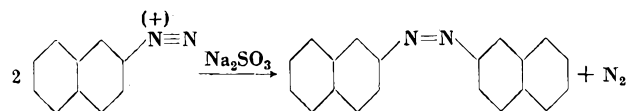
Die Einwirkung von ammoniakalischer Cuprosalzlösung führt nach VORLÄNDER¹ zur Bildung symmetrischer Azoverbindungen:



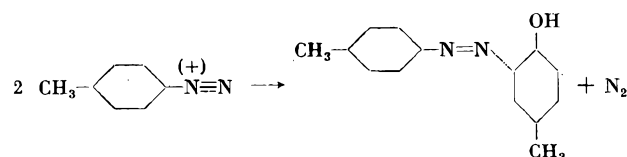
Die Entstehung solcher symmetrischer Azoverbindungen wird auch gelegentlich als Nebenreaktion bei der Sandmeyerschen Synthese beobachtet² und war erst

kürzlich Gegenstand einer Untersuchung von K. CLUSIUS und F. ENDTINGER³.

Die Darstellung von symmetrischen Azonaphthalinen durch Umsetzung von Diazoverbindungen der Naphthalinreihe mit Salzen der schwefligen Säure ist von M. LANGE in der deutschen Patentschrift 78225 vom 28. März 1894 beschrieben.



Nach Untersuchungen von HODGSON⁴ entstehen bei der Zersetzung einfacher Diazoverbindungen in der Nähe des Neutralpunktes Oxy-azo-verbindungen:



¹ Liebigs Ann. Chem. 320 (1902) 122.

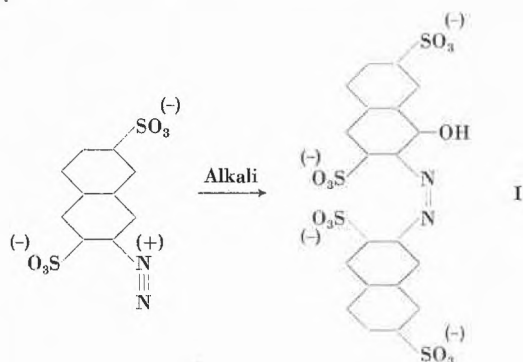
² Vgl. ERDMANN, Liebigs Ann. Chem. 272 (1892) 144.

³ Helv. Chim. Acta 43 (1960) 566.

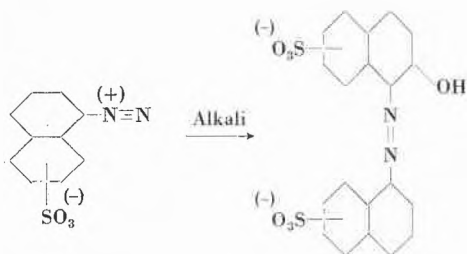
⁴ J. Chem. Soc. 1943, 379.

Die durch Zersetzung der Diazoverbindung primär gebildete Oxyverbindung wird hier – im Gegensatz zum Reaktionsverlauf in stark saurer Lösung – von einem Molekül noch nicht zersetzter Diazoverbindung unter Bildung des Oxyazofarbstoffs angekuppelt. In der Gesamtbilanz ist also auch bei dieser Reaktion die Hälfte des Stickstoffs der ursprünglichen Diazoverbindung abgespalten.

Bei der Weiterverfolgung einer Beobachtung von H. KRZIKALLA (Ludwigshafen) fand E. MESSMER⁵ einen andersartigen Reaktionsablauf für die Umsetzung von Diazoverbindungen der Naphthalinreihe in deutlich alkalischer Lösung. Unter Abspaltung der Hälfte des Diazostickstoffs entstehen auch hierbei Oxy-azo-Verbindungen; während aber bei der von HODGSON beschriebenen Reaktion die Oxygruppe an die Stelle einer ursprünglich vorhandenen Diazogruppe tritt, nimmt bei der Reaktion nach MESSMER die Oxygruppe die *o*-Stellung zur ursprünglichen Diazogruppe ein. So entsteht beispielsweise bei der Einwirkung von Alkali auf die Diazoverbindung der 2-Amino-naphthalin-3,7-disulfonsäure ein Derivat der 1-Oxynaphthalin-3,7-disulfonsäure:



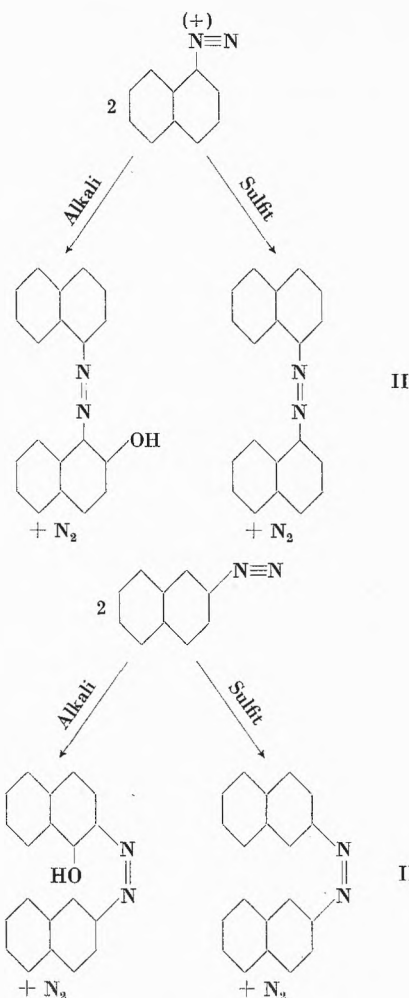
Umgekehrt werden aus den Diazoverbindungen von 1-Amino-naphthalin-sulfonsäuren Azoverbindungen der entsprechenden 2-Oxynaphthalin-Derivate erhalten:



Dabei darf die Eintrittsstelle für die Hydroxylgruppe nicht besetzt sein.

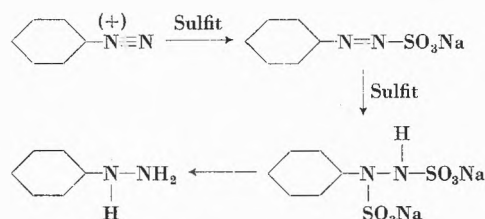
Beim Vergleich dieser Reaktion mit der ebenfalls auf die Naphthalinreihe beschränkten nach M. LANGE (Formel 2) ergibt sich insofern eine Parallele, als 1-Diazonaphthaline zum Kohlenstoff-Stickstoff-Gerüst des 1,1'-Azo-naphthalins führen und 2-Diazonaphthaline zum Kohlenstoff-Stickstoff-Gerüst des 2,2'-Azo-naphthalins.

⁵ Unveröffentlichte Versuche, Azo-Laboratorium Leverkusen, 1938.



Hiervon ausgehend interessierte uns die Frage, ob beide Reaktionen über eine gleiche Vorstufe ablaufen und ob weiter – nach Kenntnis dieser Vorstufe – auch eine unsymmetrische Synthese in bezug auf das Kohlenstoff-Stickstoff-Gerüst möglich wäre. Insbesondere war dabei an eine Ausweitung dieser Reaktion auf die Benzolreihe gedacht.

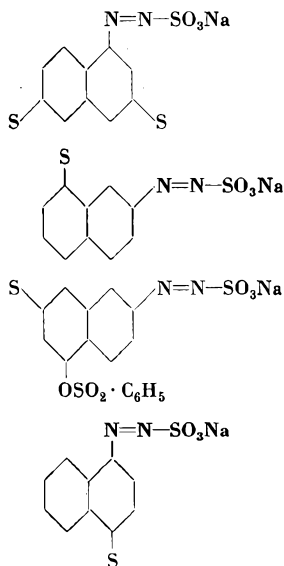
Die Sulfit-Reaktion nach M. LANGE steht in engem Zusammenhang mit der unterschiedlichen Stabilität der Diazosulfonate in der Benzolreihe einerseits und in der Naphthalinreihe andererseits⁶. Die Diazosulfonate der Benzolreihe sind recht beständige Verbindungen. Der Grundkörper Phenyl-diazo-sulfonat ist technisch wichtig als Zwischenstufe der Phenyl-hydrazin-synthese:



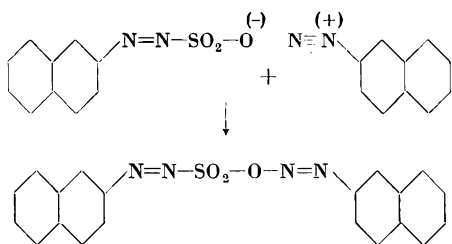
⁶ Vgl. K. HOLZACH, *Die aromatischen Diazoverbindungen*, S. 106–7.

Die Unbeständigkeit der Naphthalin-diazosulfonate zeigt sich bei der entsprechenden Synthese der Naphthylhydrazine, die häufig durch die Bildung größerer Mengen der symmetrischen Azo-naphthaline, d. h. durch die Sulfit-Reaktion nach LANGE, beeinträchtigt wird.

Es ergab sich, daß auch innerhalb der Naphthalinreihe deutliche Unterschiede in der Beständigkeit der Diazosulfonate bestehen. Es wurden verschiedenartige Diazonaphthaline, jeweils ein Mol, zu einer Vorlage von einem Mol Natriumsulfit und Acetattuffer gegeben. Durch Verfolgung der Stickstoffabspaltung und Vergleich der nach einer bestimmten Zeit gebildeten Azoverbindungen konnte festgestellt werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in der folgenden Reihe von oben nach unten zunimmt:

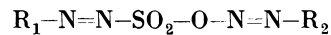


Besonders interessant war die Beobachtung, daß bei Verminderung der Sulfitmenge auf 1/2 Mol pro Mol Diazoverbindung in allen Fällen eine auffallende Beschleunigung der Reaktion erfolgte, verbunden mit einer erhöhten Abspaltung von Stickstoff und einer Steigerung der Ausbeute an symmetrischer Azoverbindung. Wir schließen daraus, daß bei der Azonaphthalinsynthese nach LANGE im Anschluß an die Bildung des Naphthyl-diazosulfonats eine Weiterreaktion mit der entsprechenden Naphthyl-diazoniumverbindung erfolgt.

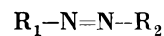


Wenn nun die LANGESche Reaktion tatsächlich über eine derartige Zwischenstufe verläuft, dann sollte auch eine Ausweitung auf unsymmetrische Endprodukte möglich sein. Aus einem Sulfonat $R_1-N=N-SO_3^{(-)}$ und einer

Diazoniumverbindung $R_2-N \equiv N^{(+)}$ (R_1 und R_2 zwei verschiedene Reste der Naphthalinreihe) sollte dann über eine Zwischenstufe

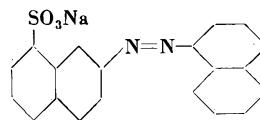


die unsymmetrische Azoverbindung



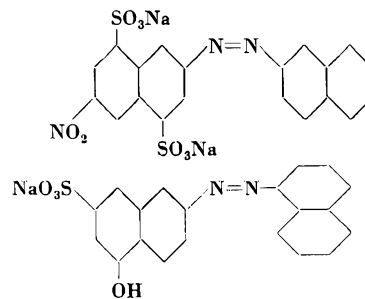
neben Stickstoff und Schwefelsäure entstehen.

Tatsächlich konnte durch Umsetzung des Diazosulfonats aus 2-Naphthylamin-8-sulfonsäure mit der Diazoniumverbindung aus 1-Naphthylamin die unsymmetrische Azoverbindung



in einer Ausbeute von 45% leicht erhalten werden. Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. (Im gleichen Lösungsmittel löst sich 1,1'-Azonaphthalin mit blauer und 2,2'-Azonaphthalin mit roter Farbe.)

In ähnlicher Weise wurden die folgenden Verbindungen

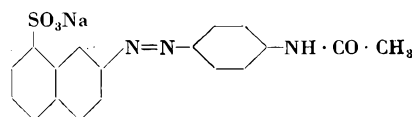


erhalten; letztere nach Verseifung des entsprechenden O-Benzol-sulfonsäure-esters.

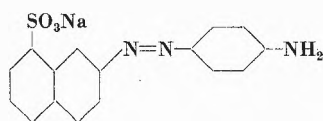
Nachdem hiermit grundsätzlich die Möglichkeit einer unsymmetrischen Synthese nachgewiesen war, ergab sich die weitere Frage, ob die als zweite Komponente eingesetzte Diazoniumverbindung unter allen Umständen der Naphthalinreihe angehören muß oder nicht.

Das bereits erwähnte Diazosulfonat aus 2-Naphthylamin-8-sulfonsäure wurde mit Diazoniumverbindungen der Benzolreihe umgesetzt. Mit den Diazoniumverbindungen aus 4-Nitranilin und aus 4-Acetylamidoanilin wurden eine deutlich negativ und eine deutlich positiv substituierte Diazoniumkomponente ausgewählt.

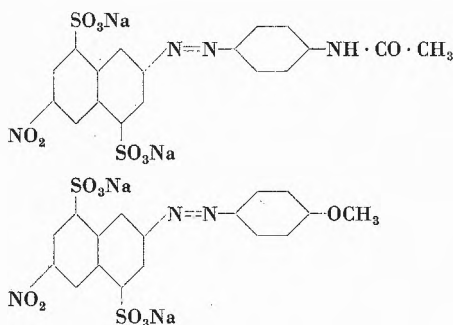
Es ergab sich, daß 4-Nitro-anilin nicht im gewünschten Sinne reagierte, dagegen konnte mit 4-Acetylamidoanilin mit einer Ausbeute von 70% die Verbindung



erhalten werden, die sich nach Verseifung als identisch erwies mit dem durch Kupplung von diazotierter 2-Naphthylamin-8-sulfonsäure mit Anilin erhältlichen Aminoazofarbstoff



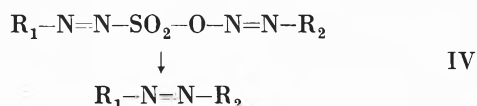
In ähnlicher Weise waren aus dem Diazosulfonat der 6-Nitro-2-naphthylamin-4,8-disulfonsäure und den Diazoniumverbindungen von 4-Acetylamidoanilin bzw. *p*-Anisidin die folgenden Azoverbindungen erhältlich:



Die erste Verbindung war nach Verseifung identisch mit dem durch Kupplung erhältlichen Anilin-Farbstoff, die zweite stimmte mit dem durch Phenolkupplung und anschließende Methylierung erhaltenen Vergleichspräparat überein.

Auch in anderen Fällen ergab sich, daß die als zweite Komponente einzusetzende Diazoniumverbindung der Benzolreihe angehören kann, wenn sie positiv substituiert ist. Ausgesprochen negativ substituierte Diazoniumverbindungen der Benzolreihe sind dagegen nicht geeignet. Die Grenze liegt etwa beim unsubstituierten Phenyl-diazoniumsalz.

Auch durch diese Versuche wird eine Zwischenstufe



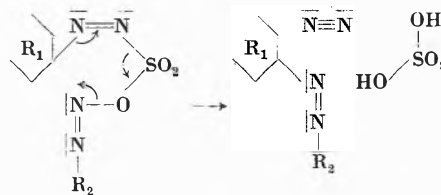
wahrscheinlich gemacht.

Es fragt sich nun, in welcher Weise sich der Übergang dieser Zwischenstufe zur Azoverbindung abspielt. Zunächst ist festzustellen, daß die Nebenreaktionen, die nicht zur Bildung der gewünschten Azoverbindung führen, bereits vor oder neben der Bildung der erwähnten Zwischenstufe ablaufen, wie noch gezeigt wird. Der in Formel IV skizzierte Übergang verläuft glatt. Die treibende Kraft ist der Energiegewinn, der sich bei der Freisetzung des energiearmen molekularen Stickstoffs ergibt.

Es ist besonders hervorzuheben, daß die nach Abspaltung von Stickstoff und Schwefelsäure verbleibenden beiden Teile ohne Konkurrenzreaktionen mit den in großem Überschuß vorhandenen Wassermolekülen zusammentreten. Es wäre sonst das Auftreten von Phe-

nolen bzw. Folgeprodukten daraus, zu beobachten, was nicht der Fall ist.

Aus allen diesen Gründen stellen wir für die Hauptreaktion den folgenden Mechanismus mit zyklischer Elektronenverschiebung zur Diskussion:



Aus dieser Formulierung ergeben sich sofort drei wichtige Konsequenzen:

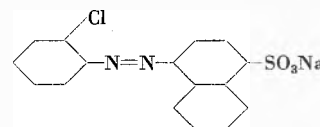
1. Das ursprünglich eingesetzte Diazoniumkation $R_2-N=N^+$ reagiert formal betrachtet als Diazo-anion $R_2-N=N^-$. Ein negativer Substituent in R_2 wird die Ausbildung der neuen N-C-Bindung erschweren, ein positiver Substituent den umgekehrten Effekt haben. Das ist einer der Gründe dafür, daß sich negativ substituierte Diazoniumverbindungen der Benzolreihe, die beim normalen Kupplungsvorgang die energischsten sind, für die hier behandelte Synthese nicht eignen. Ein weiterer Grund wird später behandelt.

2. Die vorgeschlagene Formulierung enthält eine eindeutige Aussage über die Herkunft des abgespaltenen Stickstoffs. Dieser Stickstoff muß danach der ursprünglichen Diazosulfonat-Komponente $R_1-N=N-SO_3^{(-)}$ entstammen. Diese Vorhersage kann mit den heutigen Hilfsmitteln nachgeprüft werden.

3. Die dritte Konsequenz ist die weitreichendste. Sie betrifft die stereochemische Seite des Problems. Nach der vorgeschlagenen Formulierung ist eine *syn*-(*cis*-) Konfiguration des Diazosulfonats $R_1-N=N-SO_3^{(-)}$ Voraussetzung für den zyklischen Mechanismus. Dagegen sollten – solange eine Umlagerung nicht erzwungen wird – *anti*-(*trans*-) Diazosulfonate nicht geeignet sein.

Hierdurch war die Frage aufgeworfen, ob die besondere Eignung der Naphthalin-diazosulfonate einfach darauf zurückzuführen ist, daß diese Verbindungen, wie bekannt⁶, der *syn*-Reihe angehören. In diesem Falle könnten auch Diazosulfonate der Benzolreihe, sofern sie *syn*-Konfiguration aufweisen, geeignet sein.

Tatsächlich konnten wir aus 2-Chlorphenyl-diazosynsulfonat und der Diazoniumverbindung von 1-Naphthylamin-4-sulfonsäure die unsymmetrische Azoverbindung

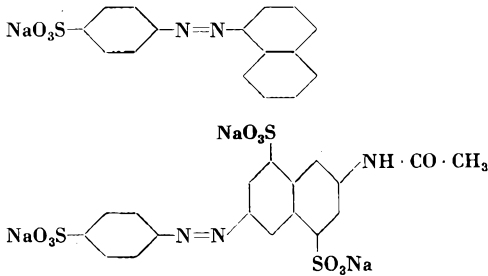


herstellen (Ausbeute etwa 70%), wobei es gleichgültig ist, ob die Reaktion unter Lichtabschluß oder bei Lichtzutritt durchgeführt wird. Dagegen ergab das entsprechende 2-Chlorphenyl-diazo-*anti*-sulfonat bei Licht-

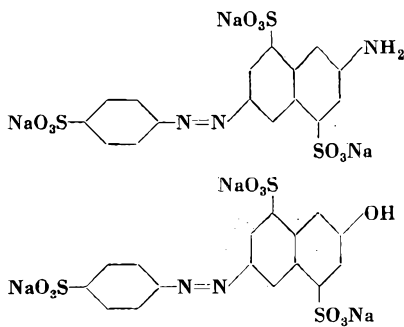
abschluß nur Spuren des Reaktionsproduktes. Hier war zur Bildung größerer Mengen der unsymmetrischen Azoverbindung Belichtung erforderlich, also Umlagerung von *trans* nach *cis*.

In anderen Fällen war der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit zwischen *syn*- und *anti*-Sulfonat nicht so ausgeprägt.

Das aus diazotierter 4-Sulfanilsäure erhaltliche *syn*-Sulfonat ergab mit den Diazoniumverbindungen aus 1-Naphthylamin und 2-Amino-6-acetylamido-naphthalin-4,8-disulfonsäure die Azoverbindungen

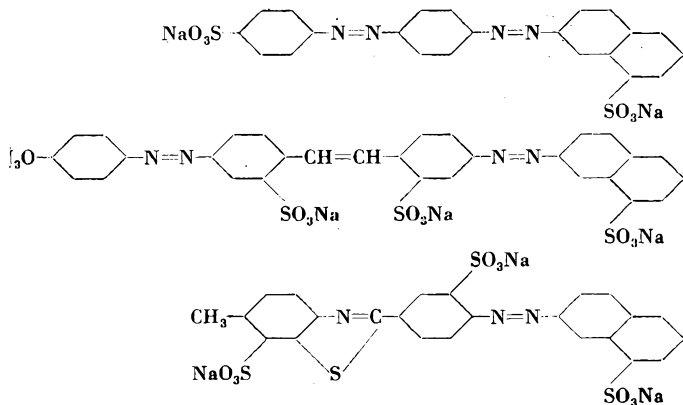


von denen der letzteren insofern eine besondere Bedeutung zukommt, als von ihr aus die sehr interessanten *amphi*-Amino- und *amphi*-Oxy-azoverbindungen



leicht zugänglich sind.

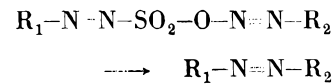
Die Reaktion ist nicht auf Sulfonate, die nur einen Kern enthalten, beschränkt, wie wir durch Herstellung der folgenden Azoverbindungen zeigen konnten:



Hierbei rührt der links aufgeführte Molekülteil jeweils von der Sulfonatkomponente $R_1-N=N-SO_3^{(-)}$ her. Als

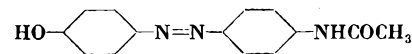
Diazoniumkomponente $R_2-N \equiv N^{(+)}$ wurde in allen Fällen 2-Diazonaphthalin-8-sulfonsäure gewählt.

Es war schon vorher ausgeführt worden, daß in der Reaktionsfolge



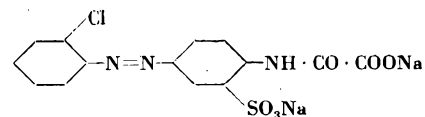
die Diazoniumkomponente $R_2-N \equiv N^{(+)}$ bei positiver Substitution von R_2 auch der Benzolreihe angehören kann. Da die Sulfonat-Komponente $R_1-N=N-SO_3^{(-)}$ bei *syn*-Konfiguration ebenfalls ein Benzolderivat sein darf, ist es möglich, bei Einhaltung der genannten Bedingungen nach der hier behandelten Reaktion auch solche Azoverbindungen $R_1-N=N-R_2$ herzustellen, bei denen R_1 und R_2 gleichzeitig der Benzolreihe angehören. Damit sind allerdings die Grenzen der präparativen Möglichkeiten erreicht.

Beispielsweise wurde aus dem *syn*-Sulfonat des diazotierten 4-Aminophenols und der Diazoniumverbindung aus 4-Amino-acetanilid die Azoverbindung

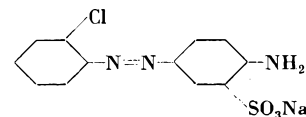


erhalten, die mit dem normalen Kupplungsprodukt aus diazotiertem 4-Amino-acetanilid und Phenol identisch war.

Aus 2-Chlorphenyl-diazo-*syn*-sulfonat und der Diazoniumverbindung von 4-Amino-1-oxalyl-aminobenzol-2-sulfonsäure wurde die Azoverbindung

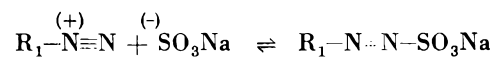


und daraus durch Verseifung die Amino-azoverbindung



gewonnen. Diese beiden Verbindungen dürften nach bisher bekannten Verfahren nur auf sehr umständlichen Wegen zugänglich sein.

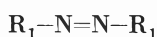
Es war ausgeführt worden, daß die Nebenreaktionen, die nicht zur Bildung der gewünschten Azoverbindung führen, bereits vor oder neben der Bildung der Zwischenstufe $R_1-N=N-SO_2-O-N=N-R_2$ ablaufen. Diese Nebenreaktionen beruhen darauf, daß die Bildung des *syn*-Diazosulfonats ein reversibler Vorgang ist:



Wird die zweite Komponente, also die Diazoniumverbindung $R_2-N \equiv N^{(+)}$ zugegeben, so kann es zur Bildung des Diazosulfonats $R_2-N=N-SO_3Na$ kommen. Bei der

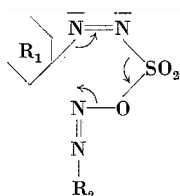
bereits erwähnten (negativ verlaufenden) Umsetzung des Diazosulfonats aus 2-Naphthylamin-8-sulfonsäure und der Diazoniumverbindung des 4-Nitranilins kommt als weitere Komplikation hinzu, daß das sehr reaktionsfähige 4-Nitrophenyl-diazoniumsalz das Sulfit weitgehend abfängt unter Regenerierung von 2-Diazo-naphthalin-8-sulfonsäure und Bildung von 4-Nitrophenyl-diazo-*anti*-sulfonat. Hierin ist der zweite und wichtigere Grund dafür zu suchen, daß Diazoniumverbindungen der Benzolreihe bei negativer Substitution als zweite Komponente nicht geeignet sind. Die hier mögliche Bildung eines *anti*-Sulfonats kann eine Reaktion im gewünschten Sinn vollständig unterbinden.

Wenn dagegen diese Komplikation nicht eintritt, d. h. wenn das Nebenprodukt $R_2-N=N-SO_3Na$ der *syn*-Reihe angehört, können theoretisch drei Azoverbindungen nebeneinander entstehen:



Es ist aber in den meisten Fällen möglich, durch entsprechende präparative Maßnahmen wenigstens die Bildung der einen unerwünschten Azoverbindung zu unterdrücken.

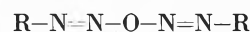
Die Unterscheidung von drei Azoverbindungen wird gegenstandslos, wenn R_1 und R_2 gleich sind, d. h. bei der Langeschen Synthese symmetrischer Azonaphthaline. Hierbei werden vielfach praktisch quantitative Ausbeuten erreicht, ein Hinweis darauf, daß die Weiterreaktion der Zwischenstufe



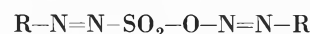
(hier R_1 gleich R_2) glatt verläuft.

In den Formelbildern II und III war der Langeschen Sulfitreaktion die Bildung von *o*-Oxy-azoverbindungen aus Diazonaphthalinen und Soda gegenübergestellt worden. Wegen des in beiden Fällen gleichen Kohlenstoff-Stickstoff-Gerüsts wurde zu Beginn unserer Untersuchungen mit der Möglichkeit gemeinsamer Vorstufen der beiden Reaktionen gerechnet. Die bisherigen Betrachtungen haben jedoch erkennen lassen, daß das Sulfit bei der Langeschen Reaktion nicht eines von mehreren geeigneten Reduktionsmitteln ist, bei dessen Anwesenheit an Stelle der Oxyazoverbindung die niedrigere Oxydationsstufe (ohne OH-Gruppe) entsteht. Es handelt sich vielmehr bei der Langeschen Reaktion um eine ganz spezifische Reaktion des Sulfits, und zwar bereits in der ersten Stufe.

Wenn damit auch die Frage nach gemeinsamen Vorstufen der beiden gegenübergestellten Reaktionen zu verneinen war, so hat uns doch der vielfach sehr glatte Verlauf der Sodareaktion – aus den gleichen Gründen, wie sie bei der Sulfitreaktion diskutiert wurden – an einen ähnlichen, ebenfalls zyklischen Mechanismus denken lassen. Wir hatten dabei die Vorstellung, daß die eingesetzte Diazoniumverbindung $R-N=N^{(+)}$ durch das Alkali in ein Diazotat $R-N=N^{(-)}-O$ umgewandelt wird, das mit einem zweiten Mol Diazoniumverbindung zu einer Zwischenstufe



zusammentritt, die der bisherigen Zwischenstufe

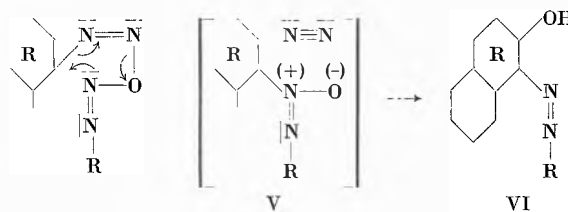


bei der Sulfit-Reaktion an die Seite zu stellen wäre.

Damit würde auch verständlich, warum einige Diazonaphthaline (z. B. 2-Diazonaphthalin-4,8-disulfonsäure) eine Farbstoffbildung erst dann geben, wenn nach dem Verrühren mit Alkali wieder sauer gestellt wird. In diesen Fällen wird die erforderliche gleichzeitige Anwesenheit von Diazotat und Diazoniumverbindung in dem für die betreffende Reaktion optimalen Verhältnis von der Diazotat-Seite her mit Säure leichter erreicht als von der Diazonium-Seite mit Alkali.

Als treibende Kraft für die Weiterreaktion dieser Zwischenstufe ist wiederum der Energiegewinn bei Abspaltung von molekularem Stickstoff anzusehen. Auch hier läßt das Fehlen von Reaktionsprodukten, die an Stelle der ursprünglichen Diazoniumgruppe eine OH-Gruppe tragen (die tatsächlich eintretende OH-Gruppe findet sich ja in der *o*-Stellung zur ursprünglichen Diazoniumgruppe!) darauf schließen, daß bei der Weiterreaktion der Zwischenstufe keine Konkurrenzreaktionen mit Wassermolekülen erfolgen. Vielmehr ist die Vereinigung der beiden Teile, die nach Abspaltung von Stickstoff aus der Zwischenstufe verbleiben, die eindeutig bevorzugte Reaktion.

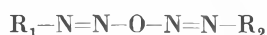
Wir stellen daher auch hier einen Mechanismus mit zyklischer Elektronenverschiebung zur Diskussion:



Die Azoxy-Stufe V ist in Klammern gesetzt, weil sie unter den gegebenen energetischen Bedingungen wohl unmittelbar in die *o*-Oxy-azo-endstufe VI übergeht. Es ist bekannt, daß Azoxy-naphthaline schon durch Licht

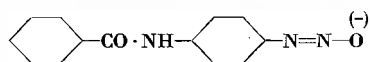
sehr leicht in Oxy-azo-naphthaline umgewandelt werden⁷.

Der vorgeschlagene Mechanismus läßt eine Möglichkeit sehen, sich von der Beschränkung auf einen symmetrischen Verlauf der Reaktion freizumachen. (Die Begriffe Symmetrie und Asymmetrie sollen sich hier lediglich auf das Kohlenstoff-Stickstoff-Gerüst der *o*-Oxy-azoverbindungen beziehen.) Durch Umsetzung eines Diazotats der Benzolreihe $R_1-N=N-O^{(-)}$ mit einer Diazoniumverbindung der Naphthalinreihe $R_2-N=N^{(+)}$ sollte über eine jetzt unsymmetrische Zwischenstufe

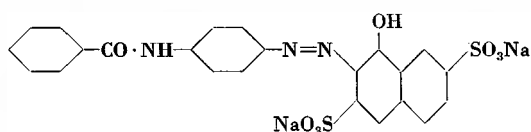


eine Oxy-azo-verbindung erhalten werden, die einen Benzolkern und einen Naphthalinkern enthält.

Als Diazoniumkomponente wurde 2-Diazonaphthalin-3,7-disulfonsäure verwendet, deren symmetrische Reaktion Formel I zeigt. Die Diazotatkomponente der Benzolreihe $R_1-N=N-O^{(-)}$ sollte so beschaffen sein, daß das unsymmetrische Reaktionsprodukt sich in der Löslichkeit vom symmetrischen deutlich unterscheidet. Weiter sollte nach den Erfahrungen bei der Sulfit-Reaktion das Diazotat der *syn*-(*cis*) Reihe angehören. Aus diesen Gründen wurde das aus 4-Benzoylamido-1-aminobenzol hergestellte *syn*-Diazotat

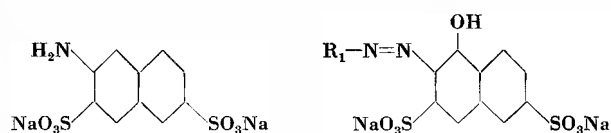


in alkalischer Lösung vorgelegt und mit 2-Diazonaphthalin-3,7-disulfonsäure versetzt. In wenigen Minuten war die unter lebhafter Stickstoffentwicklung verlaufende Farbstoffbildung beendet. Hauptreaktionsprodukt war der unsymmetrische Farbstoff

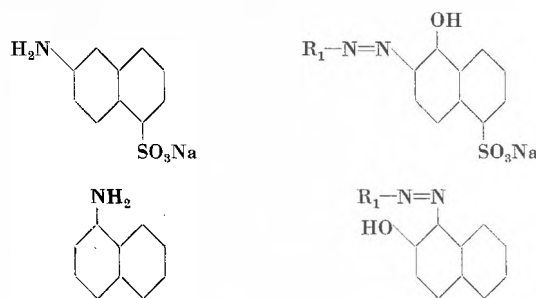


der sich mit dem entsprechenden Kupplungsprodukt aus 1-Naphthol-3,7-disulfonsäure als identisch erwies. Die Ausbeute kam der bei der Kupplung erreichten sehr nahe. Von der symmetrischen Azoverbindung (gemäß Formel I) entstand nur eine geringe Menge, die leicht abgetrennt werden konnte.

In ähnlicher Weise wurden mit dem gleichen *syn*-Diazotat die folgenden, rechts aufgeführten Oxy-azofarbstoffe erhalten, wenn als zweite Komponente die Diazoniumverbindung der jeweils links aufgeführten Aminonaphthalinverbindung verwendet wurde.

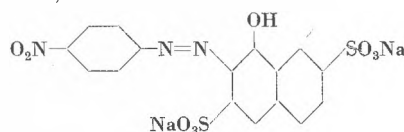


⁷ Chem. Ber. 45 (1912) 3426.



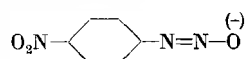
Eine Überraschung ergab die Gegenprobe mit Diazotaten $R_1-N=N-O^{(-)}$ der *anti*-(*trans*)-Reihe. Sie zeigten gegenüber den *syn*-Diazotaten keinen großen Unterschied, im Gegensatz zu der Situation bei der Sulfit-Reaktion, bei der ja die *syn*-Sulfonate gegenüber den *anti*-Sulfonaten deutliche Vorteile zeigten.

Bei Zugabe von 2-Diazonaphthalin-3,7-disulfonsäure zu einer alkalischen Lösung von 4-Nitrophenyl-*anti*-diazotat entstand unter Stickstoffentwicklung neben der symmetrischen Oxy-azo-verbindung (Formel I) die unsymmetrische,

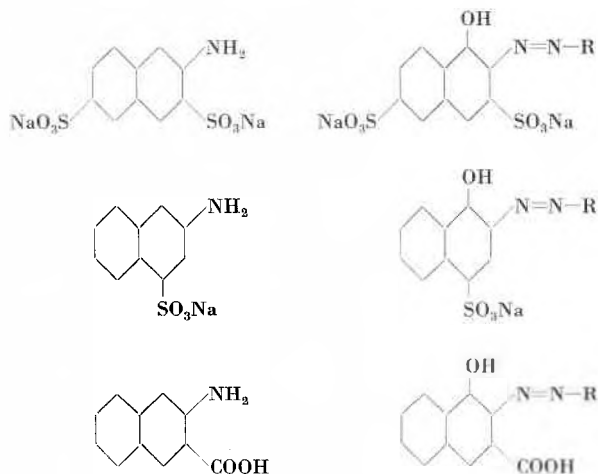


hier allerdings nur mit einer Ausbeute von 33%. Sie ist identisch mit dem Anteil an *o*-Oxy-azofarbstoff, der bei der Kupplung von diazotiertem 4-Nitranilin mit 1-Oxy-naphthalin-3,7-disulfonsäure neben viel *p*-Oxyazofarbstoff entsteht.

In ähnlicher Weise wurden aus der *anti*-Diazotatkomponente

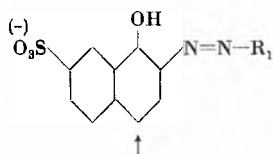


die in der folgenden Zusammenstellung rechts aufgeführten Oxy-azo-farbstoffe erhalten, wenn als zweite Komponente die Diazoniumverbindung der jeweils links aufgeführten Aminonaphthalin-Verbindung eingesetzt wurde.



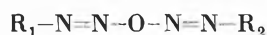
Wie das letzte Beispiel zeigt, sind auch Diazotate der Anthrachinonreihe für die Umsetzung geeignet.

Bei einigen der so erhältlichen 1-Oxy-naphthalin-azo-farbstoffen, z. B.



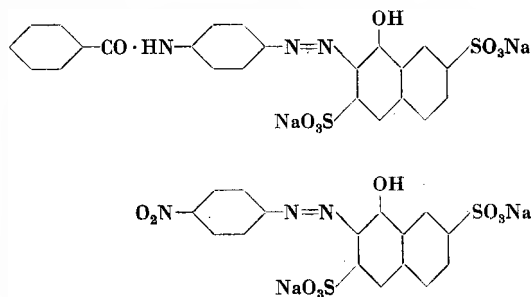
(aus Diazotat $R_1-N=N-O$ und 2-Diazonaphthalin-7-sulfonsäure) kann in sekundärer Reaktion durch noch vorhandene Diazoverbindung eine zweite Azogruppe in *para*-Stellung zur gebildeten Oxy-Gruppe eintreten. In diesen Ausnahmefällen treten aber auch bei der üblichen Farbstoffherstellung Schwierigkeiten auf, indem die normale Kupplung der betreffenden 1-Oxy-naphthaline primär überwiegend *para*-Kupplung, daneben *ortho*-Kupplung und Doppelkupplung liefert. Nach dem neuen Verfahren tritt der einfache *para*-Oxy-azofarbstoff überhaupt nicht auf; einer Neigung des primär gebildeten *ortho*-Oxy-azofarbstoffs zur Weiterkupplung kann durch Erhöhung der Diazotat-Komponente $R_1-N=N-O$ und rechtzeitiges Abbrechen der Reaktion begegnet werden.

Es fällt auf, daß in allen bisher aufgeführten Fällen die Oxygruppe in einen Naphthalinkern eintritt, und zwar in *ortho*-Stellung zur ursprünglichen Diazoniumgruppe. Dieser Sachverhalt könnte damit in Zusammenhang gebracht werden, daß als Diazoniumkomponente $R_2-N=N$ in allen bisherigen Fällen ein Naphthalinderivat eingesetzt wurde, während das Diazotat $R_1-N=N-O$ auch anderen Ringsystemen angehören konnte. Das würde bedeuten, daß die Oxygruppe in den Kern eintritt, der zur Diazoniumkomponente gehört. Dem steht aber entgegen, daß die angenommene Zwischenverbindung



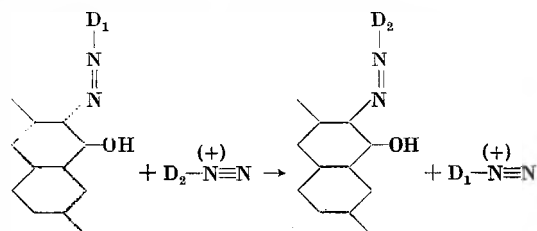
eine solche Vorrangstellung der Diazoniumkomponente nicht erkennen läßt, denn die gleiche Zwischenverbindung sollte auch aus einem Diazotat $R_2-N=N-O$ und einer Diazoniumkomponente $R_1-N=N$ erwartet werden. Es müßte also das zur bisherigen Arbeitsweise umgekehrte Verfahren, nämlich die Umsetzung eines Diazotats der Naphthalinreihe mit einer beliebigen Diazoniumverbindung, zur Bildung der gleichen *o*-Oxy-azoverbindungen führen. Dies ist tatsächlich der Fall.

Das Diazotat aus 2-Diazonaphthalin-3,7-disulfonsäure ergibt mit den Diazoniumverbindungen aus 4-Benzoylamino-1-aminobenzol und 4-Nitranilin die Oxyazoverbindungen

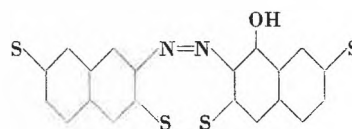


die bereits nach dem ersten Verfahren erhalten wurden. In ähnlicher Weise konnten auch andere Diazotate der Naphthalinreihe mit verschiedenartigen Diazoniumverbindungen umgesetzt werden. Dabei hat sich ergeben, daß bei stöchiometrischem Einsatz die Mengenverhältnisse von unsymmetrischem und symmetrischem Reaktionsprodukt bei beiden Arbeitsweisen verschieden sind, so daß in bestimmten Fällen das zweite, in anderen Fällen das erste Verfahren das vorteilhaftere ist.

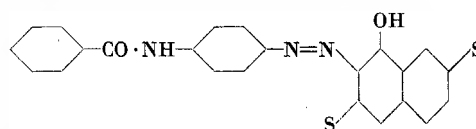
Besonders gegen das zweite Verfahren kann nun der Einwand erhoben werden, daß hier die Umkupplungsreaktion hereinspielt, d. h. die Verdrängung eines Diazoniumrestes $D_1-N=N$ durch einen zweiten $D_2-N=N$



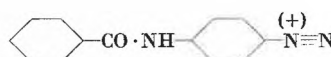
Man könnte nämlich so argumentieren, daß die alkalisch vorgelegte Naphthalinkomponente primär weitgehend in die symmetrische Oxyazoverbindung, etwa



übergeht und daß die unsymmetrische Oxyazoverbindung, etwa



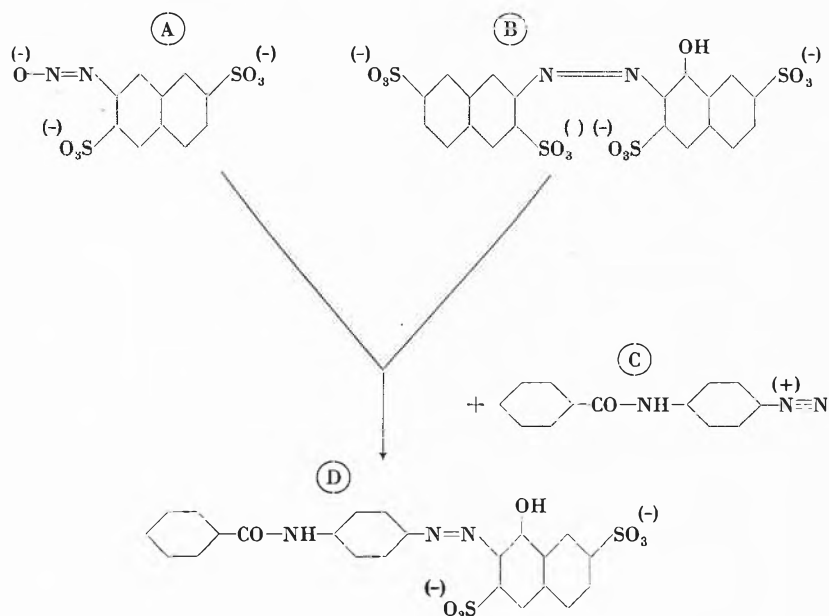
ihre Entstehung lediglich der Umkupplung durch die später zugesetzte zweite Komponente, hier speziell



verdankt.

Diese Umkupplung ist in unserem speziellen und auch in anderen, hier interessierenden Fällen durchführbar. Sie ist allerdings an einen bestimmten pH-Bereich gebunden, nach unten deswegen, weil für die Umkupplung (ebenso wie für die normale Kupplung) die Naphtholat-Dissoziationsstufe erforderlich ist, nach oben deswegen, weil die Diazoniumkomponente als Diazotat abgefangen wird.

Zur Entscheidung der Frage, ob die unsymmetrische Verbindung *D*



unmittelbar oder durch Umkupplung entsteht, wurde das Diazotat *A* und im Parallelversuch die korrespondierende Menge des symmetrischen Farbstoffes *B* in alkalischer Lösung mit der zweiten Komponente *C* behandelt.

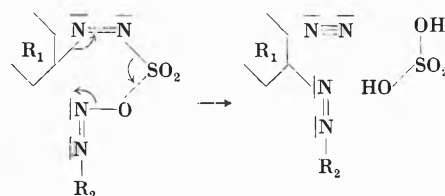
In dem für die Umkupplung optimalen pH-Bereich entstand von dem unsymmetrischen Farbstoff *D* im zweiten Fall eine deutlich geringere Menge als im ersten Fall. Unterhalb und oberhalb dieses pH-Bereichs konnte die Synthese nach der ersten Anordnung auch dann noch durchgeführt werden, wenn nach der zweiten Anordnung keine Umkupplung mehr erfolgte.

Mit anderen Komponenten konnte in einem pH-Bereich, in dem die symmetrische Reaktion nur in unbedeutendem Maß abläuft, der unsymmetrische Farbstoff in guter Ausbeute erhalten werden.

Damit ist die Realität der direkten Synthese von unsymmetrischen Oxyazoverbindungen aus Diazotat und Diazoniumverbindung gesichert. Die Endstufe kann zwar über eine Umkupplung entstehen, braucht es aber nicht.

Von der präparativen Seite wird man die Umkupplung nur begrüßen. Sie bietet, als zusätzliche Operation ausgeführt, sogar die Möglichkeit, in bestimmten Fällen das unerwünschte symmetrische Reaktionsprodukt in das gewünschte unsymmetrische umzuwandeln.

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild: Bei der Sulfid-Reaktion steht im Mittelpunkt die irreversible Umwandlung einer Zwischenstufe

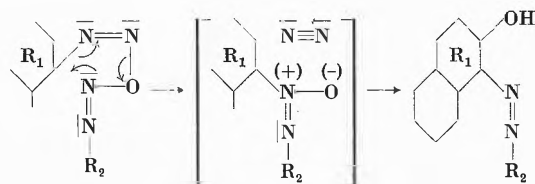


nach einem zyklischen Mechanismus. Die Zwischenstufe ist aus einem Diazo-Sulfonat und einer Diazoniumverbindung zusammengesetzt. Die Begrenzung des Anwendungsbereiches ergibt sich aus den beiden Forderungen:

Diazosulfonat: in der Regel *syn-Reihe*,
Diazoniumverbindung: Naphthalinderivat oder positiv substituiertes Benzolderivat.

Die Bedeutung des Verfahrens ist vor allem darin zu sehen, daß zur Darstellung unsymmetrischer Azoverbindungen, die auf dem Kupplungsweg nicht zugänglich sind, nur sehr unbefriedigende Methoden zur Verfügung stehen. Das neue Verfahren wird selbst in weniger glatt verlaufenden Fällen vorzuziehen sein, zumal die Ausführung sehr einfach ist.

Bei der zweiten betrachteten Hauptreaktion handelt es sich um die irreversible Umwandlung einer andersartigen Zwischenstufe



nach einem ähnlichen Mechanismus. Die postulierte Zwischenstufe ist aus einem Diazotat und einer Diazoniumverbindung zusammengesetzt, wobei eine dieser beiden Komponenten der Naphthalinreihe angehören muß. Nach der vorgeschlagenen Formulierung wird der mit dem Naphthalinkern (hier R_1) verbundene Stickstoff abgespalten; an dieser Stelle darf auch *syn*-Konfiguration erwartet werden. Dagegen sollte ein als Benzolderivat (hier R_2) eingesetztes Diazotat keiner Beschränkung hinsichtlich der sterischen Zuordnung unterliegen, wie jetzt rückblickend bestätigt werden kann.

Die Hauptbedeutung dieses zweiten Verfahrens liegt darin, daß auch solche Oxy-azoverbindungen hergestellt werden können, für die die erforderlichen Kupplungs-

komponenten entweder fehlen oder nicht zur gewünschten *ortho*-Kupplung führen.

Beide Synthesen sind in der Einfachheit ihrer Durchführung und in der Anspruchslosigkeit der erforderlichen Reagenzien der Kupplungsreaktion von Diazoverbindungen vergleichbar. Während aber die Kupplungsreaktion eine elektrophile aromatische Substitution durch die Diazokomponente darstellt, laufen die beiden hier vorgeschlagenen Formulierungen auf eine nucleophile aromatische Substitution durch eine Diazokomponente hinaus. Unabhängig von der endgültigen Auffassung über den Ablauf der besprochenen Synthesen bleibt festzuhalten, daß auch hier wieder die außerordentliche Wandlungsfähigkeit der aromatischen Diazoverbindungen zum Ausdruck kommt.

Reactions of Diazonium Salts with Phenols and Amines in Non-Aqueous Media

By W. BRADLEY and J. D. THOMPSON

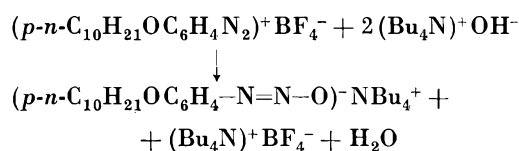
Clothworkers Research Laboratory, University of Leeds

Although diazonium salts have been known for more than a century only a few have been described which are soluble in benzene or ether and this has limited the study of their reactions.¹ In some investigations suspensions of diazonium salts or their complexes with zinc chloride have been used, but it was hoped to obtain simpler results in the present study from experiments in homogeneous solution.

Diazonium salts which are soluble in benzene are readily prepared by applying normal methods of diazotisation to alkoxyanilines having *n*-heptyl, *n*-decyl or cetyl groups in the alkoxy substituents. *p*-*n*-Decyloxybenzenediazonium fluoborate and the corresponding perchlorate, for example, are both soluble in cold benzene. The diazonium salts of this type are colourless to pale yellow crystalline compounds of low melting-point, most of which are stable when kept for long periods in the dry state. The solubility in benzene depends on the anion and whilst *p*-*n*-decyloxybenzenediazonium fluoborate forms a 4% solution in benzene at the room temperature the *chloride* and *toluene-p-sulphonate* are less soluble and the sulphate almost insoluble. The character of the *chloride* as a true diazonium salt is established by the following considerations. It reacts immediately and quantitatively with silver perchlorate in benzene forming silver chloride, and combines with stannic chloride to form the derivative $(C_{10}H_{21}OC_6H_4N_2)_2SnCl_6$. With iodine monochloride it forms $(C_{10}H_{21}OC_6H_4N_2)^+ICl_2^-$.

The diazonium character of the perchlorates and fluoborates is ensured by the nature of their anions.

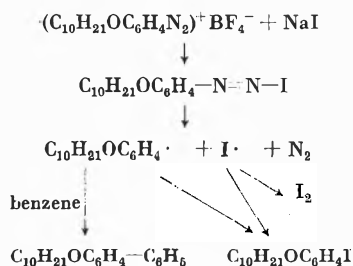
On the addition of a benzene solution of tetra-*n*-butylammonium hydroxide to one of *p*-*n*-decyloxybenzenediazonium fluoborate an orange colour develops immediately and increases in intensity until two mols of the base have been added. This corresponds to the formation of the tetra-*n*-butylammonium salt of the diazotate:



or of the related *isodiazotate*. The latter is the more probable because it does not couple to β -naphthol, nor to dimethylaniline, even after the addition of glacial acetic acid equivalent in amount to the base.

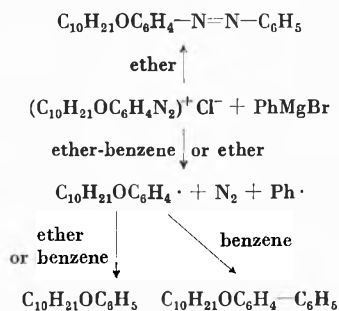
The reaction with sodium iodide follows a different course. On the addition of sodium iodide in dry acetone to a benzene solution of *p*-*n*-decyloxybenzenediazonium fluoborate *p*-*n*-decyloxyiodobenzene is formed together with iodine and *p*-*n*-decyloxydiphenyl, the two last mentioned products being present in equivalent amount. The proportion of these relative to *p*-*n*-decyloxyiodobenzene increases with dilution and this suggests the following course of events in which radical reactions play an important part:

¹ W. BRADLEY and J. D. THOMPSON, *Nature* 178 (1956) 1069.

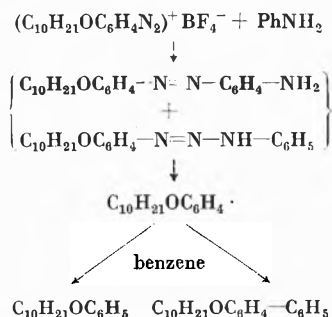


The product also contained a very small proportion of diphenyl which must have arisen through the intermediate formation of phenyl radicals.²

Addition of phenylmagnesium bromide prepared in ether to a benzene solution of *p-n*-decyloxybenzenediazonium chloride readily gave nitrogen but the expected *p-n*-decyloxyazobenzene was formed only in minute yield. The main products were *n*-decyloxybenzene, *p-n*-decyloxydiphenyl, and diphenyl. Evidently with Grignard reagents in benzene, although ionic reactions occur which result in the formation of unsymmetrical azo compounds, diazonium salts react mainly through radicals. When the reaction was carried out wholly in ether *p-n*-decyloxydiphenyl was no longer obtained but the yield of *n*-decyloxybenzene was greatly enhanced. In this medium the yields of azo compounds were higher. The following scheme summarises the observations:

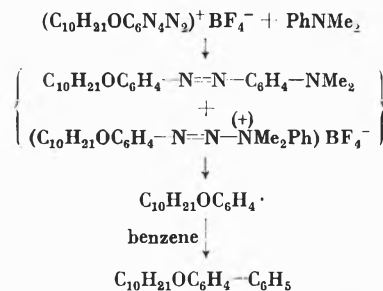


With aniline (2 mol) in benzene at 15° *p-n*-decyloxybenzenediazonium salts react to form *p-n*-decyloxydiazoamino-benzene and 4-amino-4'-*n*-decyloxyazobenzene. The diazoaminobenzene derivative is unstable and readily decomposes forming *n*-decyloxyphenyl radicals which react with the solvent to form *n*-decyloxybenzene and *p-n*-decyloxydiphenyl. The following scheme represents the course of the reaction:

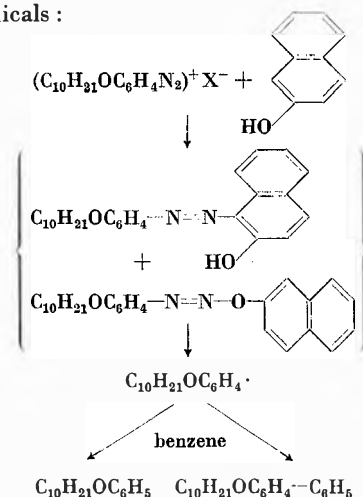


² *idem.*, *ibid.* 186 (1960) 631.

An analogous reaction occurs with dimethylaniline. In addition to the expected product of the reaction, 4-dimethylamino-4'-*n*-decyloxyazobenzene, there was formed also *p-n*-decyloxydiphenyl. This implies the intermediate formation of *n*-decyloxyphenyl radicals in such a scheme of reactions as:



The tendency for radical reactions to occur when benzene is used as the medium was shown also in the reaction of *p-n*-decyloxybenzenediazonium salts with the dry sodium salt of β -naphthol. In this example too, although 1-*p-n*-decyloxyphenylazo-2-naphthol is formed as the main product, there is produced also *p-n*-decyloxydiphenyl. The origin of this derivative is probably to be attributed to the intermediate formation of a diazo-ether which decomposes yielding *n*-decyloxyphenyl radicals:



No reaction occurs when free β -naphthol is added to a solution of *p-n*-decyloxybenzenediazonium fluoborate in benzene, but the expected azo compound is formed when pyridine or tetra-*n*-butylammonium hydroxide is present. The reaction in the presence of pyridine was investigated in greater detail.

In the first experiments the concentrations of the diazonium salt and β -naphthol were approximately the same (4×10^{-4} g mol); pyridine (6.38×10^{-4} g mol) was present also, and the combined volume of reactants and medium was 50 ml at $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$. Formation of the azo compound occurred, and at suitable intervals 2 ml portions of the solution were withdrawn and mixed with 25 ml of glacial acetic acid. A further quantity of the acid was then added to bring the total volume to 50 ml. The optical density of the solution was measured at

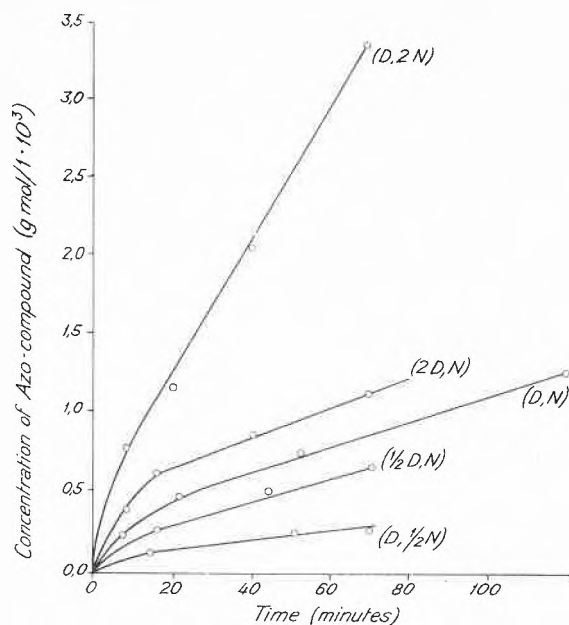


Fig. 1. The Rate of Coupling of *p-n*-Decyloxybenzenediazonium Fluoborate with β -Naphthol in Benzene (Pyridine)

466 $m\mu$ and the concentration of azo-compound present was obtained by comparison with a previously determined graph relating the optical density at 466 $m\mu$ of solutions of known concentrations of pure 1-*p-n*-decyloxyphenylazo-2-naphthol in a medium consisting of benzene (4 vol) and glacial acetic acid (96 vol). Over the concentration range studied (0 to 1.2 mg of azo-compound in 50 ml of solution) the graph was a straight line. The results are shown in the Tables 5 to 9 (Experimental) and graphically in Figure 1. It is clear from the curves that there is initially a brief, relatively rapid formation of azo-compound occurring during about 20 minutes, after which a much slower reaction takes place at an almost constant rate, though falling slowly with time. The overall rate of reaction may be gauged from the fact that after 2 hours the yield of azo-compound is approximately 16.5% of the theoretical, and 66% after 50 hours.

In subsequent experiments the initial concentration of the diazonium salt was varied and it was found that the amount of azo-compound formed at a given time was roughly proportional to the square root of the initial diazonium salt concentration.

Thus at $t = 70$ min the concentration of azo-derivative with different initial amounts of diazonium salt (β -naphthol and pyridine concentration fixed) was:

Table 1

Concentration of Azo-compound (g mol/l $\times 10^3$) = (a)	Relative Concentration of Diazonium Salt = (b)	(b) ^{-1/2} = (c)	(c)/(a)
0.625	0.5	0.707	1.13
0.875	1.0	1.000	1.14
1.125	2.0	1.416	1.26

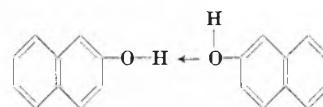
This implies that the diazonium salt is present mainly as a dimer, and that dissociation to a monomolecular form occurs, the monomer reacting as fast as it is formed. The view that an active monomeric form is being produced from a dimer would explain the observed initial rapid rate of coupling, because the diazonium salt solution when first prepared would be expected to contain the monomer at a higher concentration than at any subsequent time.

When the initial concentrations of the diazonium salt and pyridine were fixed and that of the β -naphthol was varied, it was found that the amount of azo-compound produced after a given time was approximately proportional to the square of the initial naphthol concentration. Thus at $t = 70$ min the concentration of azo-compound was related to the initial naphthol concentration as shown in the following table.

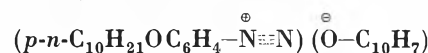
Table 2

Relative Initial Concentration of β -naphthol = (b)	Concentration of Azo-compound (g mol/l $\times 10^3$) = (a)	(b) ^{1.75} = (c)	(c)/(a)
10	0.30	56.2	187
20	0.875	189	216
40	3.40	635	186

At $t = 60$ min the corresponding values of $\frac{(c)}{(a)}$ are 204, 236 and 212. Evidently two molecules of β -naphthol are involved in the formation of one molecule of azo compound. This situation would arise if β -naphthol reacted relatively slowly with itself to form a dimer which then coupled with the diazonium salt, the coupling rate being faster than the dimerisation. One possible form of the dimer would be



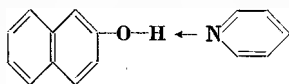
and in this it is possible that the nucleus on the left would couple more readily than that of single molecules of β -naphthol. Another possibility is that the diazonium fluoborate and β -naphthol react to form the ion-pair



which then reacts further with another molecule of β -naphthol, possibly by a mechanism analogous to that suggested by INGOLD³ to explain the rearrangement of diazoamino into aminoazo compounds.

The effect of pyridine is smaller than that of tetra-*n*-butylammonium hydroxide and no evidence could be obtained that pyridine perceptibly increased the ionisation of β -naphthol at the concentrations employed. It is possible that its accelerating effect is due to the formation of a pyridine- β -naphthol adduct:

³ C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, p. 612.



In addition pyridine tends to reverse the association of long-chain compounds.

In the presence of tetra-*n*-butylammonium hydroxide the coupling reaction was very fast indeed. Using the β -naphthol and *p*-*n*-decyloxybenzenediazonium fluoborate at concentrations of about 8×10^{-3} g mol/litre the coupling was complete within one minute, the amount of dye formed being proportional to the amount of the tetra-*n*-butylammonium hydroxide added until one equivalent of the base had been reached. This result could have arisen either because the base ionizes the β -naphthol or because the base reacts with the diazonium salt to form a more reactive derivative. These points were settled by the following considerations.

The importance of the ionisation of β -naphthol was shown in a series of experiments in which increasing amounts of tetra-*n*-butylammonium hydroxide were added to the β -naphthol before the diazonium salt was introduced. In each experiment coupling occurred very rapidly indeed, it was almost complete within one minute, and the amount of azo-compound formed was nearly proportional to the amount of base added up to one equivalent.

A very different effect was observed if the base was added to the diazonium salt first, the β -naphthol being added last. No coupling occurred under these conditions because the diazonium salt reacted very rapidly with the base to form a non-coupling, inactive isodiazotate. The same kind of reaction is already well known in aqueous solutions but what is remarkable about the reaction in benzene is the great ease with which it occurs. In aqueous solution it is usually necessary to employ an excess of concentrated alkali to produce the inactive isodiazotates, and it seems that the medium may play an important role in facilitating the second stage of the following reaction sequence:



The origin of this may be the same as for the reaction reported by PATTERSON and MONTGOMERIE⁴ who found that at 26° the rate of isomerisation of *syn*-anisaldoxime into the *anti*-form was about 50% faster in benzene than in methanol or ethanol (relative k_{26° : MeOH 2.07, EtOH 1.86, C₆H₆ 3.13%).

It may be mentioned that not only does the isodiazotate fail to react with β -naphthol, it does not react either with dimethylaniline even after the addition of glacial acetic acid equivalent in amount to the base present.

These results have an important bearing on the results which are obtained when the diazonium salt and

the β -naphthol are mixed first and then the base added later. Experiment shows that a high yield of azo-compound results, which indicates that the reaction of the base with β -naphthol is even faster than its reaction with the diazonium salt.

Following are the general points of interest which have emerged from a study of the chemistry of diazonium salts and the coupling reaction in benzene.

Diazonium salts containing higher alkoxy groups as substituents are soluble in benzene, fluoborates and perchlorates being more soluble than chlorides and toluene-*p*-sulphonates. Solutions of the chlorides show ion-exchange reactions with silver perchlorate and combine with stannic chloride and iodine monochloride like typical diazonium salts. Solutions of all the salts are stable at the room temperature. Addition of sodium iodide causes decomposition with formation of nitrogen, free iodine, alkoxyiodobenzenes and alkoxydiphenyls as the result of radical reactions. The first three products are obtained also when diazonium salts react with sodium iodide in water, but the formation of diphenyl and alkoxydiphenyls emphasises the radical character of the reaction in benzene. Analogous products are obtained when Grignard reagents are used. Here again the reaction is essentially radical in character though a ionic reaction occurs in small degree.

With aniline diazo-amino- and amino-azo-compounds are formed, as in aqueous solution, but the diazo-amino-compounds proved to be unstable, decomposing with formation of nitrogen, alkoxybenzenes and diphenyl. The formation of the last in particular emphasises the radical character of the reaction. Analogous results were obtained using dimethylaniline.

The main conclusion from these experiments is that diazonium salts in benzene react primarily by ionic reactions, but these are frequently succeeded by radical reactions due to the decomposition of diaziodides, diazoethers and diazo amino-compounds formed during the first stage of the total reaction.

These results are of interest for the further consideration of the coupling reaction in benzene.

In the absence of other reagents diazonium salts couple slowly with dimethylaniline and do not couple with β -naphthol. This is normal experience in aqueous solution, in which dimethylaniline is weakly reactive and β -naphthol inactive towards typical diazonium salts.

When an excess of tetra-*n*-butylammonium hydroxide is added to a benzene solution of *p*-*n*-decyloxybenzenediazonium fluoborate the diazonium salt reacts at once to form the corresponding *iso*-diazotate. This does not couple to either β -naphthol or dimethylaniline. In benzene, as in water therefore, it is the diazonium salt which is the reactive component.

On the other hand tetra-*n*-butylammonium hydroxide ionises the β -naphthol which then reacts immediately with the diazonium salt, the yield of azo-compound formed from equivalent quantities of diazonium salt and

⁴ T. S. PATTERSON and H. H. MONTGOMERIE. *J. Chem. Soc.* 101 (1912) 26.

naphthol being proportional to the amount of the hydroxide added, over the range 0.1 to 1.0 equivalents. These experiments show clearly how little is the coupling reaction affected in mechanism or speed by changing the medium from water to benzene.

The coupling reaction in benzene in the presence of pyridine follows a more complicated course. Addition of pyridine enables the reaction to proceed but the rate is much slower than with tetra-*n*-butylammonium hydroxide. Pyridine has no apparent effect on the diazonium salt, nor does it have any appreciable influence on the light absorption spectrum of β -naphthol in benzene. However, with the enormous effect of tetra-*n*-butylammonium hydroxide in mind it does seem possible that the whole of the effect of pyridine could be due to an increase in the reactivity of β -naphthol following association with the base.

In the pyridine-catalysed reaction the rate depends on the square root of the initial diazonium salt concentration, which suggests that the salt exists mainly as a dimer in benzene, the active monomeric form being produced from it at a low rate. The rate of dissociation of the dimeric form is not important in the tetra-*n*-butylammonium hydroxide catalysed reaction for the reason that the anion of β -naphthol is reactive enough to decompose the dimer.

A final point of interest is that β -naphthol and 1-D-2-naphthol couple at identically the same rate with *p*-*n*-decyloxybenzenediazonium fluoborate in benzene in the presence of pyridine. There is no kinetic isotope effect, such as ZOLLINGER⁵ found. Reference must be made also to the work of HUISGEN⁶ who observed that diazoacetates coupled with β -naphthol in benzene containing acetic acid.

The main conclusion from the work as a whole is that the coupling reaction in benzene is not essentially different from that which occurs in aqueous solution, but that by-products may arise from radical reactions if the conditions of coupling favour the formation of diazoethers or diazoamino compounds at the first stage of the total reaction.

Experimental

1,4-Di-n-decyloxy-2-nitrobenzene. A suspension of *p*-*n*-decyloxybenzene (27.0 g) in glacial acetic acid (700 cm³) was stirred at the room temperature whilst a solution of nitric acid (12.6 cm³, *d* 1.42) in glacial acetic acid (140 cm³) was added, heated slowly to 40°, and kept at this temperature for 20 min. The clear yellow solution was added to water (750 cm³), the precipitate which was formed was extracted with benzene (3 × 300 cm³), and the extracts were washed with 10% sodium hydroxide, then water. Evaporation of the solvent and distillation of the residue gave a pale yellow oil (29 g, b. p. 212 to 216°/0.05 mm.

Found: C 71.8, H 10.2, N 3.3%; C₂₆H₄₅NO₄ requires: C 71.7, H 10.4, N 3.2%.

On being heated for 20 h with hydrated sodium sulphide (50 g) in water (32 cm³) the nitro-derivative (17.0 g) in alcohol (100 cm³) gave 2,5-di-*n*-decyloxyaniline (11.5 g).

1,2-Di-n-decyloxy-4-nitrobenzene. A solution of nitric acid (9.0 cm³, *d* 1.42) in glacial acetic acid (100 cm³) was added at 24° over 15 min to a suspension of *o*-di-*n*-decyloxybenzene (19.0 g) in glacial acetic acid (100 cm³) and then the temperature was raised to 55°. The suspension which was formed was cooled, water (300 cm³) was added and the 1,2-di-*n*-decyloxy-4-nitrobenzene (20.5 g) so obtained was crystallised from alcohol in pale yellow needles, m. p. 67–69°.

Found: C 71.6, H 10.1, N 3.0%; C₂₆H₄₆NO₄ requires: C 71.7, H 10.4, N 3.2%.

On being refluxed for 12 h with hydrated sodium sulphide (80 g) in water (50 cm³) the nitro-compound (21.75 g) in alcohol (200 cm³) gave 14 g of 3,4-di-*n*-decyloxyaniline.

2,6-Dichloro-4-n-decyloxyacetanilide. On being stirred with glacial acetic acid (100 cm³) and acetic anhydride (28 cm³), 4-amino-3,5-dichlorophenol (48.5 g) gave 45.1 g of 2,6-dichloro-4-hydroxyacetanilide which was crystallised from aqueous methanol as felted needles, m. p. 217°.

Found: C 43.8, H 3.1, N 6.1%; C₅H₇NO₂Cl₂ requires: C 43.6, H 3.2, N 6.4%.

2,6-Dichloro-4-hydroxyacetanilide (22 g) refluxed for 6 h in ethanol (200 cm³) with *n*-decyl bromide (24.3 g) and sodium hydroxide (5.0 g) in water (10 cm³) gave 23.8 g of 2,6-dichloro-4-*n*-decyloxyacetanilide, crystallised from methanol as needles, m. p. 111–112°.

Found: C 60.1, H 7.5, N 3.7%; C₁₈H₂₇NO₂Cl₂ requires: C 60.0, H 7.5, N 3.9%.

On being refluxed for 4 h with a mixture of 10% hydrochloric acid (60 cm³) and ethanol (75 cm³) this derivative gave 2,6-dichloro-4-*n*-decyloxyaniline hydrochloride (19.8 g).

p-n-Decylsulphonylacetanilide. Prepared (80 g) by 6 h refluxing of *p*-acetamidobenzenesulphonic acid (80 g) in ethanol (600 cm³) with *n*-decyl bromide (88.5 g) and sodium hydroxide (17.6 g) in water (30 cm³). Crystallisation from benzene-light petroleum (b. p. 60 to 80°) gave *p*-*n*-decylsulphonylacetanilide as colourless needles, m. p. 99 to 100°.

Found: N 4.1, S 9.3%; C₁₈H₂₉NO₃S requires: N 4.1, S 9.4%.

This derivative (68 g) on being refluxed with concentrated hydrochloric acid (200 cm³) and ethanol (400 cm³) for 3 h gave 54 g of *p*-*n*-decylsulphonylaniline.

Other amines were prepared by alkylation of *p*-hydroxyacetanilide followed by hydrolysis. Analyses and m. pts. are shown in Table 3. Figures in parenthesis indicate softening temperatures. An asterisk means soluble in benzene.

p-n-Decyloxybenzenediazonium toluene-p-sulphonate. Prepared (44 g) by diazotizing *p*-*n*-decyloxyaniline hydrochloride (29.4 g) in water (750 cm³) with sodium nitrite (7.3 g) in water (25 cm³) at 20°, and the addition of toluene-*p*-sulphonic acid monohydrate (30 g) in water (90 cm³). The pale yellow oil which separated gradually solidified. Crystallisation from benzene at 60° gave colourless needles, m. p. 114° (decomp.),

Found: C 63.8, H 7.6, N 6.5, S 7.6%; C₂₃H₃₂N₂O₄S requires: C 63.9, H 7.4, N 6.5, S 7.4%.

The chloride formed colourless blades (decomp. 92°); it could not be analysed satisfactorily because hygroscopic. The fluoborate (33.0 g) prepared by the addition of sodium fluoborate (11.6 g) in water (100 cm³) to a solution of the diazonium chloride obtained from *p*-*n*-decyloxyaniline hydrochloride (28.6 g) was crystallised from ethanol as colourless needles which softened at 88° and decomposed at 108°.

Found: C 55.4, H 7.6, N 8.2%; C₁₈H₂₅N₂OBF₄ requires: C 55.2, H 7.2, N 8.1%.

⁵ H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 1597.

⁶ R. HUISGEN, *Liebigs Ann. Chem.* 574 (1951) 184.

Table 3

Substituent	Derivative	m. p. (°C)	Found					Compound	Required				
			C	H	N	S	Cl		C	H	N	S	Cl
<i>p-n</i> -Butoxy	HBr*	170	—	—	5.7	—	—	C ₁₀ H ₁₆ NOBr	—	—	5.6	—	—
	β-C ₁₀ H ₇ SO ₃ H	222	—	—	3.7	—	—	C ₂₀ H ₂₇ NO ₄ S	—	—	3.8	—	—
<i>p-n</i> -Heptyloxy	HCl*	242 (105)	—	—	5.9	—	—	C ₁₃ H ₂₂ NOCl	—	—	5.8	—	—
	<i>p</i> -C ₇ H ₇ SO ₃ H	140 (122)	—	—	3.9	—	—	C ₂₀ H ₂₉ NO ₄ S	—	—	3.7	—	—
	<i>N</i> -acetyl	90–91	—	—	5.6	—	—	C ₁₅ H ₂₃ NO ₂	—	—	5.6	—	—
<i>p-n</i> -Decyloxy	HCl*	242 (108)	—	—	4.9	—	—	C ₁₆ H ₂₈ NOCl	—	—	4.9	—	—
	<i>p</i> -C ₇ H ₇ SO ₃ H*	127	—	—	3.3	—	—	C ₂₃ H ₃₅ NO ₄ S	—	—	3.5	—	—
	<i>N</i> -acetyl	92	—	—	5.1	—	—	C ₁₈ H ₂₉ NO ₂	—	—	4.8	—	—
<i>p</i> -Cetyloxy	<i>p</i> -C ₇ H ₇ SO ₃ H*	164 (126)	—	—	2.7	—	—	C ₂₉ H ₄₇ NO ₄ S	—	—	2.8	—	—
	<i>N</i> -acetyl	96–97	—	—	3.7	—	—	C ₂₄ H ₄₁ NO ₂	—	—	3.7	—	—
<i>p</i> -Benzyloxy	<i>p</i> -C ₇ H ₇ SO ₃ H	186	—	—	4.3	—	—	C ₂₀ H ₂₁ NO ₄ S	—	—	3.8	—	—
<i>o</i> -Decyloxy	<i>p</i> -C ₇ H ₇ SO ₃ H*	91–92	65.1	8.2	3.4	7.7	—	C ₂₃ H ₃₅ NO ₄ S	65.6	8.3	3.3	7.6	—
	<i>N</i> -acetyl	55–56	—	—	4.9	—	—	C ₁₈ H ₂₉ NO ₂	—	—	4.8	—	—
3-Allyl-4- <i>n</i> -decyloxy	HCl*	89–91	70.1	9.6	4.7	—	11.0	C ₁₆ H ₃₂ NOCl	70.0	9.8	4.3	—	10.9
	<i>N</i> -acetyl	104–106	76.2	9.9	4.3	—	—	C ₂₁ H ₃₃ NO ₂	76.1	10.0	4.2	—	—
2,5-Di- <i>n</i> -decyloxy	base	42–44	77.2	11.8	3.6	—	—	C ₂₆ H ₄₇ NO ₂	77.0	11.6	3.5	—	—
	HCl*	116–118	—	—	3.5	—	8.0	C ₂₆ H ₄₈ NO ₂ Cl	—	—	3.2	—	8.1
	<i>p</i> -C ₇ H ₇ SO ₃ H*	133–134	69.1	9.6	2.3	5.4	—	C ₃₅ H ₅₅ NO ₅ S	68.7	9.5	2.4	5.6	—
	<i>N</i> -acetyl	64–66	75.0	10.8	3.2	—	—	C ₂₈ H ₄₉ NO ₃	75.2	11.0	3.1	—	—
3,4-Di- <i>n</i> -decyloxy	base	44–45	77.2	11.7	3.6	—	—	C ₂₆ H ₄₇ NO ₂	77.0	11.6	3.5	—	—
	<i>p</i> -C ₇ H ₇ SO ₃ H*	143–144	69.1	9.6	2.5	5.5	—	C ₃₃ H ₅₅ NO ₅ S	68.7	9.5	2.4	5.6	—
	<i>N</i> -acetyl	101	75.2	10.8	3.1	—	—	C ₂₈ H ₄₉ NO ₃	75.2	11.0	3.1	—	—
2,6-Dichloro-4- <i>n</i> -decyloxy	HCl	192	—	—	3.9	—	—	C ₁₆ H ₂₆ NOCl ₃	—	—	4.0	—	—
	<i>N</i> -acetyl	111–112	60.1	7.5	3.7	—	—	C ₁₈ H ₂₇ NO ₂ Cl ₂	60.0	7.5	3.9	—	—
<i>p-n</i> -decyl sulphonyl	base	112	64.8	9.0	4.9	10.7	—	C ₁₆ H ₂₇ NO ₂ S	64.6	9.1	4.7	10.8	—
	HCl	221 (dec.)	58.0	8.5	4.2	9.8	11.1	C ₁₆ H ₂₈ NO ₂ S	57.6	8.4	4.2	9.6	10.6
	<i>N</i> -acetyl	99–100	—	—	4.1	9.3	—	C ₁₈ H ₂₉ NO ₃ S	—	—	4.1	9.4	—

Its solubility in benzene was approx. 4% at 21°. The perchlorate crystallised from ethanol as blades, m. p. 92° (decomp.).

Found: C 53.5, H 7.3, N 8.1, Cl 10.2%; C₁₆H₂₅N₂O₅Cl requires: C 53.3, H 6.9, N 7.8, Cl 9.9%.

p-n-Decyloxybenzenediazonium chloride-zinc chloride double salt crystallised from acetone or ethanol as colourless blades or plates, m. p. 121° (decomp.).

Found: C 52.7, H 6.8, N 7.9%; C₃₂H₅₀N₄O₂Cl₄Zn requires: C 52.7, H 6.9, N 7.7%.

All four salts were soluble in benzene.

Reactions in benzene

(1) A solution of silver perchlorate (0.736 g, dried at 110°) in dry benzene (15 cm³) at 40° was added with stirring to one of *p-n*-decyloxybenzenediazonium chloride (1.057 g) in benzene (15 cm³) at 63°. After 2 h the precipitate of silver chloride was collected, washed with benzene, and dried (0.503 g, calc. 0.5105 g). Addition of the benzene mother liquors and washings to a solution of β-naphthol (0.6 g) in benzene (20 cm³) containing pyridine (0.5 cm³) gave pyridine perchlorate, m. p. 286° (0.61 g, calc. 0.64 g) and 1-*p-n*-decyloxyphenylazo-2-naphthol (1.22 g, calc. 1.24 g), m. p. 76 to 77°, after crystallisation from ethanol.

(2) A solution of stannic chloride (0.26 g) in dry benzene (10 cm³) added to a suspension of *p-n*-decyloxybenzenediazonium chloride (0.59 g) in the same solvent (20 cm³) gave bis

(*p-n*-decyloxybenzenediazonium hexachloros innate (0.25 g) which was crystallised as white needles, decomp. 126°.

Found: C 44.9, H 5.7, N 6.6, Cl 25.1%; C₃₂H₅₀N₄O₂Cl₆ Sn requires: C 45.0, H 5.9, N 6.6, Cl 25.0%.

(3) Iodine trichloride (1.3 g) in dry benzene (10 cm³) at 5° was stirred into a suspension of *p-n*-decyloxybenzenediazonium chloride (1.5 g) in the same medium (25 cm³) at 20°. A voluminous yellow precipitate was formed. This dissolved on being heated to 50° and on being cooled the solution gave *p-n*-decyloxybenzenediazonium dichloroiodide (2.3 g, yield, 99%) which was crystallised from benzene as pale yellow plates, m. p. 118° (decomp.).

Found: C 42.1, H 5.4, N 6.1%; C₁₆H₂₅N₂OICl₂ requires: C 41.8, H 5.5, N 6.1%.

9.525 mg of this derivative gave 10.81 mg (required 10.80 mg) of mixed silver halides.

The same derivative (0.3 g) was formed by the reaction of iodine monochloride (0.12 g) with *p-n*-decyloxybenzenediazonium chloride (0.2 g) in benzene (10 cm³).

(4) a) A solution of aniline (2.32 g) in benzene (25 cm³) was stirred for 1 h with one of *p-n*-decyloxybenzenediazonium toluene-*p*-sulphonate (10.8 g) in benzene (250 cm³) at 62°. Aniline toluene-*p*-sulphonate (3.2 g, m. p. 226 to 228° and 238° after crystallisation from aqueous ethanol) separated overnight. The suspension was filtered, the filtrate chromatographed on alumina, and the bands developed with benzene. The first 125 cm³ of eluate was evaporated and the residue so

obtained was crystallised from ethanol; *p-n*-decyloxydiphenyl (2.0 g) m. p. 76 to 78°, undepressed by the authentic derivative, was obtained. The mother liquor was evaporated and the residual oil distilled to give diphenyl (25 mg) as a white sublimate, m. p. 58 to 66°, *n*-decyloxybenzene (0.4 g) as a pale yellow oil, b. p. 90 to 140° (bath temp.)/0.01 m. m., and *p-n*-decyloxydiphenyl (0.15 g).

b) When the amount of aniline was 4.65 g and the reaction was at 20° for 30 h the products were aniline toluene-*p*-sulphonate (6.3 g, m. p. 234°), *p-n*-decyloxydiphenyl (1.15 g), diphenyl (0.12 g) and *p*-decyloxybenzene (0.42 g). After 750 cm³ of eluate had been removed from the column the next 600 cm³ was collected and evaporated. The solid (0.8 g) so obtained gave 4-amino-4'-decyloxyazobenzene (0.25 g), m. p. 100 to 102°, not depressed by the authentic derivative, after crystallisation from light petroleum (b. p. 40 to 60°).

c) Aniline (1.86 g) and *p-n*-decyloxybenzenediazonium toluene-*p*-sulphonate (4.32 g) stirred in benzene (25 cm³) gave a precipitate of aniline toluene-*p*-sulphonate (2.4 g) and a mother liquor which was chromatographed on alumina. Several bands were formed and from these were obtained diphenyl (a trace), *n*-decyloxybenzene (50 mg) and *p-n*-decyloxydiphenyl (150 mg). The fourth band on being eluted with benzene (1350 cm³) gave a solution which afforded a brown oil (1.6 g) on evaporation. Crystallisation of this from ethanol gave *p-n*-decyloxydiazoaminobenzene (1.1 g). The third band eluted with a mixture of benzene and acetone (600 cm³ of 10:1) gave a brown oil which was crystallised from ethanol. A solid (0.22 g), m. p. 106 to 130°, separated and a mother liquor was obtained. From this evaporation to dryness and crystallisation from light petroleum (b. p. 40 to 60°) gave 4-amino-4'-decyloxyazobenzene (0.12 g), m. p. 99 to 101°, not depressed by the authentic derivative, after further crystallisation. The material, m. p. 106 to 130°, on being crystallised from ethanol and light petroleum (b. p. 40 to 80°) gave brown needles, m. p. 118 to 119°.

Found: C 74.3, H 9.1, N 11.5%; C₃₅H₅₅N₅O₂ requires: C 74.4, H 9.0, N 11.4%.

(5) a) Dimethylaniline (2.4 g) and *p-n*-decyloxybenzenediazonium chloride (3.0 g) were stirred in dry benzene (60 cm³) at 60° and then kept overnight. Excess of dilute aqueous sodium hydroxide was then added and the organic layer was separated, washed, concentrated to 30 cm³ and then chromatographed on alumina. Several bands were formed and from these were obtained by elution and crystallisation *p-n*-decyloxydiphenyl (0.4 g), 4-dimethylamino-4'-*n*-decyloxyazobenzene (0.9 g) and a derivative which crystallised from ethanol as brownish-yellow needles (80 mg), m. p. 101 to 103° and gave a violet coloration with hydrochloric acid.

Found: C 75.3, H 9.0, N 11.2%; C₂₄H₃₅N₃O requires: C 75.6, H 9.2, N 11.0%

b) Dimethylaniline (1.21 g) and *p-n*-decyloxybenzenediazonium toluene-*p*-sulphonate (2.16 g) were stirred in dry benzene (35 cm³) at the room temperature for 5 days, by which time the mixture no longer gave a red coloration when shaken with an aqueous solution of R-salt. Dimethylaniline toluene-*p*-sulphonate had separated as a red oil and the dark mother liquor was decanted and chromatographed on alumina. The products obtained were *p-n*-decyloxydiphenyl (15 mg), 4-dimethylamino-4'-*n*-decyloxyazobenzene (1.45 g, m. p. 103°) and a derivative (6 mg), m. p. 84 to 100°, which gave a violet coloration with hydrochloric acid.

(6) a) A solution of sodium iodide (3.832 g, 1 mol) in acetone (25 cm³) was added dropwise with stirring to a solution of *p-n*-decyloxybenzenediazonium fluoborate (7.050 g, 1 mol) in dry benzene (200 cm³) at 21°. Each drop produced a yellow coloration and a brisk evolution of gas; a precipitate of sodium fluoborate was formed. After 1 h the amount of free iodine, (0.152 mol) was determined in the supernatant brown solution by titration with standard sodium thiosulphate. The whole of the reaction product was then extracted with sodium thiosulphate solution, then the benzene solution was washed with water, dried and evaporated. The residual dark brown solid (6.2 g) was taken up in benzene (10 cm³) and chromatographed on alumina. Three bands were formed and from these were obtained diphenyl (a trace), *p-n*-decyloxyiodobenzene, m. p. 21 to 22.5° (4.3 g, 0.6 mol) and *p-n*-decyloxydiphenyl, m. p. 74 to 78° (0.845 g, 0.137 mol), which after further crystallisation did not depress the m. p. of the authentic derivative.

b) When the volume of benzene used was 600 cm³ the products of the reaction were iodine (0.258 mol), diphenyl (0.0005 g), *p-n*-decyloxyiodobenzene (3.3 g, 0.46 mol) and *p-n*-decyloxydiphenyl (1.63 g, 0.263 mol).

Reaction of Diazonium Salts with β -Naphthol in Benzene

a) β -Naphthol (2.88 g, 1 mol) in dry ether (40 cm³) was converted into the sodium salt by reaction with sodium (0.7 g) under nitrogen. After the addition of dry benzene (25 cm³) the whole was added to one of *p-n*-decyloxybenzenediazonium toluene-*p*-sulphonate (8.64 g, 1 mol) in dry benzene (200 cm³) at 60°. A red colour developed and this changed through orange to dark reddish-brown. Gas was evolved, sodium toluene-*p*-sulphonate was precipitated and after having been kept overnight was removed by filtration as a white powder (3.3 g, 0.87 mol). The filtrate was concentrated to 50 cm³ and then chromatographed on alumina. Four main bands formed and from these were obtained *n*-decyloxybenzene (0.3 g, 0.065 mol), *p-n*-decyloxydiphenyl (0.4 g, 0.065 mol), and 1-(*p-n*-decyloxyphenylazo)-2-naphthol, m. p. 75 to 77° (5.75 g, 0.71 mol), raised to m. p. 78 to 79° by further crystallisation from ethanol.

Table 4

Substituent	m. p. (°C)	Compound	Found			Required		
			C	H	N	C	H	N
<i>p-n</i> -Propyloxy	121	C ₁₈ H ₁₈ O ₂ N ₂	—	—	9.2	—	—	9.4
<i>p-n</i> -Butyloxy	106	C ₂₀ H ₂₀ O ₂ N ₂	—	—	8.7	—	—	8.8
<i>p-n</i> -Heptyloxy	75-76	C ₂₃ H ₂₆ O ₂ N ₂	—	—	8.0	—	—	7.7
<i>p-sec.</i> -Octyloxy	76-78	C ₂₄ H ₂₈ O ₂ N ₂	76.3	7.4	7.4	76.6	7.5	7.5
<i>p-n</i> -Decyloxy	78-79	C ₂₆ H ₃₂ O ₂ N ₂	—	—	7.1	—	—	6.9
<i>p</i> -Benzoyloxy	141	C ₂₃ H ₁₈ O ₂ N ₂	—	—	8.2	—	—	7.9
2,5-Di- <i>n</i> -decyloxy	103-104	C ₃₆ H ₅₂ O ₂ N ₂	—	—	4.7	—	—	5.0
2,6-Dichloro-4- <i>n</i> -decyloxy	110-112	C ₂₆ H ₃₀ O ₂ N ₂ Cl ₂	65.7	6.4	6.2	66.0	6.3	5.9
<i>p-n</i> -Decyl-sulphonyl	139-140	C ₂₆ H ₃₂ O ₃ N ₂ S	—	—	6.5	—	—	6.2

b) A solution containing *p-n*-decyloxybenzenediazonium perchlorate (0.7 g) in dry benzene (25 cm³) at 24° was added to a stirred solution of β -naphthol (0.3 g) in benzene (25 cm³) containing pyridine (0.5 cm³); a red colour developed. After being kept overnight the precipitate of pyridine perchlorate, m. p. 288° (0.3 g, 88% of calc.) was collected, the filtrate was concentrated and the residue which was obtained was crystallised from ethanol to give red prisms of 1-(*p-n*-decyloxyphenylazo)-2-naphthol (0.65 g, 85% of calc.), m. p. 78 to 79°, not depressed by the authentic derivative.

In a similar preparation using *p-n*-decyloxybenzenediazonium toluene-*p*-sulphonate (4.3 g) in dry benzene (50 cm³) at 60° and a solution of β -naphthol (1.5 g) in dry benzene (100 cm³) containing pyridine (1.7 cm³) at 55° the isolated products were pyridine toluene-*p*-sulphonate, m. p. 118 to 120° (2.0 g, 80% of calc.) and 1-(*p-n*-decyloxyphenylazo)-2-naphthol, m. p. 73 to 76° (3.4 g, 85% of calc.). The last was identical after crystallisation with the derivative prepared from diazotized *p-n*-decyloxyaniline hydrochloride (4.3 g) and β -naphthol (2.4 g) in aqueous alkaline solution; yield, 5.8 g, m. p. 78 to 79°.

Found: N 7.1%; C₂₆H₃₂N₂O₂ requires: N 6.9%.

The following derivatives of 1-phenylazo-2-naphthol were prepared by coupling diazonium salts to β -naphthol in sodium hydroxide-sodium carbonate solution; all were red in colour.

p-n-Decyloxydiazoaminobenzene. A solution of benzenediazonium chloride prepared from aniline (1.35 g) was added dropwise to a stirred suspension of *p-n*-decyloxyaniline (from 4.5 g of the hydrochloride) in ethanol (100 cm³) and water (20 cm³) containing anhydrous sodium acetate (8.2 g). The precipitate which was formed was collected, washed with water and crystallised (5 g) from aqueous ethanol as pale brown plates, m. p. 69 to 70°.

Found: C 74.4, H 8.7, N 11.6%; C₂₂H₃₁ON₃ requires: C 74.8, H 8.8, N 8.9%.

The *silver* derivative was crystallised from light petroleum (b. p. 40 to 60°) as a brown powder, m. p. 156° (decomp.).

Found: C 57.2, H 6.4%; C₂₂H₃₀ON₃Ag requires: C 57.4, H 6.5%.

On being heated with aniline (1.7 g) and aniline hydrochloride (0.35 g) at 40° for 30 min and then at 50° for 8 h *p-n*-decyloxy-diazoaminobenzene gave 4-amino-4'-*n*-decyloxyazobenzene (0.6 g) which was crystallised from benzene-light petroleum and then from methanol as brown needles, m. p. 102 to 103°.

Found: C 74.7, H 8.8, N 11.8%; C₂₂H₃₁ON₃ requires: C 74.8, H 8.8, N 11.9%.

4-Acetamido-4'-*n*-decyloxyazobenzene was crystallised from ethanol as pale yellow plates, m. p. 144°.

Found: C 73.0, H 8.6, N 10.5%; C₂₄H₃₃O₂N₃ requires: C 72.9, H 8.4, N 10.6%.

4-*n*-Decyloxy-4'-dimethylaminoazobenzene. Prepared (6.7 g) from dimethylaniline (2.42 g) and the diazonium salt from *p-n*-decyloxyaniline hydrochloride (5.7 g) in water (300 cm³) containing ethanol (7.5 cm³), concentrated hydrochloric acid (3.0 cm³) and anhydrous sodium acetate (16.4 g). It was crystallised from ethanol as a yellow powder, m. p. 103°.

Found: N 11.3%; C₂₄H₃₅ON₃ requires: N 11.0%.

n-Decyloxybenzene prepared from phenol and decyl iodide had b. p. 103 to 104°/0.2 mm (Talvitic records b. p. 178°/15 mm).

Found: C 81.8, H 11.1%, calc. for C₁₆H₂₆O: C 82.0, H 11.1%.

p-n-Heptyloxydiphenyl was prepared by 4 h's heating of *p*-hydroxydiphenyl (4.25 g) and *n*-heptyl bromide (4.5 g) in ethanol (25 cm³) with sodium hydroxide (1.1 g) in water (5 cm³). It was crystallised from ethanol as white plates, m. p. 72 to 73°.

Found: C 84.9, H 9.2%; C₁₈H₂₄O requires: C 85.1, H 9.0%.

p-n-Decyloxydiphenyl was prepared similarly using *n*-decyl-bromide (5.5 g). It was crystallised from ethanol as colourless plates, m. p. 78 to 79°.

Found: C 85.2, H 9.4%; C₂₂H₃₀O requires: C 85.2, H 9.7%.

p-Bromo-n-decyloxybenzene prepared from *p*-bromophenol and *n*-decyl bromide was obtained as an oil, b. p. 124 to 126°/0.03 mm, which solidified to a colourless solid, m. p. 18°.

Found: C 61.2, H 8.1, Br 25.9%; C₁₆H₂₅OBr requires: C 61.4, H 8.0, Br 25.6%.

p-n-Decyloxyiodobenzene prepared similarly from *p*-iodophenol was crystallised at 0° from methanol as colourless needles, m. p. 23.5°.

Found: C 53.3, H 6.9, I 35.2%; C₁₆H₂₅OI requires: C 53.3, H 6.9, I 35.3%.

p-n-Decyloxyazobenzene prepared from *p*-hydroxyazobenzene crystallised from ethanol as yellow plates, m. p. 64 to 65°.

Found: C 77.8, H 9.0, N 8.7%; C₂₂H₃₀ON₂ requires: C 78.1, H 8.9, N 8.3%.

p-Cetyloxyazobenzene, prepared by GILES and NEUSTADTER, has m. p. 77 to 79°.

Found: C 79.7, H 10.1, N 6.3%; calc. for C₂₈H₄₂ON₂: C 79.6, H 10.0, N 6.6%

after crystallisation from light petroleum (b. p. 60 to 80°) and ethanol.

1-*p-n-Decyloxyphenylazonaphthalene* was prepared by 4 h's refluxing of 1-*p*-hydroxyphenylazonaphthalene (6.2 g) in ethanol (25 cm³) with *n*-decyl bromide (5.5 g) and sodium hydroxide (1.1 g) in water (5 cm³). It was crystallised from ethanol as yellow plates, m. p. 65 to 67°.

Found: C 80.3, H 8.4, N 7.1%; C₂₆H₃₂ON₂ requires: C 80.4, H 8.3, N 7.2%.

p-n-Heptyloxybenzenediazonium fluoborate. This derivative (1.35 g) was prepared from *p-n*-heptyloxyaniline hydrochloride (1.2 g) by the method used for the *p-n*-decyloxy analogue. It was obtained by crystallisation from ethanol at 3° in the form of needles, m. p. 70°.

Found: C 50.9, H 6.6, N 9.0%; C₁₃H₁₉ON₂BF₄ requires: C 51.0, H 6.2, N 9.2%

that were moderately soluble in ethanol, acetone and warm benzene but insoluble in ether and light petroleum (b. p. 60 to 80°).

2,5-Di-*n*-decyloxybenzenediazonium chloride. Prepared from 2,5-di-*n*-decyloxyaniline hydrochloride (8.1 g) in ethanol (650 cm³) and sodium nitrite (2.1 g) in water (6 cm³) with concentrated hydrochloric acid (30 cm³), this derivative (8.0 g) was obtained as long needles. Crystallisation from benzene gave lemon-yellow prisms which softened at 78° and decomposed at 88°.

Found: N 6.0, Cl 7.9%; C₂₆H₄₅O₂N₂Cl requires: N 6.2, Cl 7.9%.

It was insoluble in ether, water or light petroleum. Reduction with hypophosphorous acid gave *p*-di-*n*-decyloxybenzene.

When a larger proportion of water was used in the above preparation the diazonium salt crystallised from solution and then reacted with the free amine giving 4-amino-2,5-2',5'-tetra-decyloxyazobenzene (47%) which was crystallised from ethanol as lustrous brown plates, m. p. 100 to 101°.

Found: C 76.2, H 11.0, N 5.7%; C₅₂H₉₁O₄N₃ requires: C 76.0, H 11.1, N 5.1%.

The *hydrochloride* was a dark purple crystalline powder with a green reflex, m. p. 132 to 134°.

Found: C 72.5, H 10.5, N 4.8, Cl 4.2%; C₅₂H₉₂O₄N₃Cl requires: C 72.8, H 10.7, N 4.9, Cl 4.2%.

2-Amino-4,5-3',4'-tetra-*n*-decyloxyazobenzene. This derivative was formed when 3,4-di-*n*-decyloxyaniline hydrochloride (1 g) in ethanol (40 cm³) was mixed with amyl nitrite (0.3 g) in ethanol (3 cm³) at 4°. A precipitate formed and this was collected after 12 h (0.4 g), extracted with benzene and the extract chromatographed on alumina. The red band which was formed gave 2-amino-4,5-3',4'-tetra-*n*-decyloxy-azobenzene as red prisms from benzene-light petroleum (b.p. 60 to 80°), m.p. 115 to 116°.

Found: C 76.3, H 10.8, N 4.7%; C₅₂H₉₁O₄N₃ requires: C 76.0, H 11.1, N 5.1%.

p-*n*-Decylsulphonylbenzenediazonium toluene-*p*-sulphonate. This derivative was obtained when concentrated hydrochloric acid (5 cm³) was added to a mixture of sodium nitrite (0.53 g) in water (3 cm³) and *p*-*n*-decylsulphonylaniline (1.5 g) in ethanol (100 cm³) at 15°. After 10 min the solution which was formed was filtered, mixed with toluene-*p*-sulphonic acid monohydrate (1.5 g) in water (100 cm³), and cooled to 0°. The diazonium toluene-*p*-sulphonate was precipitated as a white, difficultly filterable solid, m.p. 94° dec.

Found: C 57.2, H 6.7%; C₂₃H₃₂O₅N₂S₂ requires: C 57.5, H 6.7%.

o-*n*-Decyloxybenzenediazonium fluoborate. This salt (2.2 g) was prepared from *o*-*n*-decyloxyaniline hydrochloride (2.86 g). It was crystallised from a mixture of ethyl acetate and light petroleum (b.p. 60 to 80°) as pale yellow prisms, m.p. 68°, which were readily soluble in cold benzene.

Found: C 55.6, H 7.4, N 8.3%; C₁₆H₂₅ON₂BF₄ requires: C 55.2, H 7.2, N 8.1%

β-Naphthol Couplings

- a) Wt. of diazonium salt = 133.4 mg (3.83 × 10⁻⁴ g mol).
Wt. of β-naphthol = 57.7 mg (4.00 × 10⁻⁴ g mol).
Wt. of pyridine = 50.4 mg (6.38 × 10⁻⁴ g mol).
Volume of reaction mixture = 50 ml.

Table 5

Time (min)	Optical Density	Azo body in diluted solution mg/50 ml	Azo body in reaction mixture g mol/litre × 10 ³
0	0.000	0.000	0.00
7	0.069	0.208	0.26
14	0.102	0.299	0.37
20	0.126	0.370	0.46
53	0.202	0.586	0.73
118	0.351	1.011	1.25
166	0.450	1.291	1.60
223	0.557	1.598	1.98
309	0.670	1.931	2.39
503	0.885	2.531	3.13
3000	1.430	4.080	5.00*

* This figure corresponds to 66% of the theoretical maximum concentration of azo compound.

- b) Wt. of diazonium salt = 135.2 mg (3.89 × 10⁻⁴ g mol).
Wt. of β-naphthol = 28.4 mg (1.97 × 10⁻⁴ g mol).
Wt. of pyridine = 50.4 mg (6.38 × 10⁻⁴ g mol).
Volume of reaction mixture = 50 ml.

Table 6

Time (min)	Optical Density	Azo body in diluted solution mg/50 ml	Azo body in reaction mixture g mol/litre × 10 ³
9	0.027	0.088	0.10
18	0.038	0.118	0.15
41	0.064	0.191	0.24
71	0.085	0.253	0.29

- c) Wt. of diazonium salt = 132.5 mg (3.81 × 10⁻⁴ g mol).
Wt. of β-naphthol = 17.3 mg (7.80 × 10⁻⁴ g mol).
Wt. of pyridine = 50.4 mg (6.38 × 10⁻⁴ g mol).
Volume of reaction mixture = 50 ml.

Table 7

Time (min)	Optical Density	Azo body in diluted solution mg/50 ml	Azo body in reaction mixture g mol/litre × 10 ³
8	0.204	0.591	0.73
19	0.327	0.943	1.17
41	0.650	1.860	2.30
71	0.960	2.750	3.40

- d) Wt. of diazonium salt = 66.4 mg (1.91 × 10⁻⁴ g mol).
Wt. of β-naphthol = 56.8 mg (3.94 × 10⁻⁴ g mol).
Wt. of pyridine = 50.4 mg (6.38 × 10⁻⁴ g mol).
Volume of reaction mixture = 50 ml.

Table 8

Time (min)	Optical Density	Azo body in diluted solution mg/50 ml	Azo body in reaction mixture g mol/litre × 10 ³
7	0.049	0.151	0.187
16	0.074	0.221	0.273
43	0.128	0.382	0.474
70	0.172	0.500	0.620

- e) Wt. of diazonium salt = 271.2 mg (7.79 × 10⁻⁴ g mol).
Wt. of β-naphthol = 58.0 mg (4.03 × 10⁻⁴ g mol).
Wt. of pyridine = 50.4 mg (6.38 × 10⁻⁴ g mol).
Volume of reaction mixture = 50 ml.

Table 9

Time (min)	Optical Density	Azo body in diluted solution mg/50 ml	Azo body in reaction mixture g mol/litre × 10 ³
8	0.099	0.293	0.36
16	0.148	0.431	0.59
41	0.242	0.701	0.87
74	0.313	0.901	1.11

The Coupling of 1-D-2-Naphthol

- Wt. of diazonium salt = 133.7 mg (3.84 × 10⁻⁴ g mol).
Wt. of 1-D-2-naphthol = 56.7 mg (3.91 × 10⁻⁴ g mol).
Wt. of pyridine = 50.4 mg (6.38 × 10⁻⁴ g mol).
Volume of reaction mixture = 50 ml.

Table 10

Time (min)	Optical Density	Azo body in diluted solution mg/50 ml	Azo body in reaction mixture g mol/litre × 10 ³
1.5	0.033	0.105	0.13
7	0.072	0.216	0.27
15	0.108	0.314	0.39
34	0.163	0.481	0.60
85	0.273	0.789	0.98
137	0.393	1.131	1.40
230	0.520	1.491	1.85
315	0.648	1.860	2.30

*The Coupling to β -Naphthol in Benzene in the Presence of Tetra-*n*-butylammonium Hydroxide*

Wt. of diazonium salt = 133.4 mg (3.84×10^{-4} g mol).
Wt. of β -naphthol = 57.7 mg (4.00×10^{-4} g mol).

N/10 Tetra-*n*-butylammonium hydroxide dissolved in a mixture of benzene (9 vol) and methanol (1 vol) was added in the amounts stated in the first column ($4.0 \text{ ml} = 4.00 \times 10^{-4}$ g mol). The total volume of the reacting solution was 50 ml.

Table 11

Volume of N/10 Tetra- <i>n</i> -butylammonium hydroxide solution (ml)	Amount of Azo-compound formed after 1 min (mg)	Yield %
0.40	15.75	10.5
0.60	23.90	15.4
0.80	29.50	19.0
1.00	40.75	26.2
1.20	45.20	27.7
1.40	57.50	37.0
1.60	68.50	44.1
1.80	77.00	49.6
2.00	90.00	58.0
2.20	91.50	59.0
2.40	98.00	63.2
2.60	105.0	67.7
2.80	115.0	74.1
3.00	121.0	78.0
3.20	132.0	85.1
3.60	135.0	87.0
3.80	142.0	90.1

We wish to express our thanks to Professor Dr. H. ZOLLINGER who kindly supplied us with a quantity of 1-D-2-naphthol,

to Mr. N. M. DHULHOYA who carried out the experiments with tetra-*n*-butylammonium hydroxide, and to the University of Leeds for the award of a *Hickson and Welch Ltd. Research Scholarship* to one of us (J.D.T.).

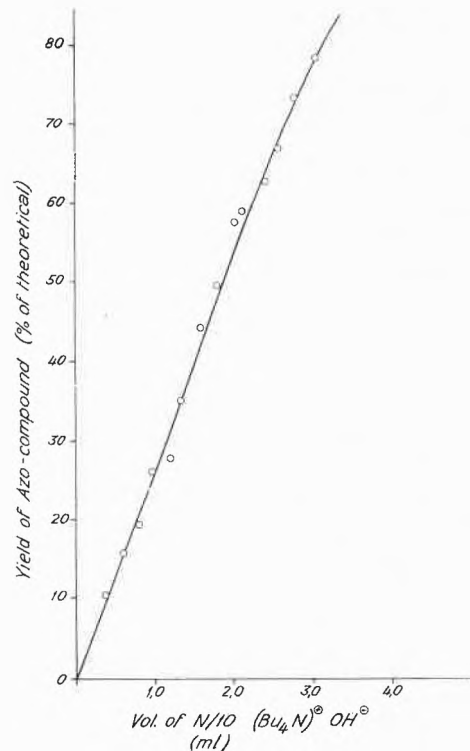


Fig. 2. Relation between the amount of azo-compound formed and the volume of N/10 tetra-*n*-butyl ammonium hydroxide added

Kontinuierliche Herstellung von Azofarbstoffpigmenten

Von H. NAKATEN

Abteilung Farbenforschung der Farbwerke Hoechst AG

Die wasserunlöslichen Azopigmente spielen in der Farbstoffindustrie eine bedeutende Rolle. Wegen des steigenden Bedarfs der Praxis an derartigen Farbstoffen erschien es interessant, die Möglichkeiten einer kontinuierlichen Herstellung zu prüfen. Der Herstellungsprozeß für Azopigmente – wie auch für die übrigen Azofarbstoffe – besteht im wesentlichen aus den Teilschritten Diazotierung des Amins, Zubereitung einer Lösung bzw. einer Suspension der Azokomponente, Azokupplung, Filtration, Trocknung und Mahlung. Bei der Azopigmentherstellung ist die Kupplungsreaktion im Hinblick auf die Qualität des anfallenden Farbstoffs wohl der ausschlaggebende Schritt. Der vorliegende Bericht befaßt sich hauptsächlich mit chemischen Problemen, die die kontinuierliche Kupplung von Azopigmenten aufwirft.

Die Azokupplung und damit auch die Pigmentkupplung sind Vorgänge, die seit langem bekannt sind und

diskontinuierlich technisch ausgeübt werden. Die Überführung eines diskontinuierlichen Verfahrens in ein kontinuierliches sollte infolgedessen eigentlich ein rein technisches Problem und nicht Gegenstand einer chemischen Abhandlung sein. Zur Klärung dieser Frage soll zunächst auf die besonderen Probleme der Azopigmentherstellung näher eingegangen werden. Als einfaches Beispiel für

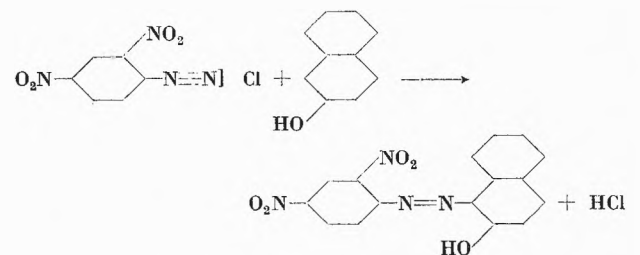


Abb. 1. Herstellung von Permanentrot GG

einen diskontinuierlichen Kupplungsvorgang sei die Herstellung des Farbstoffs *Permanentrot GG* genauer betrachtet. Man koppelt zur Herstellung dieses Farbstoffs diazotiertes 2,4-Dinitranilin mit β -Naphthol nach der Gleichung Abb. 1.

Es liegt nahe, zur Kupplung optimale Reaktionsbedingungen zu wählen, d. h. Bedingungen, unter denen die Kupplung möglichst rasch und ohne Zersetzungserscheinungen verläuft.

So kann man in diesem Fall z. B. β -Naphthol alkalisch in Wasser auflösen und die saure Diazolösung zulaufen lassen. Die Alkalität wird dabei so hoch gehalten, daß das β -Naphthol stets in Lösung bleibt. Unter diesen Bedingungen verläuft die Kupplungsreaktion äußerst rasch. Wie aber sieht der gewonnene Farbstoff aus? Auf Grund einer Analyse erweist sich der Farbstoff als chemisch rein. Wenn man ihn in einem organischen Lösungsmittel löst und die Absorptionskurve im sichtbaren Bereich aufnimmt, so zeigt sich kein Unterschied zum Kurvenverlauf des Handelsfarbstoffes *Permanentrot GG* (im folgenden als Typ bezeichnet) (Abb. 2).

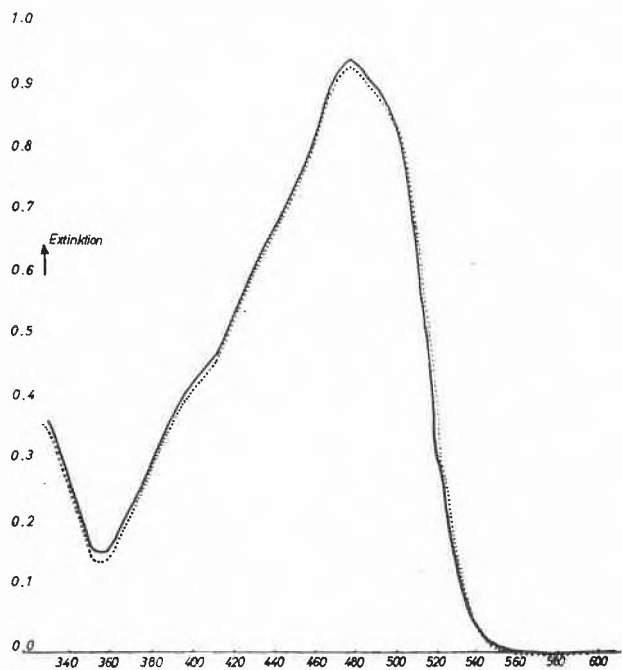


Abb. 2. Absorptionskurve *Permanentrot GG*

Die ausgezogene Kurve gibt die Absorption des alkalisch gekuppelten Farbstoffs wieder. Die gepunktete Kurve ist die des Typs. Vom chemischen Standpunkt aus ist also gegen den Farbstoff nichts einzuwenden. Wenn man jedoch zur coloristischen Prüfung den so hergestellten Farbstoff neben seinem Typ in Form eines Lacks auf eine Unterlage aufstreicht, so stellt man einen großen Unterschied zwischen diesen beiden Farbstoffen fest. Der Typ ist leuchtender, klarer und deckender, während der Lackaufstrich des alkalisch gekuppelten Farbstoffs eine undefinierbare Farbe besitzt und transparent ist. Die beiden Farbstoffe unterscheiden sich auch

noch in anderen Eigenschaften, z. B. in der Farbstärke und in der Lösungsmittellechtheit, worauf aber nicht näher eingegangen werden soll. Wie kommt es nun zu diesen Unterschieden, die nicht chemischer Natur sind? Bei Textilfarbstoffen, wie z. B. sauren Wollfarbstoffen, direktziehenden Baumwollfarbstoffen oder auch Dispersionsfarbstoffen, ist vornehmlich die chemische Natur des auf der Faser befindlichen Farbstoffs für den Farbeindruck ausschlaggebend.

Für die coloristischen Eigenschaften eines Pigmentfarbstoffs hingegen ist neben seiner chemischen Natur die physikalische Form der Farbstoffteilchen von großer Wichtigkeit, weil diese Form im Gegensatz zu den Textilfarbstoffen bei der coloristischen Anwendung im wesentlichen erhalten bleibt und einen großen Einfluß auf Farbstärke, Brillanz und Deckkraft bzw. Transparenz des Farbstoffs hat. Der physikalische Unterschied zwischen den beiden Farbstoffen tritt unter dem Elektronenmikroskop deutlich in Erscheinung (Abb. 3).

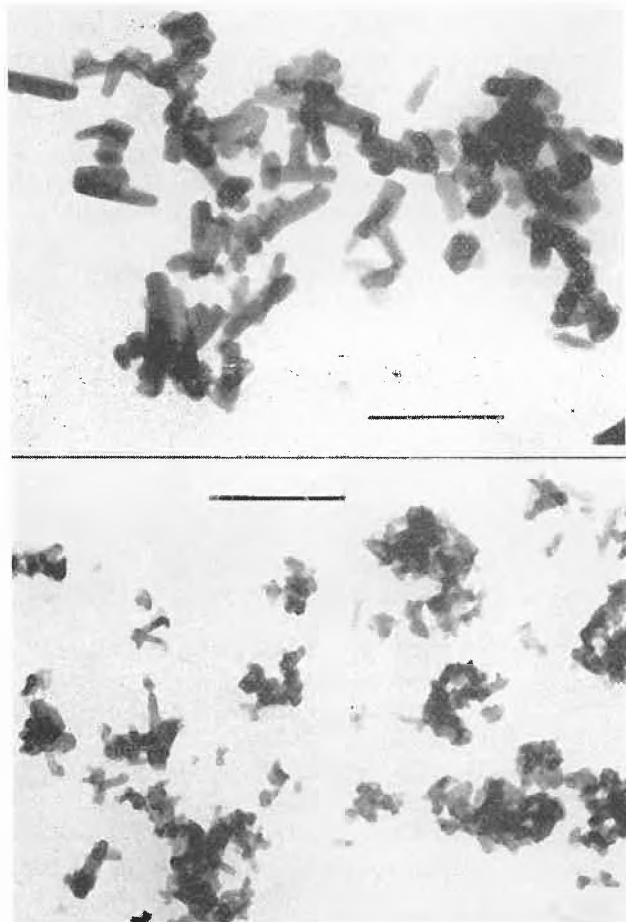


Abb. 3. Elektronenmikroskopische Aufnahmen. Oben: *Permanentrot GG* Typ. Unten: *Permanentrot GG* (alkalisch gekuppelt)
Vergrößerung: 50000 \times

Die Farbstoffkriställchen des Typs sind größer und vor allem massiver als die des alkalisch gekuppelten Farbstoffs. Der alkalisch gekuppelte Farbstoff hat infolgedessen eine wesentlich größere Oberfläche. Sie ist

etwa zweimal so groß wie die des Typs, wie die Bestimmung der spezifischen Oberfläche zeigt. Der waagrechte Strich am Rand der Aufnahme gibt zum Vergleich die Strecke von 1μ an.

Die physikalische Struktur ist für einen Pigmentfarbstoff etwas ganz Wesentliches. Es ist nicht schwer, einen Pigmentfarbstoff herzustellen, der lediglich hinsichtlich der chemischen Konstitution seinem Vorbild entspricht. Das Kardinalproblem besteht vielmehr darin, die physikalische Struktur des Vorbildes zu reproduzieren. Jeder Pigmentfarbstoff hat ein solches Vorbild. Es wird durch den sogenannten Typ repräsentiert, der die Grundlage für die coloristische Bewertung sowohl seitens des Farbstoffherstellers als auch des Kunden darstellt.

Ferner muß der Pigmentfarbstoff bereits im Zuge der Kupplung typgemäß anfallen. Eine nachträgliche Reinigung oder eine Änderung der physikalischen Form, etwa durch Umkristallisation aus einem organischen Lösungsmittel, ist in den allermeisten Fällen indiskutabel. Wenn man z. B. den typgemäßen Farbstoff Permanentrot GG umkristallisiert, in Form eines Lacks aufstreicht und diesen Aufstrich gegen den des Typs vergleicht, dann stellt man fest, daß der Farbstoff im Aspekt und in der Farbstärke durch das Umkristallisieren erheblich verschlechtert worden ist. Außerdem ist es in vielen Fällen wegen seiner Schwerlöslichkeit technisch vollkommen unmöglich, einen derartigen Farbstoff umzukristallisieren.

Folgende wichtige Faktoren beeinflussen u. a. während des Herstellungsprozesses die physikalische Struktur eines Azopigments und müssen infolgedessen auch bei einer kontinuierlichen Kupplung berücksichtigt werden:

1. Kupplungsgeschwindigkeit,
2. pH-Wert,
3. Temperatur,
4. Höhe des Diazospiegels,
5. Form der ausgefallten Azokomponente,
6. Oberflächenaktive Substanzen (Verunreinigungen).

Die Bedingungen 1 bis 6 stehen miteinander in einem gewissen Zusammenhang. Die Kupplungsgeschwindigkeit bestimmt die Bildungsgeschwindigkeit des Farbstoffs und ist damit wohl der wichtigste Faktor für die Keimbildung und das Wachstum der Farbstoffkriställchen. pH-Wert und Temperatur bestimmen ihrerseits die Größenordnung der Kupplungsgeschwindigkeit. Die Erhöhung des pH-Wertes um eine Einheit beschleunigt die Kupplungsgeschwindigkeit z. B. etwa um den Faktor 10. Da die Farbstoffbildung erfahrungsgemäß im allgemeinen nicht zu schnell erfolgen soll, wird wohl in der Mehrzahl der Fälle bei einem pH-Wert im sauren Bereich gekuppelt. Das hat zur Folge, daß die Azokomponente nicht in gelöster, sondern in suspensierter Form angekuppelt wird.

Auch die Höhe des Diazospiegels hat einen Einfluß auf die Kupplungsgeschwindigkeit.

Oberflächenaktive Substanzen können sowohl die Größe der Pigmentteilchen als auch die Oberfläche der anzukuppelnden Azokomponente beeinflussen. Daß selbst die Form der ausgefallten Azokomponente wesentlich sein kann, ist keine Einzelercheinung, sondern ein bei der Herstellung vieler Pigmentfarbstoffe auftretendes Phänomen. Man hat es in solchen Fällen offenbar mit einer heterogenen Reaktion zwischen der gelösten Diazoverbindung und der ausgefallten Azokomponente zu tun, deren Geschwindigkeit naturgemäß von der Oberfläche der ausgefallten Azokomponente abhängig ist. Die Oberfläche der ausgefallten Azokomponente wird durch die Art des Fällens und natürlich auch durch etwa vorhandene oberflächenaktive Mittel bestimmt.

Die Höhe des Diazospiegels bedarf noch einer besonderen Erwähnung. Wenn man z. B. den Farbstoff *Hansagelb 10 G*® bei dem vorgeschriebenen pH-Wert nach Gleichung (Abb. 4) kuppelt und den Einlauf der

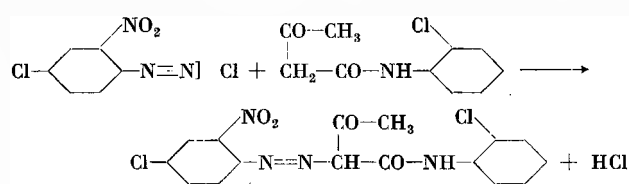


Abb. 4. Herstellung von Hansagelb 10 G

Diazoverbindung nicht, wie vorgeschrieben, über mehrere Stunden hinzieht, sondern die Diazolösung schnell zugibt, tritt vorübergehend eine hohe Diazokonzentration auf. Wie die Absorptionskurve zeigt, ist der gebildete Farbstoff chemisch nicht mehr rein. Im Zuge von Nebenreaktionen sind gefärbte Verunreinigungen gebildet worden, die den Farbstoff völlig unbrauchbar machen. Diese Empfindlichkeit gegenüber unausgekuppelter Diazoverbindung ist bei den gelben Pigmentfarbstoffen besonders ausgeprägt.

Es ist nun ein chemisches Problem, die genannten für den Anfall eines typgemäßen Farbstoffs so wichtigen Kupplungsfaktoren in ihrer Gesamtheit auf die kontinuierliche Arbeitsweise zu übertragen. Die hierbei auftretenden grundsätzlichen Schwierigkeiten lassen sich an der Entwicklung eines kontinuierlichen Kupplungsverfahrens für den Farbstoff *Hansagelb G* anschaulich machen. Dieser Farbstoff wird dadurch erhalten, daß man diazotiertes Nitrotoluidin in einem Zeitraum von mehreren Stunden zu einer sauren wäßrigen Suspension von Acetessiganilid fließen läßt (Abb. 5).

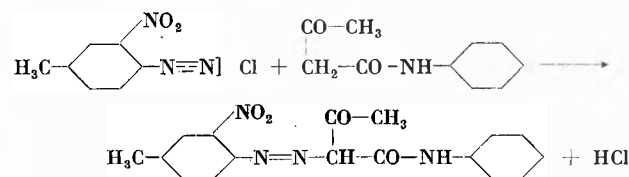


Abb. 5. Herstellung von Hansagelb G

® = Registriertes Warenzeichen.

Man hat es auch hier mit einer Kupplung im Verlaufe einer heterogenen Reaktion zu tun, bei der die von der Pigmentpraxis erarbeiteten optimalen Reaktionsbedingungen eingehalten werden müssen. Die schnelle Kupplung im alkalischen Gebiet, bei der beide Reaktionspartner in Lösung vorliegen, ist also nicht statthaft. Auch kann man nicht einfach äquivalente Mengen Diazoverbindung und Acetessiganilidsuspension unmittelbar zusammengeben; der momentane Diazospiegel wäre zu hoch. Außerdem steht einer schnellen Kupplung offenbar die Bedingung 1 der oben aufgeführten Kupplungsfaktoren entgegen, die in diesem Fall eine Zulaufzeit von einigen Stunden vorschreibt.

Es erhebt sich hier die Frage, ob es überhaupt sinnvoll ist, kontinuierlich zu arbeiten, wenn der kontinuierliche Prozeß nicht schneller verlaufen darf als seine diskontinuierliche Durchführung. Zieht man als Kriterium die Raumzeitausbeuten beider Verfahren heran und vergleicht, so erscheint eine kontinuierliche Kupplung nur dann wirtschaftlich vorteilhaft, wenn die Kupplungsgeschwindigkeit gegenüber dem diskontinuierlichen Verfahren wesentlich heraufgesetzt wird. Es wäre ferner sogar wünschenswert, sie soweit heraufzusetzen, daß eine momentane Auskupplung äquivalenter Mengen Diazo- und Azokomponente möglich wird, da in diesem Fall keine unausgekuppelte, die Nuance des Farbstoffs verderbende Diazoverbindung auftreten kann. Es ergeben sich hier folgende zwei Fragen. Wie kann man bei stark beschleunigter Kupplung noch zu einem typgemäßen Farbstoff kommen, und wie kann man ferner die Kupplungsgeschwindigkeit wesentlich beschleunigen, ohne im alkalischen Milieu arbeiten zu müssen?

Aus der Tatsache, daß die physikalische Form der ausgefällten Azokomponente von wesentlicher Bedeutung für das Gelingen des Kupplungsvorgangs ist, hatte man früher geschlossen, daß bei der Pigmentkupplung die eigentliche Kupplung zwischen der Diazoverbindung und der ausgefällten Azokomponente stattfindet. Darum wurde sehr viel Sorgfalt auf die Herstellung der Suspension der Azokomponente verwandt, und als man vor fast dreißig Jahren in unserem Werk das Problem einer kontinuierlichen Pigmentkupplung schon einmal anschnitt, versuchte man, eine schnelle Kupplung dadurch zu erreichen, daß man durch eine geeignete mechanische Vorrichtung der Azokomponente bei der Ausfällung eine möglichst große Oberfläche gab.

In Arbeiten, die 1951 und 1953 erschienen, konnten nun R. PÜTTER¹ bzw. H. ZOLLINGER² beweisen, daß die eigentliche Kupplungsreaktion zwischen dem Diazoniumkation und dem Anion der Azokomponente verläuft und daß dieser Reaktionsmechanismus bis weit in den sauren Bereich hinein gilt. Hieraus ergab sich eine wichtige Konsequenz für die Pigmentkupplung. Wenn wirklich das Anion kuppelt, so sollte die Pigmentkupplung im sauren Bereich keine heterogene Reaktion sein,

die sich unmittelbar an der Oberfläche der ausgefällten Azokomponente abspielt, sondern eine Ionenreaktion, die letztlich zwischen in Lösung befindlichen Reaktionspartnern abläuft.

Analysiert man den Kupplungsvorgang zwischen einer gelösten Diazoverbindung und einer in Suspension befindlichen Azokomponente im Licht dieser neuen Erkenntnisse, so kommt man zu folgender Interpretation (Abb. 6):

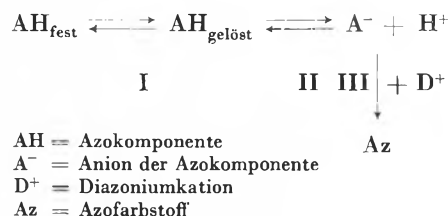


Abb. 6. Kupplungsschema für die Azokomponente

In der ersten Stufe geht die ausgefällte Azokomponente AH_{fest} – wenn auch nur in geringem Umfang – in Lösung. Die gelöste Azokomponente $\text{AH}_{\text{gelöst}}$ dissoziiert zu einem ganz geringen Bruchteil (zweite Stufe), und das in Spuren vorhandene Anion A^- reagiert in der dritten Stufe mit dem Diazoniumkation D^+ . Geschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtvorgang ist der langsamste dieser drei Prozesse. Die Geschwindigkeit der letzten Stufe ist abhängig von der Reaktionsfähigkeit der beiden Komponenten, von der Konzentration der dissoziierten Azokomponente und von der Konzentration des Diazoniumkations. Es interessiert nun, wie groß die Konzentrationen der Azokomponente bzw. ihres Anions und wie groß die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Stufen sind.

Die Löslichkeiten einiger wichtiger Kupplungskomponenten bei einer bestimmten Temperatur und bei einem bestimmten pH-Wert gehen aus Abb. 7 hervor.

Azokomponente	Löslichkeit in Wasser bei 20°C und pH 4,6
N-Acetoacetylanilin	4,0 · 10 ⁻²
2-Chlor-1-(N-acetoacetylamino)-benzol	4,7 · 10 ⁻³
β-Naphthol	4,2 · 10 ⁻³

Abb. 7. Löslichkeit einiger Azokomponenten

Die Löslichkeiten der aufgeführten Azokomponenten in Wasser liegen in der Größenordnung 10⁻² Mol/l bis 10⁻³ Mol/l. Bei Azokomponenten vom Typ der β-Oxy-naphtoesäurearylide liegen die Löslichkeitswerte wesentlich niedriger. Die Konzentrationen der kupplungsfähigen Form der Azokomponenten sind natürlich erheblich geringer. So dürfte diejenige des Naphtolatanions bei pH 4,6 z. B. in der Größenordnung von 10⁻⁷ bis

¹ R. PÜTTER, *Angew. Chem.* 63 (1951) 189.

² H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 1070.

10^{-8} Mol/l liegen. Ein Handversuch, dem die technisch üblichen Kupplungsbedingungen zugrunde liegen, zeigt, daß die Dissoziation und Ankupplung der Azokomponente, als Ganzes betrachtet, sehr schnell verlaufen. Die langsamste Stufe dürfte folglich das Inlöslichwerden der Azokomponente sein. Man sollte demnach die Gesamtreaktion beschleunigen können, indem diese der eigentlichen Kupplungsreaktion vorgelagerte Reaktionsstufe ausgeschaltet wird. Es kann z. B. so verfahren werden, daß man eine alkalische Lösung der Azokomponente so langsam oder so schnell in die Kupplungsreaktion einbringt, daß sich Kupplungsgeschwindigkeit und Zufußgeschwindigkeit die Waage halten, wobei die Löslichkeit der Azokomponente natürlich nicht überschritten werden darf. Auf diese Weise wird die Bruttogeschwindigkeit der Kupplung tatsächlich enorm heraufgesetzt, womit die Voraussetzung für eine kontinuierliche Durchführung des Kupplungsprozesses gegeben ist.

Wie lassen sich diese Erkenntnisse praktisch auswerten? Abb. 8 zeigt eine Möglichkeit, wie man laboratoriumsmäßig die Pigmentkupplung kontinuierlich durchführen kann.

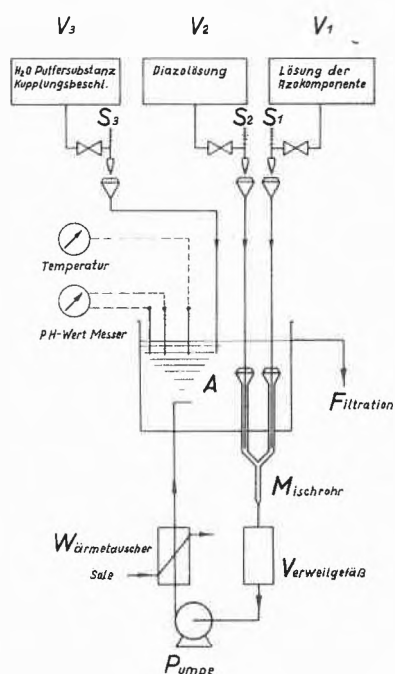


Abb. 8. Laboratoriumsapparatur, kontinuierliche Kupplung

Durch eine Pumpe *P* werden etwa 4 l einer Pufferlösung mit der Geschwindigkeit von etwa $1 \text{ m}^3/\text{h}$ im Kreis herumgeführt. Über die Strömungsmessung S_2 und S_1 laufen die saure Diazo- und die alkalische Acetessiganilidlösung in einander äquivalenter Menge räumlich voneinander getrennt in das Mischrohr *M* ein. Beide Lösungen sind diskontinuierlich hergestellt und hinsichtlich ihres Gehalts an Kupplungskomponente und ihres Säure- bzw. Alkaligehalts genau eingestellt. Die alkalische Lösung wird durch die in der Pufferlösung befind-

liche Säure momentan angesäuert und infolge der raschen turbulenten Strömung im Mischrohr *M* außerordentlich schnell mit der Diazolösung vermischt. Durch ein sich an das Mischrohr anschließendes Verweilgefäß *V* werden kleinere, eventuell vorübergehend auftretende Schwankungen der Dosierung ausgeglichen. Die Acidität der Diazolösung und die Alkalität der Azokomponentenlösung sind so aufeinander abgestimmt, daß sie sich nach vollendeter Kupplung gegenseitig aufgehoben haben.

Nach dem Durchlaufen der Pumpe passiert die Flüssigkeit das Kühlsystem *W*, um von da aus in das Gefäß *A* zu gelangen. Durch geeignete Form der Rohre wird die Strömung im ganzen Kreislauf turbulent gehalten, um ein Absitzen des Farbstoffes zu verhindern.

Die Kontrolle des pH-Wertes wird durch eine Glaselektrode in Verbindung mit einem Knickverstärker durchgeführt. Eine kontinuierliche Kupplung, die nach diesem Prinzip arbeitet, ist im Hinblick auf den Durchsatz an Farbstoff sehr leistungsfähig. Wichtig ist ferner, daß man zu einem Farbstoff kommt, der nicht nur typgemäß, sondern sogar hinsichtlich einiger Eigenschaften dem Typ überlegen ist. So ist er z. B. bei nahezu gleicher

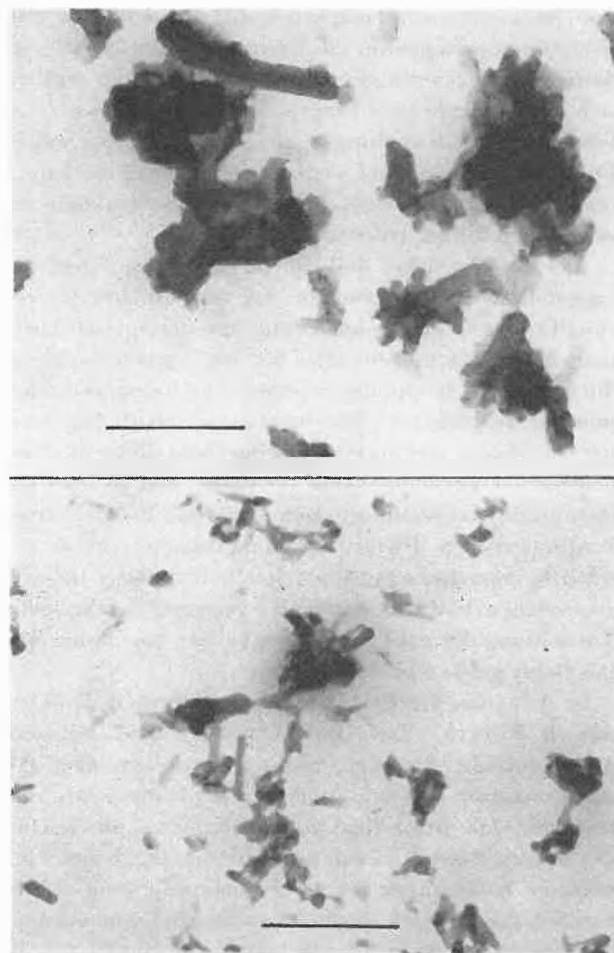


Abb. 9. Elektronenmikroskopische Aufnahmen. Oben: Hansagelb G Typ. Unten: Hansagelb G (kontinuierlich). Vergrößerung: $50\,000\times$

Deckkraft reiner und farbstärker. Wenn man elektronenmikroskopische Aufnahmen des Typs und des kontinuierlich gekuppelten Farbstoffs gegenüberstellt, so sieht man, daß die Teilchen bei dem kontinuierlich gekuppelten Farbstoff einheitlicher sind als bei dem diskontinuierlich gekuppelten. Dies ist nicht überraschend, denn bei der kontinuierlichen Kupplung kann man die Kupplungsgeschwindigkeit, die für das Wachsen der Farbstoffkriställchen mitbestimmend sein dürfte, konstant halten. Außerdem halten sich bei der kontinuierlichen Kupplung die Farbstoffteilchen viel kürzer in der Zone auf, in der neuer Farbstoff gebildet wird, was auch nicht ohne Einfluß auf das Wachstum bereits vorhandener Kristalle ist (Abb. 9).

Die Durchschnittsgröße der Teilchen ist auch kleiner, wie aus einer Bestimmung der spezifischen Oberfläche hervorgeht. Die spezifische Oberfläche des kontinuierlich gekuppelten Pigmentfarbstoffs ist $25 \text{ m}^2/\text{g}$ und damit doppelt so hoch wie die des Typs. In den coloristischen Eigenschaften macht sich das durch eine größere Farbstärke bemerkbar.

Die oben abgebildete Laboratoriumsapparatur ist sehr gut geeignet, kontinuierliche Kupplungen nicht nur des *Hansgelbs G*, sondern auch anderer Azopigmente zu studieren. Für eine technische Durchführung der kontinuierlichen Kupplung ist sie jedoch weniger brauchbar, da genau eingestellte Lösungen von Diazoverbindungen und Azokomponenten verwendet werden müssen. Beim kontinuierlichen Kuppeln im technischen Maßstab sollte man die Ausgangskomponenten, wie sie bei der Fabrikation anfallen, ebenfalls kontinuierlich in den Prozeß einführen können. Daraus ergibt sich die Forderung, dem kontinuierlichen Kupplungsverfahren eine kontinuierliche Diazotierung und eine kontinuierliche Auflösung der Azokomponente vorzuschalten. Ein kontinuierliches Verfahren zur Diazotierung ist von den *Farbwerken Hoechst AG* bereits bei früherer Gelegenheit entwickelt und patentiert worden³. Die kontinuierliche Auflösung der Azokomponente ist ebenfalls grundsätzlich möglich. Schwierigkeiten bereitet jedoch die Koordinierung der kontinuierlichen Kupplung mit den beiden vorgelagerten kontinuierlichen Verfahrensstufen. Es soll hier nur die chemische Seite dieser Koordinierung gestreift werden. Die Konzentrationen einer kontinuierlich hergestellten Diazolösung und einer kontinuierlich hergestellten Acetessiganilidlösung lassen sich sehr schlecht konstant halten, so daß es äußerst schwierig ist, die Äquivalenz von zufließender Diazolösung und zufließender Acetessiganilidlösung ausschließlich durch Dosierung einzuhalten. Aus diesem Grund scheint ein Verfahren wünschenswert, mit dem man die Konzentration der Farbstoffsuspension an Diazoverbindung bzw. Acetessiganilid während des Kupplungsvorgangs laufend messen und auf Grund dieser Meßwerte die Zuflüsse der beiden Lösungen aufeinander abstimmen kann.

³ *Farbwerke Hoechst AG*, DBP 960205 vom 27. August 1954 und DBP 1008309 vom 14. Oktober 1955.

Eine derartige Verfahrensweise verspricht nicht nur einen technischen Vorteil, sondern infolge der direkten Kontrolle des Diazospiegels auch einen großen Vorteil im Hinblick auf die Qualität des herzustellenden Farbstoffs.

Die Bildungsgeschwindigkeit des Farbstoffs und damit die Kupplungsgeschwindigkeit V_F bedingen die Qualität des anfallenden Farbstoffs und sollen konstant bleiben. Wenn man von labilen Zwischenstufen, die im Verlaufe der Kupplungsreaktion möglicherweise auftreten können, einmal absieht, so gehorcht die Kupplungsgeschwindigkeit der folgenden Gleichung:

$$V_F = \frac{dF}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_D.$$

$$V_F = \frac{dF}{dt} = \text{Geschwindigkeit der Farbstoffbildung,}$$

C_A = Konzentration der Azokomponente,

C_D = Konzentration der Diazokomponente.

Es ist hierbei vorausgesetzt, daß die Diazokomponente als Kation vorliegt und daß die Dissoziation der Azokomponente in ihr Anion und ein Proton rascher als die eigentliche Kupplung erfolgt, d. h. das Verhältnis von undissoziierter Azokomponente zu ihrem Anion bleibt bei einem bestimmten pH-Wert stets konstant. Bei der Multiplikation von C_A mit C_D gibt es unendlich viele Wertpaare für C_A und C_D , die dasselbe Produkt V_F ergeben. Die Konzentration von C_D soll natürlich möglichst klein und die von C_A möglichst groß sein, weil die Qualität des Pigmentfarbstoffes durch den zu hohen Diazospiegel erheblich beeinträchtigt wird. Die obere Grenze für C_A wird einesteiis durch die Forderung nach Wirtschaftlichkeit, andernteils durch die Löslichkeit der Azokomponente bestimmt. Die das Kupplungssystem verlassende Farbstoffsuspension soll aus wirtschaftlichen Erwägungen nicht mehr als 5% an Acetessiganilid, bezogen auf 100prozentigen Farbstoff, enthalten.

Wenn man die Konzentration des Acetessiganilids auf das Doppelte steigert, wird der entstehende Farbstoff wesentlich besser als bei nur 5prozentigem Überschuß. Das Filtrat des Farbstoffs muß dann allerdings aus wirtschaftlichen Erwägungen heraus wieder in den eigentlichen Kupplungsvorgang zurückgeführt werden.

Aus einer einfachen Überlegung geht hervor, daß bei konstantem Zulauf der Diazolösung die Messung einer der beiden Größen C_A oder C_D zur Beherrschung des Vorgangs ausreicht und daß vor allen Dingen die Messung der Diazokonzentration vorteilhaft ist, die während des Kupplungsvorgangs etwa in der Größenordnung von etwa 10^{-5} Mol/l liegen dürfte. Die Konzentration der Azokomponente ist etwa zwei Zehnerpotenzen höher.

Die bisher bekannten physikalisch-chemischen Methoden zur Messung einer Diazokonzentration sind im allgemeinen wenig geeignet. Eine von russischen Auto-

ren beschriebene Methode⁴ zur Messung des Oxydationspotentials von Diazoverbindungen mittels einer Platinelektrode ist infolge rasch eintretender Vergiftung der Elektrode unbrauchbar. Man kann auch eine normalerweise zur pH-Messung dienende Antimonelektrode zum Nachweis stärker negativ substituierter Diazoverbindungen verwenden. Sämtliche Methoden, die die Messung des Oxydationspotentials der Diazoverbindung als Grundlage haben, scheitern jedoch an der Vergiftung der Elektroden. Nur die Quecksilbertropfelektrode liefert brauchbare Ergebnisse. Sie versagt jedoch bei längerer Betriebsdauer, da es nicht gelingt, die Tropfgeschwindigkeit des Quecksilbers in der Pigmentsuspension konstant zu halten. Eine indirekte Bestimmungsmethode führte schließlich zum Ziel. Wenn man eine Diazoverbindung auf eine Chinhydronlösung einwirken läßt, wird das Redoxgleichgewicht zwischen Chinon und Hydrochinon gestört. Es kommt zu einer Potentialänderung. Die Potentialänderung läßt sich leicht auf üblichem Wege durch eine in der Flüssigkeit befindliche Edelmetallelektrode verfolgen. Diese Anordnung spricht jedoch nicht nur auf die Änderung des Redoxwertes, sondern auch auf pH-Wertänderungen an. Da der pH-Wert bei der Kupplung weitgehend konstant gehalten wird, treten nur geringfügige Schwankungen auf, die sich dadurch kompensieren lassen, daß als Bezugslektrode nicht die sonst übliche Kalomelektrode, sondern die im gleichen Sinn pH-abhängige Glaselektrode herangezogen wird. Das System Chinhydronlektrode/Glaselektrode ist in einem relativ großen Bereich praktisch pH-unabhängig. Zur Messung wird eine kleine Menge der Kupplungssuspension einem mit konstanter Geschwindigkeit fließenden Strom einer Chinhydronlösung zudosiert. In dem Augenblick, in dem nicht ausgekuppelte Diazoverbindung auftritt, verschiebt sich das normalerweise dem Chinhydron entsprechende Redoxpotential der Chinhydronlösung. Es wurde gefunden, daß im vorliegenden Fall diese Meßanordnung nicht anfällig gegen die üblichen Vergiftungserscheinungen ist. Nach einer gewissen Betriebsdauer schlagen sich lediglich Farbstoffteilchen auf der Elektrode nieder, ohne aber eine Vergiftung der üblichen Art hervorzurufen. Um diese letzten Endes doch lästige Abscheidung der Pigmentteilchen zu verhindern, kann man der durchfließenden Chinhydronlösung noch einen kleinen Anteil eines oberflächenaktiven Mittels begeben, wodurch sich das Absetzen fast vollständig verhindern läßt.

Eine Schwierigkeit ist bei dieser Anwendung jedoch zu beachten: Für den Meßvorgang muß Farbstoffsuspension aus dem Kupplungsbehälter in die Meßvorrichtung abgezogen werden. Dieser Vorgang muß möglichst rasch erfolgen. Wenn eine zu lange Zeit verstreicht, bis die zu messende Flüssigkeit das Meßsystem erreicht hat, stimmt der gemessene Wert mit dem tatsächlichen Wert im Kupplungssystem nicht mehr überein. Die Regelung

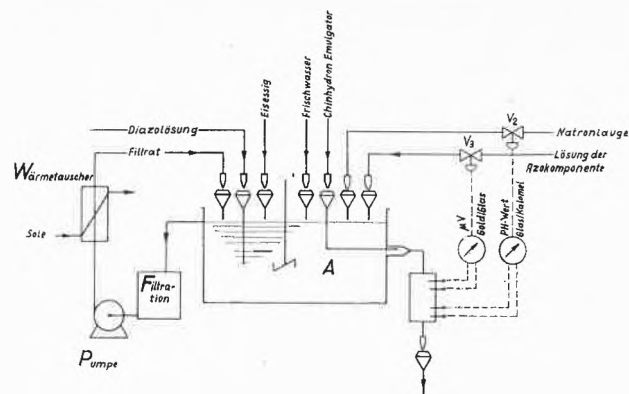


Abb. 10. Technikumsapparatur, kontinuierliche Kupplung

hinkt nach, und es kommt infolgedessen zu unliebsam großen Schwankungen in der Diazokonzentration. Bei entsprechender Meßanordnung kann man mit dieser Methode noch Konzentrationen von diazotiertem Nitrotoluidin in einer Größenordnung von 10^{-6} Mol/l (d. h. 1 : 1 000 000) nachweisen.

Abb. 10 zeigt das Schema einer Apparatur, in der man die kontinuierliche Kupplung mit Lösungen von Kupplungskomponenten beliebiger Konzentration bzw. beliebig schwankender Konzentration durchführen kann. Dieses Schema ist ein Ausschnitt aus einer Technikumsapparatur, die die Diazotierung, die Auflösung der Azokomponente und die Kupplung im Zusammenhang kontinuierlich durchzuführen gestattet.

Das Kupplungssystem besteht aus einem einfachen, mit Überlauf versehenen Behälter A, dessen Inhalt durch einen Rührer wirksam durchmischt wird. Auf den Kreislauf, der in der Laboratoriumsapparatur (Abb. 8) die Durchmischung bewirkte, wurde hier verzichtet. Im Gegensatz zur Laboratoriumsapparatur strömen nun nicht mehr die genau eingestellten Lösungen der Kupplungskomponenten zu, sondern Lösungen, die sowohl hinsichtlich des Gehalts an Kupplungskomponente als auch des Säure- bzw. Alkaligehalts Schwankungen unterworfen sind. Die Diazolösung fließt mit gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit zu. Der Zufluß der alkalischen Lösung der Azokomponente wird durch das Ventil V_3 so gesteuert, daß der Redoxwert stets auf der geforderten Höhe bleibt. Über das Ventil V_2 läuft Natronlauge zu. Sie hat die Aufgabe, die mit der Diazolösung zufließende Säure sowie den zur Pufferbildung zufließenden Eisessig zu kompensieren. Ihre Zuflußgeschwindigkeit wird auf Grund einer pH-Messung geregelt. Ein geringer Bruchteil der Farbstoffsuspension läuft zusammen mit einer Chinhydronlösung durch das Meßgefäß, in dem sowohl der pH-Wert als auch der Redoxwert gemessen werden. Die aus dem Kupplungsbehälter abfließende Farbstoffsuspension wird filtriert, und Teile des Filtrats können gegebenenfalls in das Kupplungssystem zurückgeführt werden. Fehlende Flüssigkeit kann außerdem durch Frischwasserzufuhr ergänzt werden.

Da in der Gesamtapparatur, die die kontinuierliche Diazotierung und die kontinuierliche Auflösung der Azokomponente mitumfaßt, alle Vorgänge durch Regelung

⁴ J. N. GRATSCHOW und N. M. SCHOUR, *J. allg. Chem.* [russisch] 18 (1948) 1179.

gesteuert werden können, lassen sich Nitrotoluidin und Acetessiganilid beliebigen Prozentgehalts ohne vorherige Analyse einsetzen. Bei Verwendung selbsttätiger Regelvorrichtungen arbeitet die Gesamtapparatur praktisch wartungsfrei bis zum Abfließen der fertigen Farbstoffsuspension. Die anschließenden Vorgänge, wie Filtration und Trocknung, sind vorwiegend technischer Natur und sollen deshalb hier nicht weiter erörtert werden.

Was leistet nun eine kontinuierliche Kupplung gegenüber der diskontinuierlichen? Die Frage kann nicht eindeutig beantwortet werden, denn der Effekt schwankt von Farbstoff zu Farbstoff und die Arbeitseinteilung beim diskontinuierlichen Verfahren spielt bei der Beurteilung natürlich auch eine wesentliche Rolle. In einem Kupp-

lungsbehälter von 40 m³ kann man bei der bisher üblichen Arbeitsweise etwa 20 Tonnen/Monat *Hansagelb G* 100prozentig produzieren. Arbeitet man kontinuierlich, so benötigt man für die Herstellung der gleichen Farbstoffmenge pro Monat einen Behälter von nur 400 l. Bei den Toluidin-Rotmarken liegt die Raumzeitausbeute etwa in der gleichen Höhe. Ähnlich hoch dürfte sie auch bei dem Farbstoff *Hansagelb 10G* der *Farbwerke Hoechst AG* liegen.

Die hier referierten Arbeiten wurden in der Abteilung Farbforschung der *Farbwerke Hoechst AG* in Zusammenarbeit mit der technischen Abteilung Farben, der Betriebsmeßabteilung und der Analytischen Abteilung des Werkes *Hoechst* durchgeführt.

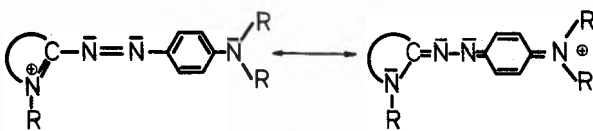
Neue Synthesen für Diazastyrylfarbstoffe

Von H. BAUMANN und J. DEHNERT

Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

Die von S. HÜNIC entdeckte Synthese heterozyklischer Azofarbstoffe durch oxydative Kupplung eröffnete den Weg in das Gebiet der Diazastyrylverbindungen, die in den letzten Jahren neben rein wissenschaftlichem Interesse auch technische Bedeutung erlangt haben.

Von der Hünig-Synthese ausgehende, im Azolaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik durchgeführte Entwicklungsarbeiten ergaben weitere Erkenntnisse über das reaktive Verhalten dieser Farbstoffklasse und neue Möglichkeiten für ihre Herstellung, über die im folgenden berichtet wird.

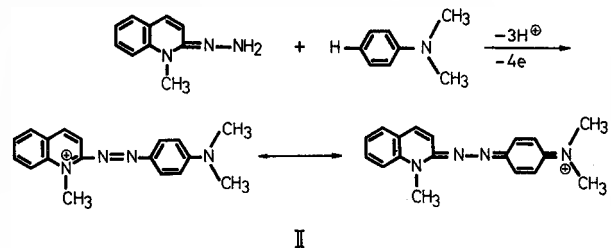


I

Diazastyrylfarbstoffe der allgemeinen Formel I sind zugleich Azo- und Polymethinverbindungen. Man kann sie formal als Azofarbstoffe registrieren, in denen die Azogruppe einen quartären Heterozyklus mit einem isozyklischen Amin verbindet. Die Betrachtung beider Grenzformen läßt das Strukturprinzip der Polymethin-farbstoffe erkennen, da die in den Formeln wechselseitig auftretenden Onium-Stickstoffatome durch eine ungradzahlige Atomkette konjugierter Doppelbindungen miteinander verknüpft sind. Nach W. KÖNIG nennt man Polymethinverbindungen, die sowohl einen heterozyklischen als auch einen isozyklischen Molekülteil enthalten, Styrylfarbstoffe. Die hier zu betrachtenden aza-analogen

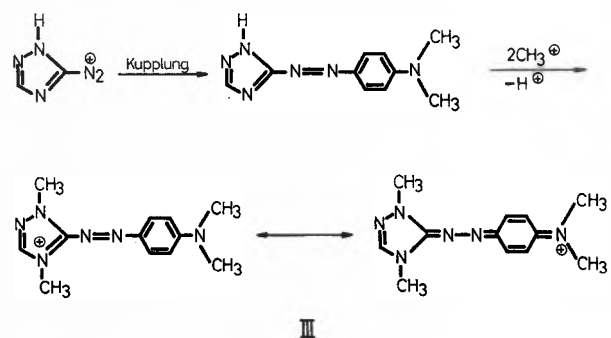
Verbindungen kann man somit als Diaza-Styrylfarbstoffe bezeichnen. Für ihre Herstellung sind bisher vor allem zwei Wege eingeschlagen worden:

1. die bereits erwähnte oxydative Kupplung nach HÜNIC durch gemeinsame Dehydrierung heterozyklischer Hydrazone eines bestimmten Strukturprinzips mit aromatischen Aminen, z. B.:



II

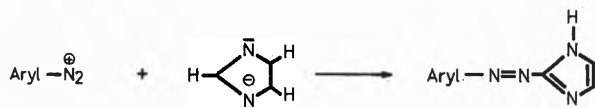
2. die Diazotierung heterozyklischer Amine, Kupplung mit isozyklischen Aminen und nachfolgende Quaternierung, z. B.:



III

Beide Verfahren, die mit einer Vielzahl von Heterozyklen durchführbar sind, verwenden den Heterozyklus in Form der Hydrazon- oder Diazoverbindung als elektrophile Komponente und das aromatische Amin als nucleophile Kupplungskomponente.

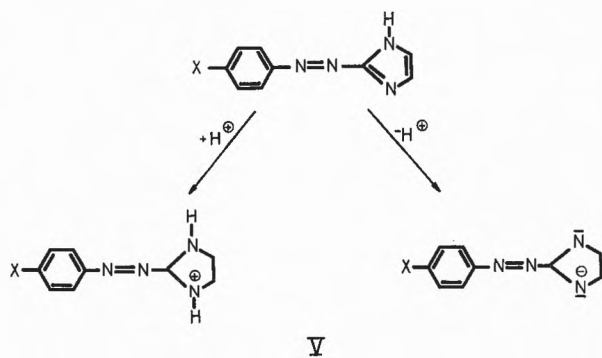
Wir betrachteten nunmehr die Möglichkeit, heterozyklische Azofarbstoffe auf dem umgekehrten Weg herzustellen, d. h. den isozyklischen Molekülteil als Diazokomponente in den Farbstoff einzuführen. Als Kupplungskomponenten benötigen wir somit heterozyklische Verbindungen, die in Nachbarstellung zum Ringstickstoffatom koppeln. Das Verfahren sollte den Vorteil bieten, die Farbstoffsynthesen mit den in großer Vielzahl zugänglichen und glatt diazotierbaren isozyklischen Aminen durchzuführen. Dagegen sind Heterozyklen mit kuppelungsfähiger α -Stellung selten und synthetisch schwierig zugänglich. Lediglich das Imidazol mit seinen in 4- oder 5-Stellung substituierten Derivaten nimmt eine Sonderstellung ein. Mit diesen Verbindungen wurden daher die Versuche begonnen.



IV

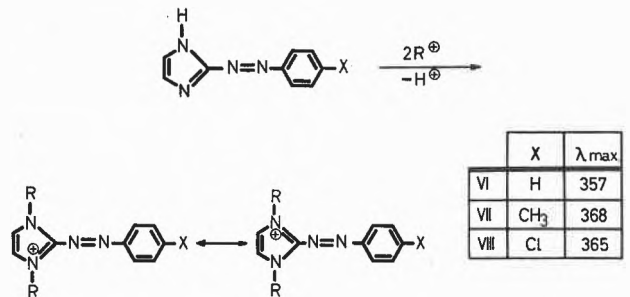
2-(Arylazo)-imidazolverbindungen (IV) sind bereits in der Literatur beschrieben. Zur einheitlichen Kupplung sind bestimmte Bedingungen einzuhalten, da auch isomere Kupplungsprodukte sowie Dis- und Trisazoverbindungen entstehen können. Die Tendenz zu derartigen Nebenreaktionen wird außerdem durch die Art der eingesetzten Diazoverbindung wie auch durch die Substitution des Imidazols beeinflusst.

Zum Studium der Kupplungsbedingungen und der nachfolgenden Quaternierung wurden vorerst die einfachen Diazoverbindungen aus Anilin, Toluidin, Chloranilin u. a. verwendet, die die gewünschten Azoverbindungen in ausgezeichneter Ausbeute ergaben. Diese auxochromen 2-(Arylazo)-imidazolverbindungen V (X = H, CH₃, Cl) sind von schwach gelber Farbe und haben amphoteren Charakter. Mit starken Säuren tritt Protonierung ein, mit starken Basen bildet sich das

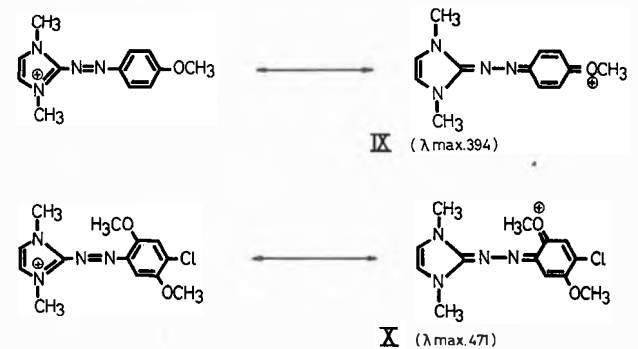


Farbstoffanion. Die Farbe wird in beiden Fällen intensiver, ohne daß sich der Farbton wesentlich verändert.

Aus den Kupplungsprodukten V erhielten wir durch Alkylierung in Gegenwart säurebindender Mittel die wasserlöslichen Quartärsalze VI bis VIII, die – abgesehen von der Amidinium-Mesomerie – Polyencharakter haben und wie die Kupplungsprodukte nur schwach gelbe

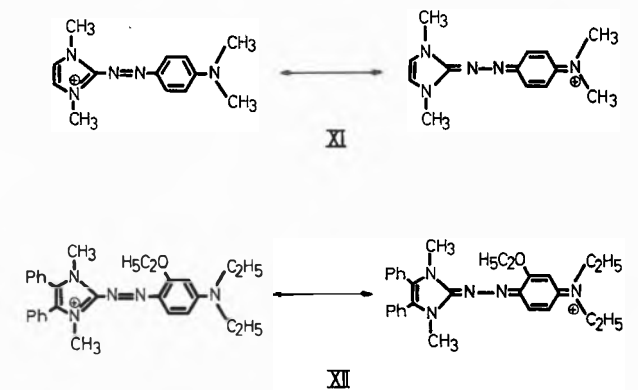


Farbe aufweisen. Führt man eine Alkoxygruppe in das Molekül ein, so wird die Ausbildung einer Oxoniumstruktur ermöglicht. Diese verleiht der Verbindung IX Polymethincharakter, der sich koloristisch in erhöhter Farbstärke und Rotverschiebung der Nuance ausdrückt. Die Verbindung X zeigt, daß eine zur Azogruppe *ortho*-stän-



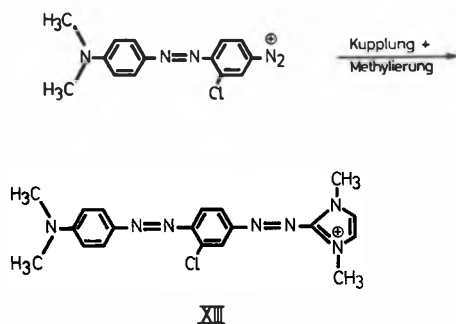
dige Methoxygruppe ebenfalls bathochrom wirkt. Der Effekt ist zwar gering, die Verkürzung der Polymethinkette wird im vorliegenden Fall durch die zweite Methoxygruppe überkompensiert.

Die intensiv gelbstichig bis blautichig roten Diazastyrylfarbstoffe der Imidazolreihe werden erhalten, wenn man von Monodiazoverbindungen der *p*-Phenylendi-

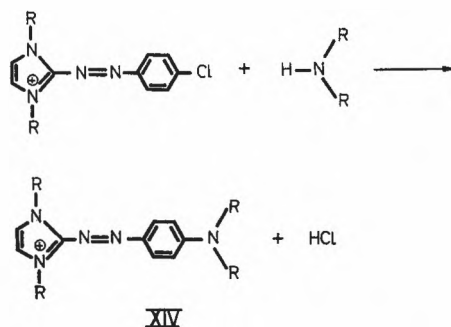


aminderivate ausgeht. So entsteht aus *p*-Aminodimethylanilin der rote Farbstoff XI. Weitere Substituenten an den Ringsystemen verschieben die Nuancen nach Violett bis Blauviolett (XII).

Schließlich werden auch blaue bis grünblaue Farbstoffe (XIII) erhalten, wenn man *N*-substituierte *p*-Aminoazobenzol-*p'*-diazoverbindungen zur Kupplung einsetzt.



Die weitere Bearbeitung der Diazastyrylfarbstoffe des Imidazols wurde durch folgende Beobachtung entscheidend gefördert. Wir stellten fest, daß Quartärsalze des 2-(4-Chlorphenylazo)-imidazols sehr leicht mit Aminen reagieren, wobei das Chloratom gegen die Aminreste ausgetauscht wird (XIV) und rote Diazastyrylfarbstoffe entstehen.

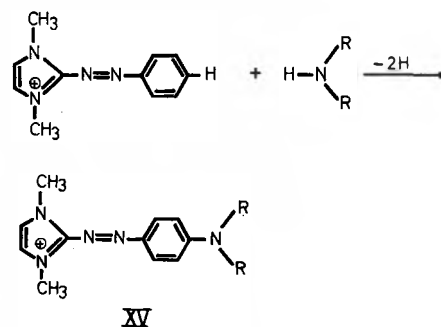


Die Umsetzung verläuft besonders glatt mit sekundären aliphatischen Aminen. Ohne Verdünnungsmittel tritt bereits beim Zusammengeben der Komponenten die Reaktion ein und verläuft unter Wärmeentwicklung zu Ende. In Lösungsmitteln genügt leichtes Erwärmen, um die Reaktion in Gang zu bringen. Schwächer basische Amine, insbesondere die der aromatischen Reihe, erfordern energiereichere Umsetzungsbedingungen oder tertiäre Amine als Katalysatoren.

Die Aminierungsreaktion ist jedoch nicht auf die Substitution von Halogenatomen begrenzt. Sie läßt sich allgemein mit anionisch abspaltbaren Substituenten, wie Hydroxyl-, Alkoxyl-, Sulfonsäure- oder Sulfonsäureestergruppen, durchführen.

Schließlich fanden wir, daß auch der Grundkörper dieser Reihe, das 2-(Phenylazo)-imidazol als Quartärsalz in

Gegenwart dehydrierender Mittel mit Aminen reagiert (XV) und wiederum die gleichen Diazastyrylfarbstoffe liefert.



Wir waren nunmehr in der Lage, aus zahlreich und einfach zugänglichen Ausgangsprodukten in glatter Reaktion eine Vielfalt von Farbstoffen dieser Reihe zu synthetisieren und so den koloristischen Anforderungen an Nuance, Echtheitseigenschaften und färberischem Verhalten zu genügen. Überdies ermöglicht dieses Verfahren, für farbtheoretische Untersuchungen weitgehend lückenlose Reihen an Versuchsmaterial aufzubauen.

Die Versuchsreihen der folgenden Tabellen sollen die Variationsmöglichkeiten des neuen Aminierungsverfahrens veranschaulichen (die Spektren wurden in wäßriger Lösung bei pH 5,0 aufgenommen).

Tabelle 1

$[F]_2^+$ $[ZnCl_4]^{2-}$	X	λ_{max}	$E \cdot 10^3$	Nr.	
	H	357	21,9	VI	A
	CH ₃	368	24,0	VII	
	Cl	365	25,4	VIII	
	-OCH ₃	394	26,5	IX	B
	-HN-COCH ₃	394	31,7	XVI	
	Cl	358	16,5	X	C
		471	12,5		
	-OCH ₃	365	11,1	XVII	
		489	23,2		

Tabelle 1 enthält in der Gruppe A die bereits genannten auxochromfreien Quartärsalze. Die Verbindungen der Gruppen B und C sind Farbsalze, die Substituenten mit an der Mesomerie teiligem π -Elektronenpaar enthalten, ohne dadurch ausgesprochenen Polymethincharakter zu besitzen. Die Spektren der Abb. 1 zeigen für die Gruppen A und B ein gleichförmiges Maximum im Ultraviolett, das in das sichtbare Gebiet hinübergeht. Die Gruppe C hat Doppelbanden, die wohl mit der Wechselwirkung der beiden Auxochrome in Zusammenhang stehen. Ferner haben alle Verbindungen eine schwache Bande im Gebiet von 250 $m\mu$, die der Amidiniumstruktur des Heterozyklus zuzuordnen ist.

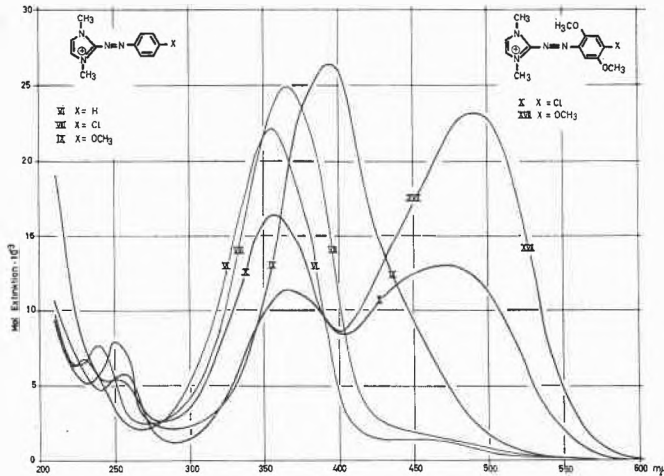
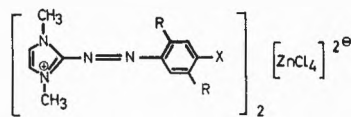


Abb. 1

Die Diazastyrilfarbstoffe der Tabelle 2 wurden aus den Quartärsalzen VIII und X durch Aminierung hergestellt. Ihrem Polymethincharakter entspricht die starke Farbtonverschiebung und -verstärkung im Ver-

Tabelle 2



X	R = H		Nr.	R = OCH ₃		Nr.
	λ max	E · 10 ⁻³		λ max	E · 10 ⁻³	
	504	37,0	XVII	524	32,5	XXI
	522	48,2	XI	541	49,3	XXII
	527	46,0	XIX	535	40,5	XXIII
	531	45,0	XX	551	49,0	XXIV

gleich mit den Ausgangsverbindungen. Die Farbstoffe der Kolonne R = H wurden nach steigendem λ_{max} angeordnet. Die bathochrome Verschiebung ist, wie auch bei weiteren untersuchten Verbindungsreihen festgestellt

Tabelle 3

	X	λ max	Nr.
		526	XXV
		526	XXVI
		532	XXVII
		527	XXVIII
		542	XXIX

wurde, der Basizität der ankondensierten Amine proportional. Die Kolonne R = OCH₃ zeigt indessen, daß sterische Effekte neben gleichzeitiger Extinktionsanomalie diese Reihenfolge ändern können.

Die Umsetzung der Verbindung X mit aromatischen Aminen ergab die Farbstoffe der Tabelle 3, deren Nuancen sich vom Bordeaux bis zum Blauviolett erstrecken und somit gegenüber den mit aliphatischen Aminen erhaltenen Farbstoffen einen stark bathochromen Effekt aufweisen. Die Spektren der Abb. 2 zeigen jedoch, daß die Absorption beider Verbindungsreihen im gleichen

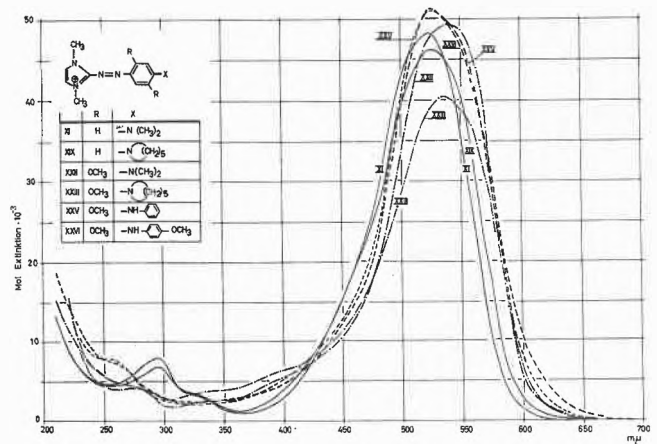
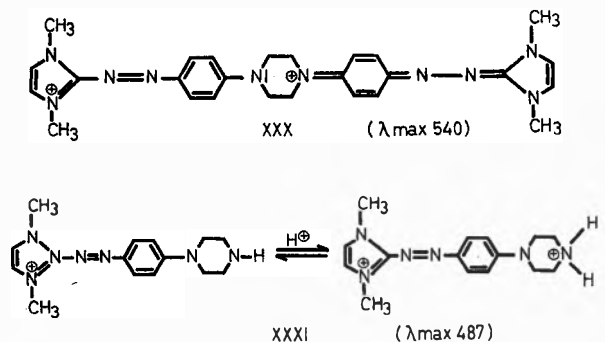


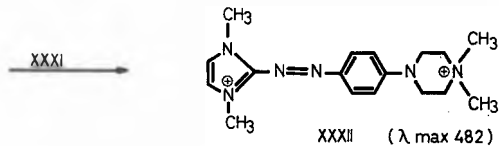
Abb. 2

Bereich liegt. Das durch die Arylaminogruppen erweiterte π-Elektronensystem bewirkt somit keinen zusätzlichen bathochromen Effekt. Die koloristische Blauverschiebung wird durch Verbreiterung der Banden hervorgerufen.

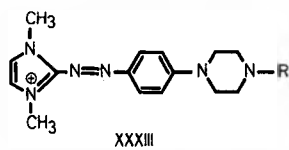
Weitere Versuche galten der Umsetzung reaktiver Imidazolfarbstoffe mit Diaminen. Mit Piperazin kann man ein oder zwei Farbstoffmoleküle zur Reaktion bringen. Das bordeauxrote 1:2-Kondensationsprodukt XXX stellt formal eine Molekülverdoppelung des die Dimethylaminogruppe enthaltenden Farbstoffs XI dar, ist jedoch deutlich bathochromer als dieser. Die Verbindung der beiden Molekülhälften durch Alkylgruppen scheint demnach die Elektronenverteilung in den beiden Molekülhälften durch elektrostatische Kopplung zu beeinflussen.



Das 1:1-Kondensationsprodukt XXXI ist ebenfalls rot, verändert sich im Farbton jedoch bereits mit schwachen Säuren durch Protonierung der externen Iminogruppe reversibel nach Orangerot. Dieser hypsochrome Effekt entspricht der bereits erwähnten Regel, daß die durch Aminierung erzielte bathochrome Verschiebung der Basizität des ankondensiertenamins proportional ist. Die Festlegung dieser hypsochromen Form des Piperazinfarbstoffes erfolgt durch Methylierung zur Tetraalkylammoniumgruppe in Verbindung XXXII, deren Farbton nunmehr in weiten Grenzen pH-unabhängig ist.

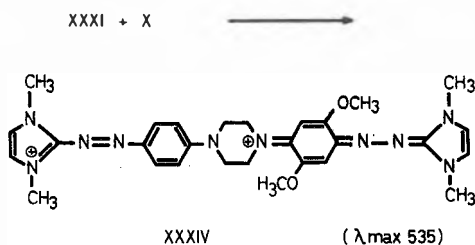


R	λ max
-COCH ₃	509
-CO-C ₆ H ₅	507
-SO ₂ -C ₆ H ₅	503
-C ₆ H ₅	510



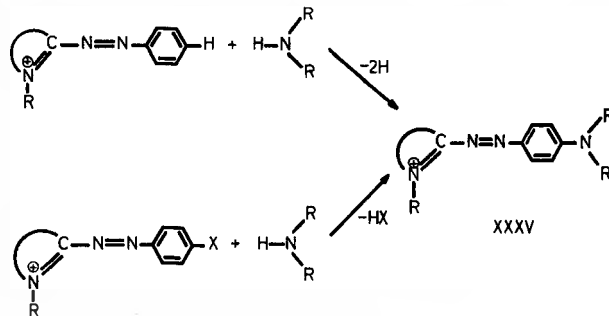
Die externe Iminogruppe des Piperazinfarbstoffs XXXI kann ferner durch Acylierung abgewandelt werden (XXXIII). Der dadurch bewirkte bathochrome Effekt ist der Säurestärke des eintretenden Acylrestes proportional. Eine ähnliche Farbtonverschiebung bewirkt der basizitätsvermindernde Arylrest.

Schließlich läßt sich der Piperazinfarbstoff XXXI auch mit chromophoren elektrophilen Agenzien umsetzen, z. B. mit 2,4-Dinitrochlorbenzol oder nochmals mit reaktiven Imidazolazoverbindungen. Im letzteren Fall erhält man unsymmetrische 1:2-Kondensationsprodukte z. B. den Farbstoff XXXIV.

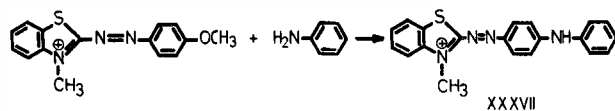
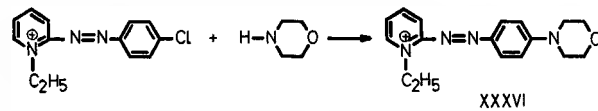


Um den Mechanismus der Aminierung zu klären, untersuchten wir die Möglichkeit, diese Reaktion auf analoge Verbindungstypen anzuwenden. Nimmt man an, daß die energetisch begünstigte Polymethinstruktur des entstehenden Diazostyrylfarbstoffs die treibende Kraft der Reaktion ist, so müßte die Aminierung auch mit Arylazoverbindungen anderer Heterozyklen auszuführen sein. Ferner sollten die den Azofarbstoffen entsprechenden Äthylenverbindungen ebenfalls mit Aminen reagieren und Styrylfarbstoffe ergeben.

In der Tat zeigte sich, daß ganz allgemein quartäre heterozyklische Arylazoverbindungen mit Aminen umgesetzt werden können (XXXV) und daß die Reaktionsfähigkeit der quartären Azoverbindungen der Basizität der Heterozyklen umgekehrt proportional ist.



Typische Beispiele für diese Umsetzungen sind der violette Pyridinfarbstoff XXXVI und der blaue Thiazolfarbstoff XXXVII, für deren reaktive Ausgangsverbindungen andere, hier nicht näher zu erörternde Synthesewege eingeschlagen wurden.

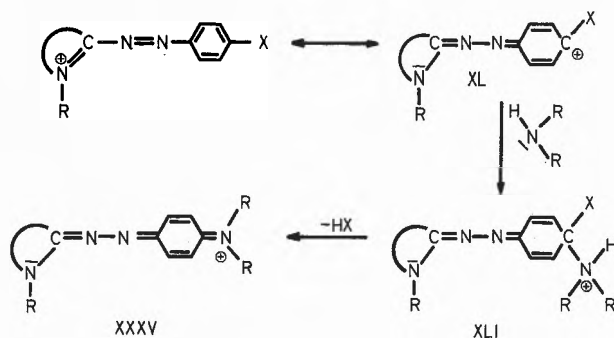


Dagegen konnten die erwähnten Styrylfarbstoffe XXXVIII nicht in gleicher Weise durch Aminierung entsprechender Ausgangsverbindungen erhalten werden.



Auch diejenigen Quartärsalze, in denen der aromatische Kern direkt mit dem Heterozyklus verbunden ist und die zu dem bereits bekannten polymethinartigen Verbindungstyp IXL führen sollten, waren nicht mit Aminen zur Umsetzung zu bringen. Die Azogruppe ist somit neben dem Heterozyklus mitbestimmend für den elektrophilen Charakter der Quartärsalze.

Diese Begrenzung der Anwendungsbreite läßt für den Reaktionsmechanismus der Aminierung folgende Deutung zu: Es liegen Verbindungen vor, die ein durch einen quartären Heterozyklus und eine Azogruppe für eine nucleophile Substitution aktiviertes Kohlenstoffatom im



aromatischen Kern enthalten. Die Tendenz der Azogruppe zum Übergang in die Azinstruktur und der Einfluß der Basizität des Heterozyklus auf die Reaktivität der Ausgangsverbindungen führen zu dem Schluß, daß

der reaktiven Form die Carbeniumstruktur XL zukommt. Diese vereinigt sich mit dem nucleophilen Amin zur additiven Zwischenstufe XLI, aus der dann durch Abspaltung von HX der Diazastyrylfarbstoff XXXV entsteht. Der Ausbildung der Carbeniumstruktur XL steht lediglich die Aromatisierungstendenz des isozyklischen Kerns entgegen. Die Erniedrigung seines Redoxpotentials sollte daher die Reaktivität der Ausgangsverbindungen weiter erhöhen. Dies trifft tatsächlich für die zwei Methoxygruppen enthaltende Verbindung X zu, die sich besonders für die Umsetzung mit den reaktionsträgeren aromatischen Aminen eignet (Tabelle 2).

Schließlich ist noch der Einfluß des anionisch abspaltbaren Restes X auf den Ablauf der Reaktion zu betrachten. Bereits der qualitative Vergleich zeigt, daß der Austausch des Fluoratoms gegen Amine mit viel höherer Geschwindigkeit verläuft als der des Chloratoms. Dies ist ein weiterer Hinweis auf den Additionsmechanismus der Reaktion.

Die optischen Messungen wurden von Herrn Dr. W. LUCK im Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik durchgeführt.

Azamethine

Von J. VOLTZ

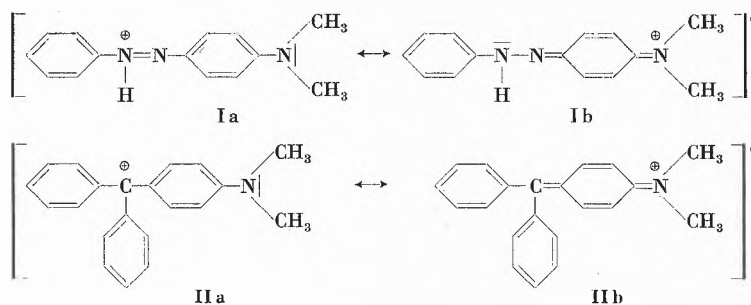
Forschungslaboratorien der J. R. Geigy AG, Basel, Farbstoffabteilung

Mit der Erfindung und technischen Produktion jeder neuen synthetischen Faser stellen sich für den Färber und den Farbstoffchemiker neue Schwierigkeiten und Probleme ein. Dies war auch beim Auftreten der Polyacrylonitrilfaser der Fall. Dank ihren vorzüglichen physikalischen Eigenschaften, ihrem Aussehen und Griff findet die Polyacrylonitrilfaser heute vielfach als Ersatz für Wolle Verwendung. Dies setzt natürlich voraus, daß sich die neue Faser färben läßt.

Überraschenderweise stellte sich nach vielen vergeblichen Versuchen heraus, daß längst bekannte basische Farbstoffe auf Polyacrylonitrilfasern hervorragend gute und starke Ausfärbungen ergeben¹. Längst veraltete

Farbstoffe, die man vielleicht noch zum Färben von Orangenpapieren und Zündholzschachteln brauchte, gehörten plötzlich wieder zum aktuellen Arbeitsgebiet des Färbers. Für die Farbstoffindustrie lag es daher auf der Hand, nach neuen basischen Farbstoffen zum Färben von Polyacrylonitrilfasern zu suchen.

Als einfachster basischer Azofarbstoff kann das rote Salz von *p*-Dimethylamino-azobenzol (I) gelten, dessen Struktur weitgehend derjenigen des Triphenylmethanfarbstoffes II entspricht. Da jedoch die Salze des Typus I ausgesprochene Indikatoren sind, eignen sie sich meistens nicht für färberische Zwecke². Das Proton an der Azogruppe in I durch einen Alkylrest zu ersetzen, ge-

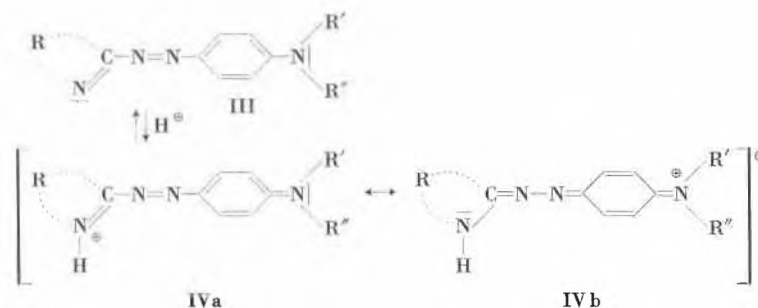


¹ THOMAS, *Amer. Dyestuff Rep.* 38 (1949) 928, *id.* 40 (1951) 585.

² Vgl. jedoch CIBA, D. Pat. 953965, 956575.

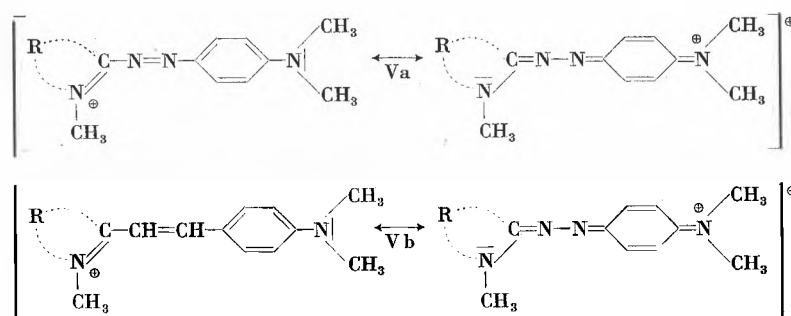
lingt offensichtlich aus sterischen Gründen nicht, was auch eine Betrachtung der entsprechenden Molekülmodelle lehrt. Bei der Alkylierung tritt der Alkylrest an die nur etwas weniger basische, aber sterisch ungehinderte Dimethylamino-Gruppe unter Bildung des wenig farbigen *p*-Trimethylammonium-azobenzols. Anders liegen die Verhältnisse bei Azofarbstoffen, die ein ringständiges, koordinativ ungesättigtes Stickstoffatom enthalten, das sterisch ungehindert ist, wie z. B. III, wo R den Rest eines Heterozyklus bedeutet. Auch dieser Farb-

Azofarbstoffe überführen. Andere, wie z. B. Pyridinyl-2-azoverbindungen, erhält man durch Kondensation des Amins mit *p*-Nitroso-arylalkylaminen⁵. Während bei uns und auch andernorts die Alkylierung heterozyklischer Azofarbstoffe untersucht wurde⁶, entdeckte HÜNIG die elegante Methode der oxydativen Kupplung, die zu den gleichen Diazahemicyaninen führt⁷. Dieser Weg hat den Vorteil, daß er allgemeiner anwendbar ist und sich auch auf teilweise hydrierte heterozyklische Systeme anwenden läßt.



stoff hat den Charakter eines Indikators, indem er an seiner basischsten Stelle – dem Stickstoffatom des Heteroringes – ein Proton reversibel unter Bildung eines Cyclammoniumions anzulagern vermag (IVa, b)³. Die Salzbildung ist von einem starken bathochromen Effekt begleitet. Ersetzt man das Proton in IVa, b durch eine Alkylgruppe (z. B. Methyl), so erhält man einen stabilen basischen Farbstoff (Va), der das Stickstoffanaloge zu den bekannten Hemicyaninfarbstoffen Vb darstellt. In der Folge möchte ich Ihnen kurz über diese Diazahemicyanine berichten.

In schwach saurer Lösung sind die Diazahemicyanine sehr beständig. In stark saurer Lösung lagern sie, ähnlich wie Triphenylmethanfarbstoffe, leicht ein Proton an die Aminogruppe an, wobei eine starke Farbaufhellung eintritt (VIIc). In alkalischer Lösung hingegen schlagen die Farbkationen mit primären oder sekundären Aminogruppen unter Bildung von Anhydrobasen, z. B. von Blau nach Rot, um; der Vorgang ist reversibel (VIIIa, b). Farbsalze mit tertiären Aminogruppen zeigen ein anderes Verhalten, indem sie, besonders in der Wärme,



Diazahemicyanine des Typs Va lassen sich auf verschiedenen Wegen darstellen. Einmal durch Alkylierung der entsprechenden Azofarbstoffe (wie VI) in einem inerten Lösungsmittel mit den üblichen Alkylierungsmitteln bei erhöhter Temperatur⁴. Allerdings lassen sich nur gewisse aromatische, heterozyklische Amine, wie Aminotriazol, -tetrazol, -pyrazol, -indazol, -thiodiazol, -thiazol u. a. m., diazotieren und in die entsprechenden

irreversibel unter Abspaltung eines Dialkylamins in die entsprechenden Oxyverbindungen übergehen. In einer nucleophilen Substitutionsreaktion verdrängt die OH-Gruppe den Dialkylaminorest (IX). Ganz besonders

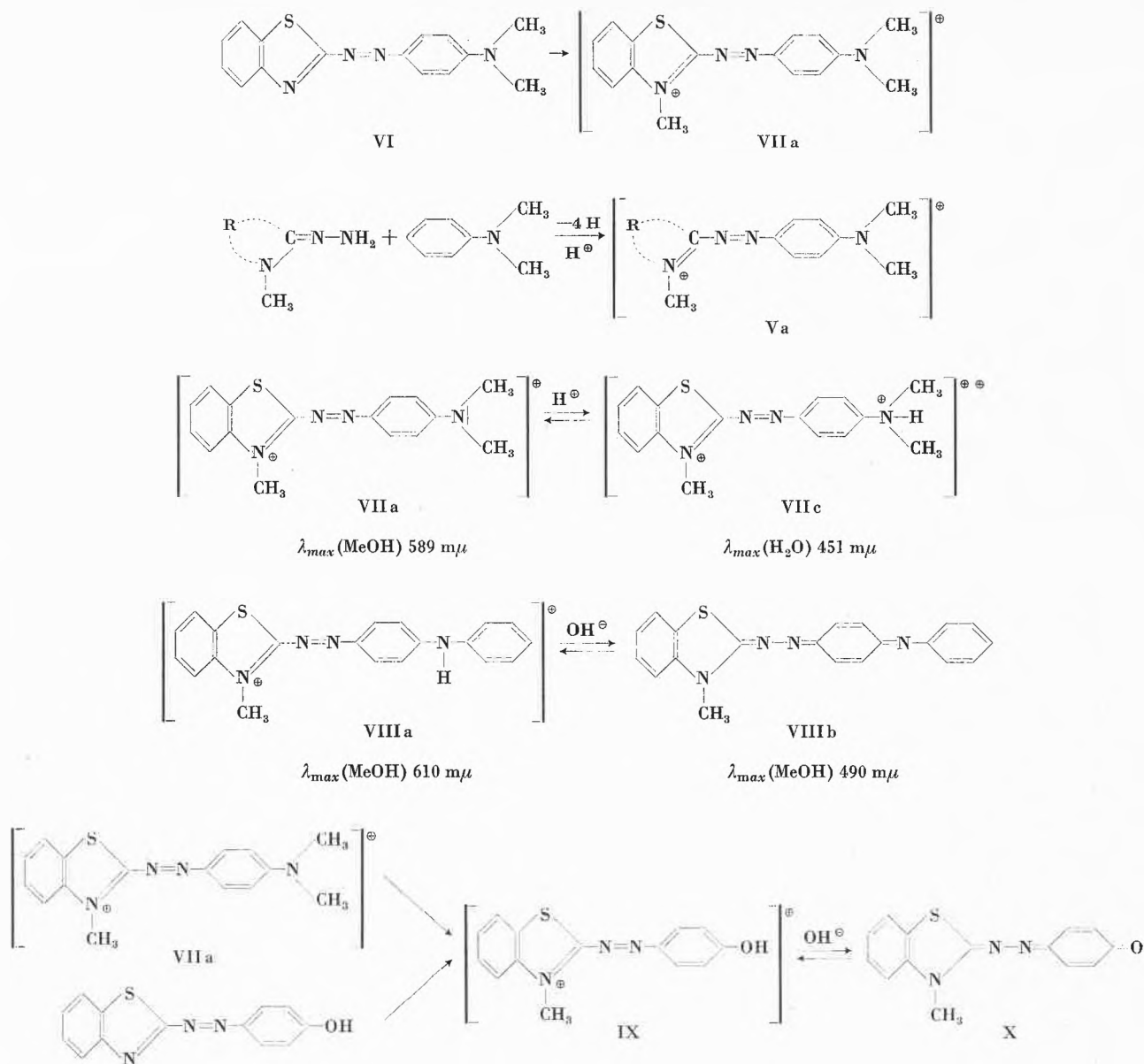
³ KLOTZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 5136.

⁴ Geigy, Schweiz. Pat. 331521, 340928, 340929, 344497.

⁵ Vgl. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 4608.

⁶ Erst am Ende dieser Arbeit wurde uns die in keinem Referatenwerk behandelte Arbeit von KIPRIANOW, *Chem. Samml. Staats-univ. Kiew* 5 (1949) 27 bekannt.

⁷ S. HÜNIG, *Angew. Chem.* 70 (1958) 215; vgl. BASF, Franz. Pat. 1129111, 1150749.

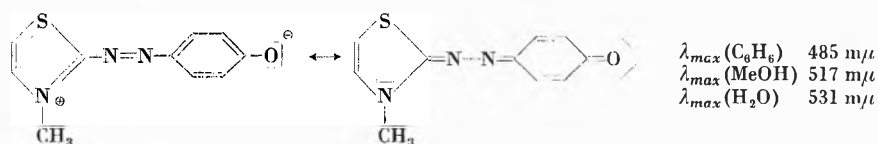


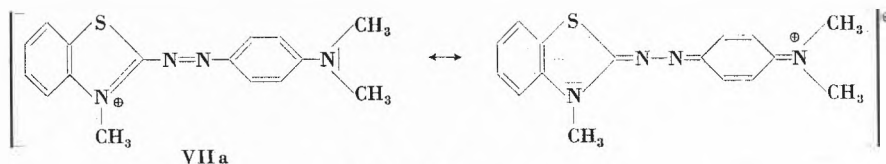
leicht verläuft die Reaktion mit Thiazolylverbindungen einerseits und α -Naphthylaminderivaten andererseits. Die Oxyverbindungen IX sind in neutraler oder alkalischer Lösung unbeständig und gehen sofort unter Abgabe eines Protons in die entsprechenden Anhydroverbindungen X über, die als Diazamercyanine angesprochen werden können. Zum gleichen Produkt X gelangt man auch durch Alkylierung der entsprechenden Phenoxygruppenhaltigen Azofarbstoffe. Da die Anlagerung des Protons an X reversibel ist, besitzen diese Verbindungen Indikatoreigenschaften. Sie zeigen eine positive Solvatochromie, d. h. der unpolaren Grenzform kommt das

Hauptgewicht zu. Mit steigender Polarität des Lösungsmittels oder auf stark polarisierenden Adsorbentien, wie Aluminiumoxyd, beobachtet man eine Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen⁸. Dieses Verhalten steht ganz im Gegensatz zu demjenigen der von BROOKER dargestellten entsprechenden Styrylverbindungen, die mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels eine Verschiebung der Absorption nach kürzeren Wellenlängen aufweisen⁹.

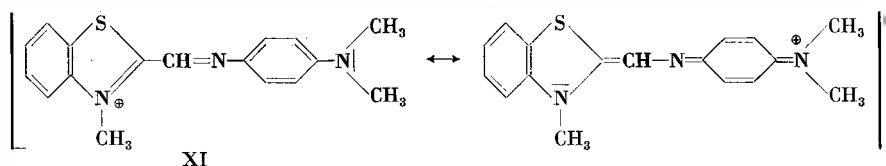
⁸ Vgl. HÜNIG, *Liebigs Ann. Chem.* 592 (1955) 161; *Angew. Chem.* 70 (1958) 215.

⁹ BROOKER, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 5350.

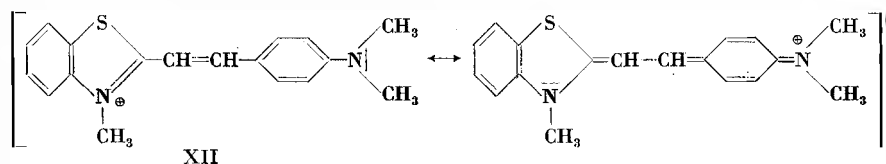




$\lambda_{max}(\text{MeOH})$ 592 $m\mu$; pK_a - 2,0



$\lambda_{max}(\text{MeOH})$ 550 $m\mu$; pK_a 1,74



$\lambda_{max}(\text{MeOH})$ 519 $m\mu$; pK_a 2,12

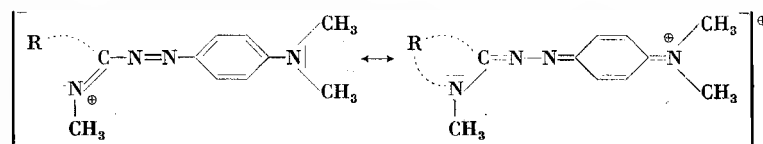
In der Folge stellten wir eine größere Anzahl verschiedenen substituierter Azahemicyanine her, um etwas über den Einfluß der Substituenten auf die Farbe zu erfahren. Vergleicht man zunächst den Diazahemicyanin- mit dem Monoazahemicyanin- und dem Hemicyaninfarbstoff (VIIa, XI, XII), so fällt auf, daß letzter bei erheblich kürzerer Wellenlänge absorbiert. Mit steigendem Stickstoffgehalt (XI, VII) muß den chinoiden Grenzformen ein größeres Gewicht zukommen als im entsprechenden Styrylfarbstoff XII. Mit zunehmendem Stickstoffgehalt nähern sich die Absorptionszustände demjenigen der symmetrischen Cyaninfarbstoffe. Einen Anhaltspunkt für diese Annahme dürften die pK_a -Werte bieten, die ein Maß für die Basizität der am Phenylkern stehenden Aminogruppen sind.

Zunächst galt es, den Einfluß des Heterorings abzuklären, da vermutet wurde, daß die Basizität des Heterorings, d. h. die Tendenz, am Heterostickstoffatom eine Doppelbindung auszubilden, die Lage des mesomeren

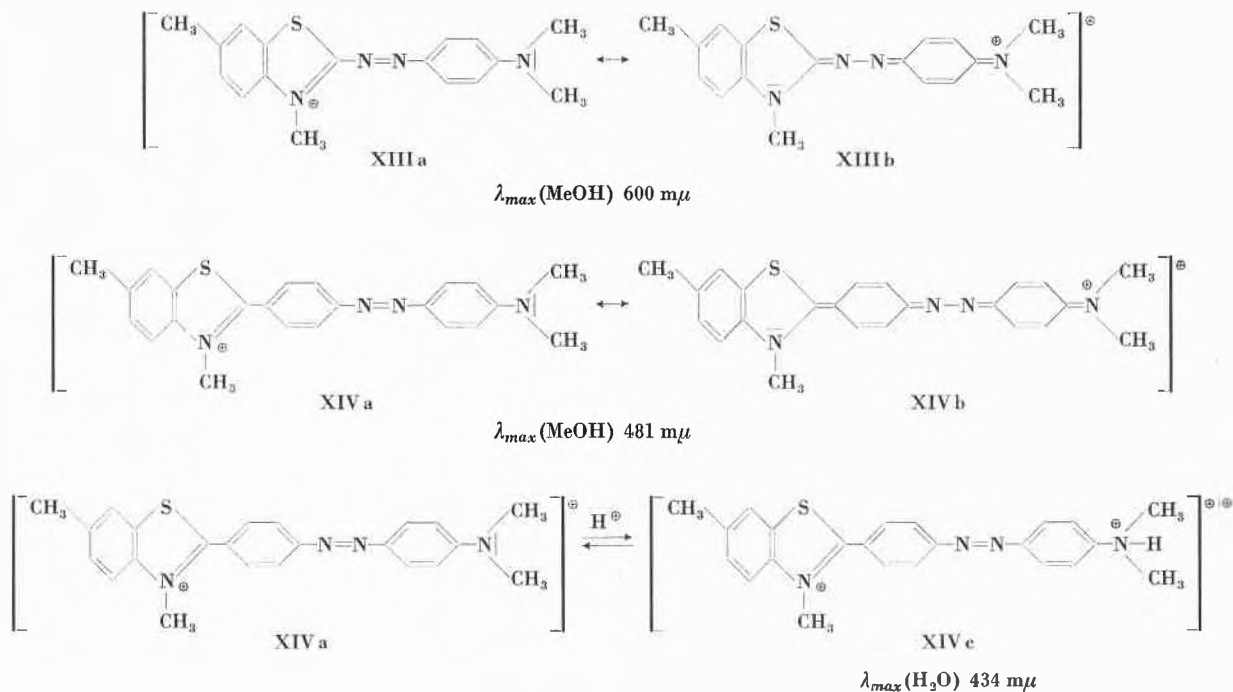
Gleichgewichtes und damit des Absorptionsmaximums beeinflussen sollte. Die folgende Tabelle zeigt, daß in der Tat ein gewisser Zusammenhang zwischen der Basizität des Heterorings und der Absorption der Farbsalze bei sonst gleichbleibendem chromophorem System zu bestehen scheint. Der Einfluß der verschiedenen Heterorings auf die Absorption ist der gleiche wie bei den entsprechenden Styrylfarbstoffen, soweit diese bekannt sind¹⁰. Bemerkenswert ist, daß durch die Einführung eines Phenylrings in das konjugierte System¹¹, d. h. bei einer Verlängerung desselben, die Absorption wieder nach kürzeren Wellenlängen zu liegen kommt. Die Grenzform XIVb mit zwei chinoiden Phenylringen dürfte wenig begünstigt sein. Dies geht auch aus der erhöhten Basizität der Aminogruppe hervor, die bereits in verdünnten Säuren, im Gegensatz zu XIII, ein Proton zum Diammoniumsalz (XIVc) anlagert.

¹⁰ BROOKER, *J. Amer. Chem. Soc.* 67 (1945) 1875.

¹¹ D. Pat. 477913, 501623.

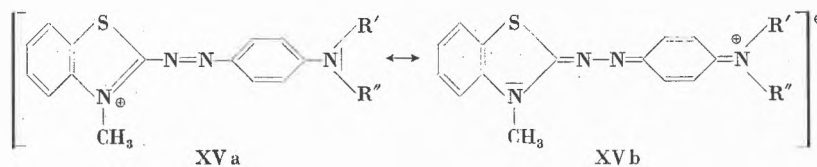


Heteroring	Farbe	$\lambda_{max}(\text{MeOH})$
Triazol (1,2,4)-2-	rot	531 $m\mu$
Indazol-3-	rubin	538 $m\mu$
Pyridin-2-	violett-rot	553 $m\mu$
5-Methyl-thodiazol (1,3,4)-2-	rot-violett	565 $m\mu$
Chinolin-2-	violett	588 $m\mu$
Thiazol-2-	violett	588 $m\mu$
Benzthiazol-2-	blau-violett	592 $m\mu$
β -Naphthiazol-2-	blau	619 $m\mu$



Eine andere Möglichkeit, die Lage der Absorption zu verändern, besteht darin, bei gleichbleibendem Heteroring die Basizität der am Phenylkern stehenden Amino-

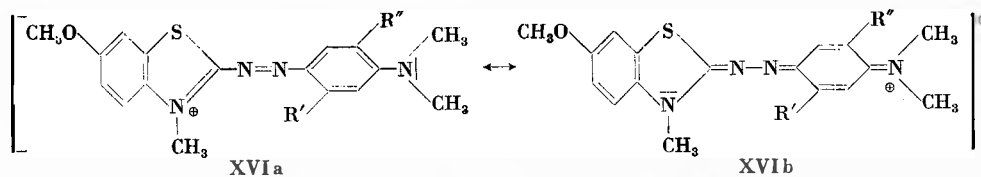
Effekt der Substituenten geht. Acyliert man die Amino-Gruppe, so scheidet infolge der internen Resonanz der Amidgruppe das freie Elektronenpaar des Aminstick-



Substituenten	Farbe	$\lambda_{max}(\text{MeOH})$
$R' = R'' = \text{H}$	rot-violett	563 $\text{m}\mu$
$R' = \text{H}, R'' = \text{CH}_3$	violett	574 $\text{m}\mu$
$R' = R'' = \text{CH}_3$	blau-violett	592 $\text{m}\mu$
$R' = \text{CH}_3, R'' = \text{C}_6\text{H}_5$	blau	605 $\text{m}\mu$
$R' = R'' = \text{C}_6\text{H}_5$	blau	616 $\text{m}\mu$

gruppe zu verändern. Durch entsprechende Substitution in XV z. B. läßt sich analog zu den Triphenylmethanfarbstoffen beim Übergang von H über CH_3 zu C_6H_5 ein bathochromer Effekt erzielen, der parallel zum +M-

stoffs aus dem farbgebenden Resonanzsystem weitgehend aus, und man beobachtet einen starken hypsochromen Effekt. Der acetylierte Farbstoff ($R' = \text{H}, R'' = \text{CO}-\text{CH}_3$) ist nur noch gelb-orange.

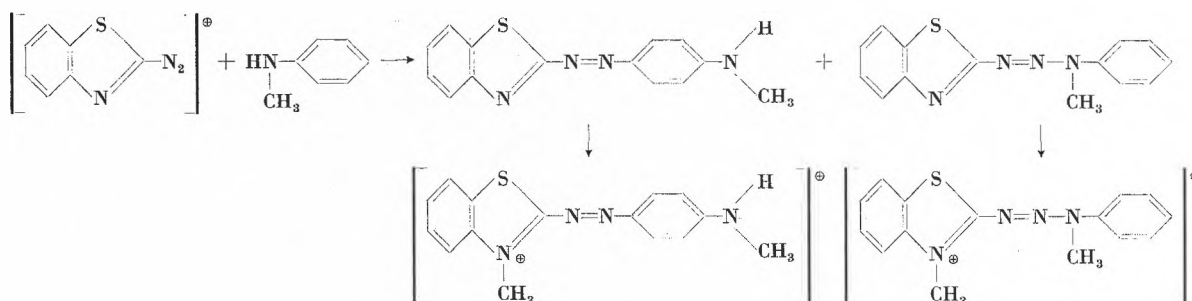


Substituenten	Farbe	$\lambda_{max}(\text{MeOH})$
$R' = R'' = \text{H}$	blau	610 $\text{m}\mu$
$R' = \text{H}, R'' = \text{OCH}_3$	blau	610 $\text{m}\mu$
$R' = \text{OCH}_3, R'' = \text{H}$	violett	582 $\text{m}\mu$
$R' = R'' = \text{OCH}_3$	violett	584 $\text{m}\mu$
$R' = \text{NO}_2, R'' = \text{H}$	blau	617 $\text{m}\mu$

Weniger ausgeprägt und übersichtlich ist der Einfluß von Substituenten am Phenylring selbst, wie aus Untersuchungen am Farbsalz XVI hervorgeht. Voluminöse Substituenten in *o*-Stellung zur Aminogruppe, wie Chlor oder Methoxy, verursachen praktisch keine Verschiebung des Absorptionsmaximums, obwohl die Dimethylaminogruppe aus der Ebene des Resonanzsystems gedreht wird und daher ein hypsochromer Effekt zu erwarten wäre. Steht der Substituent in *o*-Stellung zur Azogruppe, so bewirkt er einen hypsochromen Effekt; sind die Stellungen 2 und 4 durch den gleichen Substituenten besetzt, so beobachtet man eine ähnliche Absorption. Eine Nitro-Gruppe in *o*-Stellung zur Azogruppe hingegen verursacht eine bathochrome Verschiebung. Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den analog gebauten Triazolylderivaten, worauf hier nicht eingegangen werden soll.

Das färberische Verhalten dieser Diazahemicyanine auf Polyacrylonitrilfasern soll hier nicht behandelt werden¹². Erwähnt sei lediglich, daß einzelne Vertreter hervorragende Eigenschaften besitzen, wovon besonders die reinen Farbtöne und die hohen Lichtechtheiten (7 bis 8) genannt seien. Im Gegensatz dazu weisen die entsprechenden Hemicyanine und Monoazahemicyanine nur sehr schlechte Lichtechtheiten auf.

Bei der Bearbeitung der Kupplungsprodukte von Thiazolyl Diazoniumsalzen mit primären und sekundären Aminen, wie z. B. Anilin oder *N*-Methylanilin, konnten regelmäßig geringe Mengen gelber Nebenprodukte nachgewiesen werden, die sich nur mit Mühe von den Azofarbstoffen trennen lassen. Alkyliert man das Farbstoffgemisch, so entstehen neben den erwarteten Diazahemicyaninen des eben besprochenen Typs auch gelbe, wasserlösliche Farbsalze. Wie vermutet, erwiesen sich die gelben Nebenprodukte der Azokupplung als Triazenverbindungen, die bei der anschließenden Alkylierung in einen neuartigen Typ von Diazahemicyaninen übergeführt werden:



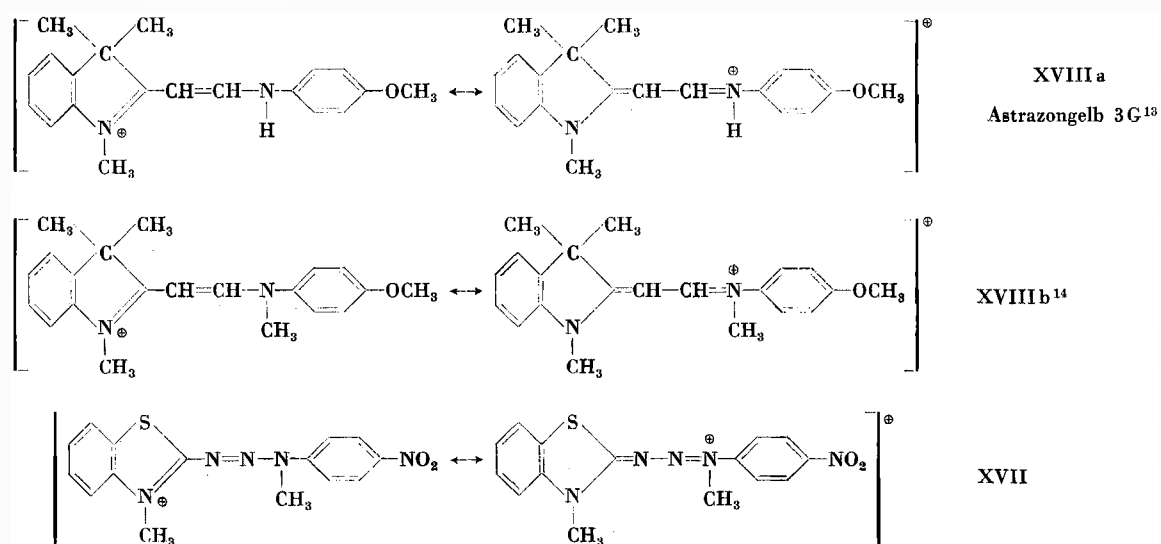
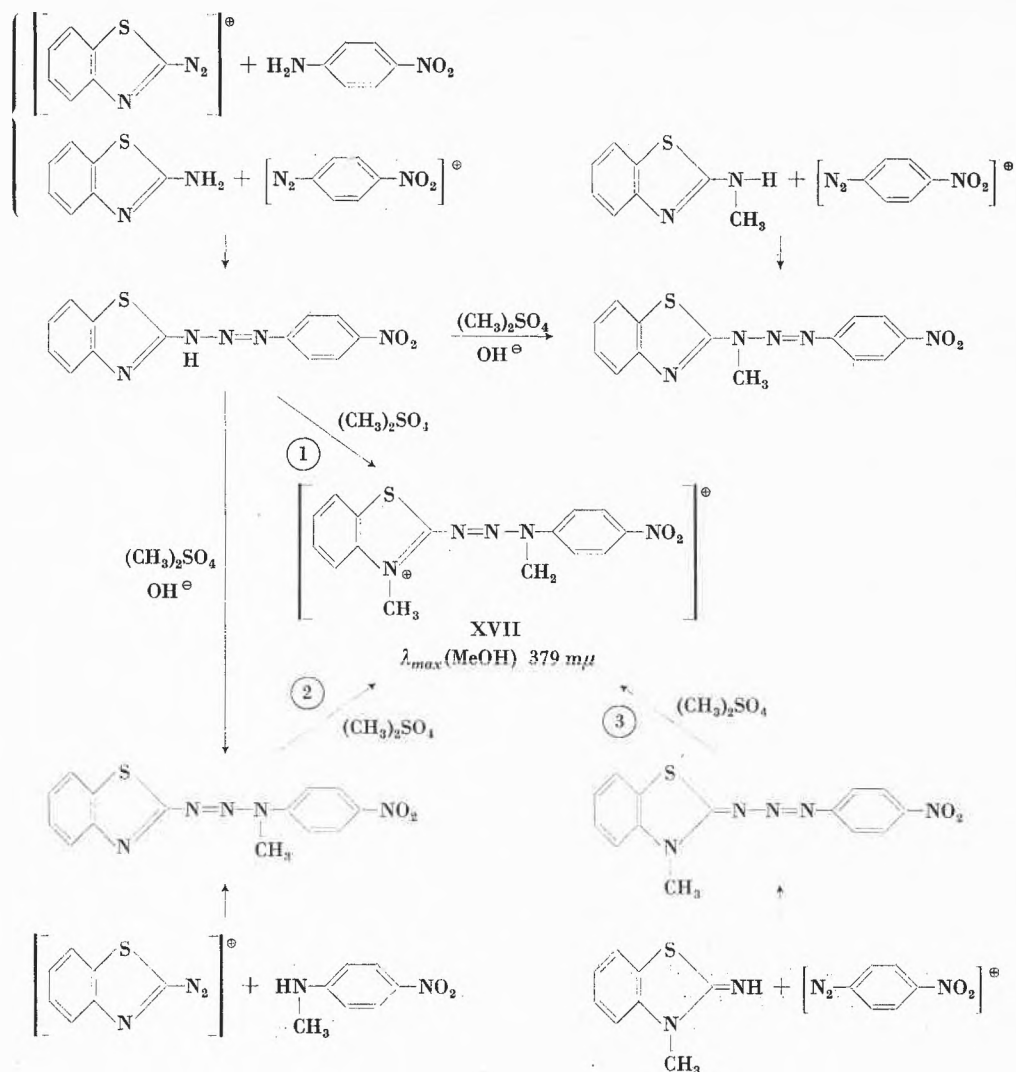
Durch Verwendung von in *p*-Stellung substituierten Anilinen erhält man diese gelben Farbsalze in reiner Form. Zur Ermittlung ihrer Konstitution benützten wir

die gut kristallisierenden *p*-Nitroderivate. Durch die beiden Wege 2 und 3 wird die Stellung der Methylgruppen eindeutig bewiesen. Auch bei der Dialkylierung der Diazoaminoverbindung, die durch Kupplung des Phenyl Diazoniumsalzes mit 2-Aminobenzthiazol entsteht, erhält man das gleiche gelbe Farbkation, wenn man in Gegenwart eines Säure-bindenden Mittels, wie MgO, arbeitet (Weg 1). Die Alkylierung der Diazoaminoverbindung zu basischem Farbstoff ist nur von einer geringen Verschiebung des Absorptionsmaximums begleitet. Je nach Substitution der Benzthiazolyl- bzw. Phenylringe beträgt sie ± 5 bis 30 m μ .

Das gelbe Farbsalz XVII kann als Stickstoffanaloges der bekannten Hemicyaninfarbstoffe vom Typus Astrazon gelb (XVIII a, b) angesehen werden. Die bemerkenswerte Eigenschaft dieser Triazensalze ist ihre außergewöhnliche Stabilität gegen Säuren. Die Verbindung XVII z. B. wird beim längeren Kochen in 1/10-n Salzsäure kaum angegriffen; nach einstündigem Sieden sind etwa 10 Prozent des Farbsalzes zersetzt. Auf den ersten Blick mag dieses Verhalten gegen Säuren überraschen. Denn üblicherweise werden Diazoamino- bzw. Diazoaminoverbindungen durch Säuren leicht in die entsprechenden Amine und Diazoniumsalze gespalten. Die Verseifungsgeschwindigkeit ist direkt proportional zur Wasserstoffionenkonzentration. Die Beständigkeit der Triazensalze gegen Säuren ist dem diesen Verbindungen eigenen Resonanzsystem zuzuschreiben, das die aus drei Stickstoffatomen bestehende Kette stabilisiert. Aus dem gleichen Grund wird Astrazon gelb 3G (XVIII a), das als Schiffsche Base aufzufassen ist, von verdünnten Säuren ebenfalls kaum angegriffen. Umgekehrt sind diese Triazensalze im Gegensatz zu den Diazoaminoverbindungen gegen Basen sehr empfindlich. Sie zersetzen sich irreversibel über eine gelbgrüne Stufe, die möglicherweise der Carbinolbase entspricht, zu farblosen Produkten, die nicht untersucht worden sind. Im Gegensatz zu

den Diazahemicyaninen des Typus VII sind die Triazensalze nur gelb gefärbt, da das Resonanzsystem zwischen den beiden die positive Ladung tragenden Stickstoffatomen um vier Kettenglieder – den Phenylkern – verkürzt ist.

¹² Geigy, Franz. Pat. 1 162 965.

¹³ BIOS, Misc. Rep. 20, BIOS 1088.¹⁴ Bayer, Belg. Pat. 570686.

Substituenten im Benzthiazolyl- und Phenylring dieser Diazahemicyanine haben nur einen geringen Einfluß auf die Lage der Absorptionsbanden. Elektrophile Reste, wie die Phenyl-, Nitro- oder Methylsulfon-Gruppe, bewirken unabhängig von ihrer Stellung im Phenylring nur eine geringe bathochrome Verschiebung. Etwas größer ist der Einfluß der Substitution in 6-Stellung des Benzthiazolylringes, wo man beim Übergang von Wasserstoff über die Methyl- oder Chlor- zur Methoxy-Gruppe z. B. einen wesentlichen bathochromen Effekt beobachtet.

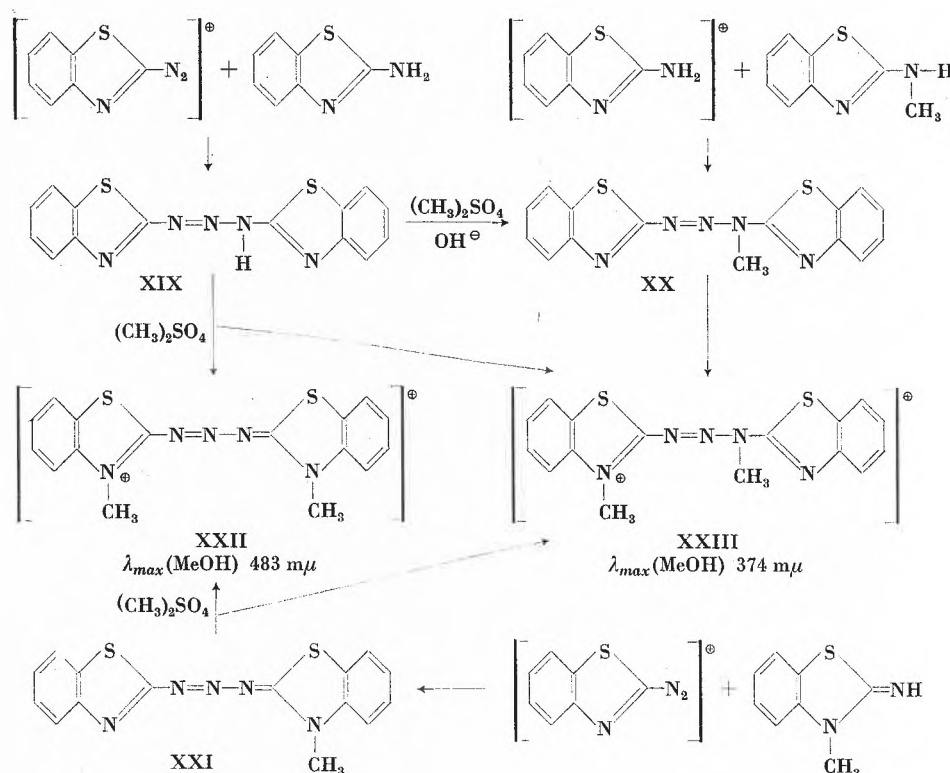
Auf Polyacrylonitrilfasern liefern diese gelben Triazensalze gelbe Ausfärbungen, die in der Regel vorzügliche Lichtechtheiten (6 bis 7,5) besitzen¹⁵.

Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse bei den symmetrischen 1,3-Di-benzthiazolyltriazenen. Durch Kupplung von 2-Benz-thiazolyl-diazonium-salzen mit 2-Aminobenzthiazol erhält man das entsprechende 1,3-Di-benzthiazolyltriazin XIX, das mit Laugen rot gefärbte Metallsalze bildet. Alkyliert man dieses in alkalischer Lösung, so entsteht ein einheitliches Monoalkylderivat, das sich als identisch mit dem Kupplungsprodukt von 2-Benzthiazolyl-diazonium-sulfat mit 2-Methylaminobenzthiazol (XX) erwies. Es ist isomer zum Triazen-derivat aus 2-Benzthiazolyl-diazoniumsalz mit 2-Imino-3-methyl-2,3-dihydrobenzthiazol (XXI). Bei der weiteren Alkylierung des Monoalkylderivates XX entsteht ein gelbes Farbkation, dessen Konstitution (XXIII) derjenigen der zuletzt besprochenen Diazahemicyanine

entsprechen dürfte. Interessanter ist das wasserlösliche Reaktionsprodukt, das man bei der energischen Alkylierung von XIX, z. B. in einer Dimethylsulfatschmelze, erhält. Es ist ein Gemisch aus dem eben erwähnten gelben Farbsalz XXIII und dem symmetrisch gebauten orangefarbenen Triazacyanin XXII, das schon von KIPRIANOW¹⁶ untersucht wurde. Zum gleichen Gemisch, aber mit besseren Ausbeuten gelangt man auch auf dem von KIPRIANOW beschriebenen Weg der Alkylierung der Diazoiminoverbindung XXI in einem inerten Lösungsmittel. Die Trennung der beiden Farbkationen XXII und XXIII ist außerordentlich mühsam. Zum gleichen symmetrischen Produkt XXII gelangte neuerdings BALLI¹⁷ in einer bemerkenswerten Synthese über das Benzthiazolyl-2-azid. In der Folge stellten wir auf den oben beschriebenen Wegen verschiedene Triazacyanine her, indem wir die Heteroringe variierten.

Chemisch verhalten sich die symmetrischen Triazacyanine ähnlich den asymmetrischen Triazensalzen. Gegen Säuren sind sie außerordentlich beständig, doch zersetzen sie sich rasch in warmen nucleophilen Lösungsmitteln, besonders in Gegenwart von Basen zu farblosen, nicht näher untersuchten Produkten.

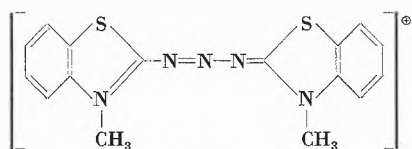
Vergleicht man die Triazacyanine mit den entsprechenden Carbocyaninen, so fällt auf, daß erstere bei kürzeren Wellenlängen absorbieren. Zum Vergleich seien die Absorptionsmaxima der entsprechenden Monoaza- und Diazacyanine angegeben.



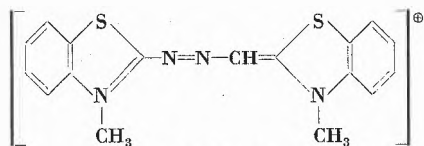
¹⁵ Geigy, Franz. Pat. 1226828.

¹⁶ KIPRIANOW, *Ukrain. Chem. J.* 15 (1949) 460, *id.* 20 (1954) 204.

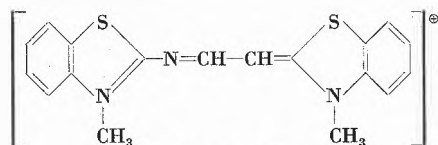
¹⁷ BALLI, *Angew. Chem.* 70 (1958) 442, *id.* 71 (1959) 374.



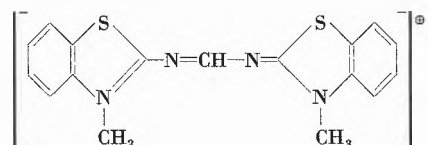
$\lambda_{max}(\text{MeOH})$ 483 $m\mu$



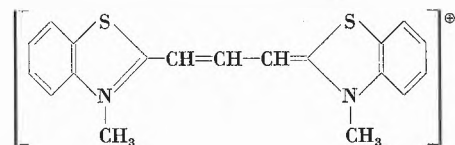
$\lambda_{max}(\text{MeOH})$ 479 $m\mu$ ¹⁸



$\lambda_{max}(\text{MeOH})$ 466 $m\mu$ ¹⁹

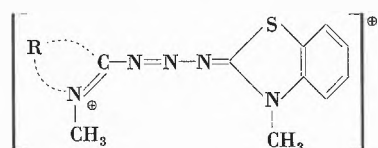


$\lambda_{max}(\text{Cl} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl})$ 412 $m\mu$ ¹⁹



$\lambda_{max}(\text{MeOH})$ 552 $m\mu$

Infolge der Verlängerung des Resonanzsystemes um zwei Kettenglieder absorbieren diese Triazacyanine bei längeren Wellen als die oben besprochenen Triazensalze (z. B. XVII). Ändert man im Farbkation XXIV die Natur des linksstehenden Heterozyklus, so beobachtet



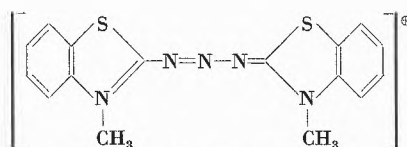
XXIV

man ähnlich wie in der Reihe der Diazahemicyanine beim Übergang von Triazol über Pyridin zu Thiazol und

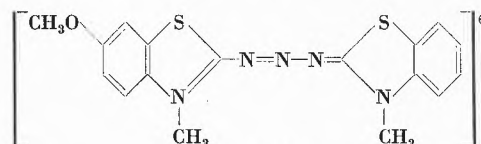
¹⁸ a) FUCHS, *Chem. Ber.* 61 (1928) 57; b) BASF, Franz. Pat. 1178178.

¹⁹ BROOKER, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 1087.

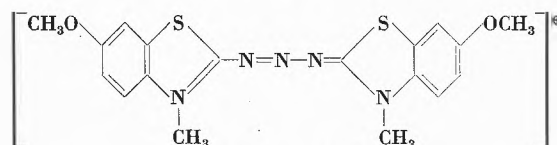
Benzthiazol einen bathochromen Effekt, indem sich die Farbe von einem grünstichigen Gelb nach Rotorange verschiebt. Der Einfluß von Substituenten im Benzthiazolylsystem ist ähnlich demjenigen in den Carbocyaninen. Mit zunehmender Zahl von Methoxygruppen in 6- und 6'-Stellung tritt eine bathochrome Verschiebung der Absorption ein.



$\lambda_{max}(\text{MeOH})$ 483 $m\mu$



$\lambda_{max}(\text{MeOH})$ 498 $m\mu$



$\lambda_{max}(\text{MeOH})$ 507 $m\mu$

Auf Polyacrylonitrilfasern erzeugen die symmetrischen Triazacyanine gelbe bis rote Färbungen von zum Teil ganz hervorragenden Lichtechtheiten²⁰. Einzelne Vertreter zeigen selbst in ganz hellen Färbungen Lichtechtheiten von 8, der höchsten, die von uns bis jetzt mit basischen Farbstoffen beobachtet worden ist. Die Lichtechtheiten der entsprechenden Tricarbocyanine und Monoazacyanine ist sehr schlecht, während diejenige der Diazacyanine wiederum eine sehr gute ist^{18b}.

Ich bin am Ende meiner Ausführungen angelangt und hoffe, Ihnen gezeigt zu haben, daß selbst das scheinbar abgedroschene Gebiet der Azofarbstoffe dem Farbstoffchemiker immer noch Überraschungen zu bieten vermag. Ich möchte nicht verfehlen, zum Schlusse auch an dieser Stelle den Herren Dr. W. BOSSARD, Dr. F. FAVRE und R. DELLEY für ihre Mitarbeit und anregende Diskussionen zu danken.

²⁰ Geigy, Franz. Pat. 1228047.

The Fixation of Dyes, Containing a Dichloro-*s*-Triazinyl Group, on Cellulose

By C. PRESTON and A. S. FERN

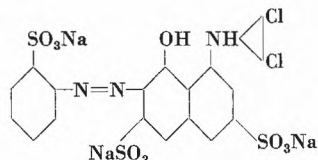
Imperial Chemical Industries Limited, Dyestuffs Division, Manchester

In 1956, precisely one hundred years after the discovery, by PERKIN, of the first synthetic dye, the first commercial range of reactive dyes for cellulose appeared in England. This event marked not only the culmination of over sixty years of searching by chemists all over the world for a reactive dyeing system, but was also the first step into a transformation of dyeing practice, perhaps comparable in importance to the discovery of mauveine by PERKIN. The historical stepping stones to the discovery of reactive dyes have been discussed by DAWSON, FERN and PRESTON¹ and by RATTEE² and the advantages expected and now realised from this new approach to dyeing have been summarised by VICKERSTAFF.³

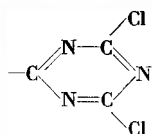
An outstanding feature of dyeing by fibre-reaction is its simplicity in operation and this is especially evident in the case of the earliest of the dyes—the dichloro-*s*-triazinyl dyes, or cold-dyeing Procion dyes, introduced in 1956. With these very reactive dyes, which form the subject of this communication, extremely attractive level dyeings can be obtained in one or two hours at room temperature, either in conventional dyeing machinery or merely by batching the cloth on a roller; at higher temperatures dyeing can be completed in a matter of seconds—again using conventional equipment. Indeed the versatility of the dichloro-*s*-triazine system is one reason why these dyes have been quickly exploited by all the markets of the world, where the dyeing of cellulosic fabrics is practised to any extent.


It is therefore of interest to examine the basic mechanisms underlying the dyeing and fixation processes, and to understand the chemical and physical factors associated with this ease and versatility of application.

The structure of a typical Procion dye is shown below:

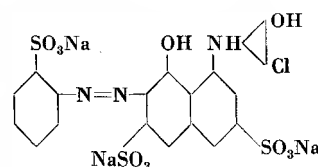


in which, for convenience, the triazine residue

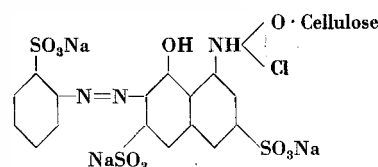


is replaced by the shorthand version .

Reaction with cellulose occurs negligibly slowly under neutral conditions, but in alkali the reaction proceeds rapidly. Simultaneously, of course, reaction with the hydroxyl groups of water also occurs to some extent. Under conditions of mild alkalinity and cold-to-moderate temperature the reaction, both with water and with cellulose, involves one chlorine per molecule only, giving the following reaction products:



and



Under more drastic conditions of alkalinity and temperature both chlorine atoms may react and a highly complex series of reactions is possible as shown in Figure 1.

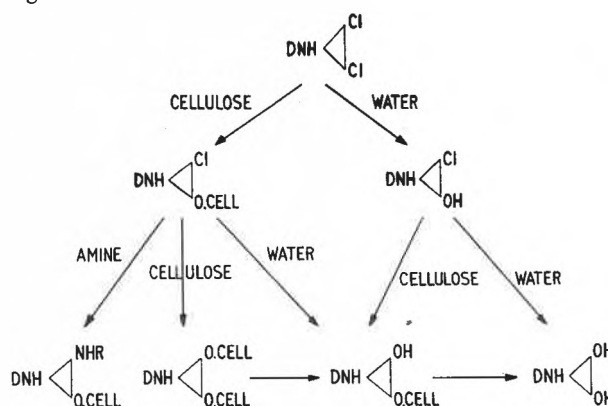


Figure 1

The reaction with cellulose will be treated later in some detail, but first it is necessary to examine the side reaction with water. This is important for two reasons. First, because the *extent* to which it occurs during dyeing governs directly the efficiency of the dyeing process, and second, because the rate at which it occurs at a given pH value is an indirect measure of the reactivity of the particular dye for cellulose. This second factor is not, perhaps, immediately obvious and there are a number of steps in the argument which will now be unfolded.

¹ DAWSON, FERN and PRESTON, *J. Soc. Dyers Colourists* 76 (1960) 210.

² RATTEE, *Research* 12 (1959) 15.

³ VICKERSTAFF, *J. Soc. Dyers Colourists* 73 (1957) 237.

Side Reaction with Water

The rate of hydrolysis of a dichloro-*s*-triazinyl dye in water can be found by a number of methods. If, as in this case, we are concerned only with the hydrolysis of the first chlorine atom the colour reaction between a pyridine/caustic soda reagent and the dichloro dye¹ provides a simple technique. Using this method the reaction constants for each dye have been determined over a wide range of pH values. Figure 2 shows the curves obtained and demonstrates the wide variation in reaction rate from one dye to another, as well as the dependence of reaction rate on pH.

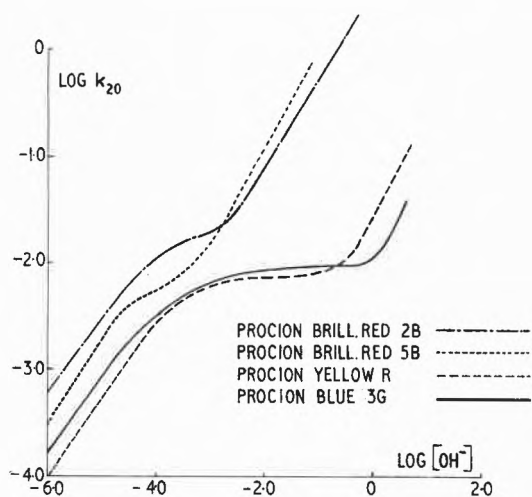
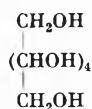


Figure 2

At pH 10 the reactivity with water of the most reactive dye is about 7 times greater than that of the least reactive. It would be expected that a similar spread of reaction constants would exist for the reaction of these dyes with hydroxyl-containing bodies other than water and this has been tested by carrying out reaction with the carbohydrate sorbitol:



In this case (since the sorbitol/dye reaction product itself gives a colour reaction with pyridine/caustic soda reagent) the reaction was followed electrometrically. To avoid reaction at the second chlorine of the triazinyl residue the pH was maintained at 10.5 or less at room temperature and to reduce concentration effects a swamping concentration of sorbitol was employed. Under these conditions *pseudo* first-order reaction constants could be calculated. Table 1 shows the reaction constants for the water and sorbitol reactions for eight cold-dyeing Procion dyes and the expected wide spread of reaction constants both with water and with sorbitol is apparent. The ratio of the reaction constant for sorbitol to the reaction constant for water is, however, reasonably con-

Table 1: Reaction Constants at pH 10

Procion Dye	$k_{\text{water}} \text{ sec}^{-1}$	$k_{\text{sorbitol}} \text{ sec}^{-1}$	$\frac{k_{\text{sorbitol}}}{k_{\text{water}}}$
Yellow R	1.0×10^{-5}	4.6×10^{-4}	46
Brilliant Yellow 6 G	5.7×10^{-5}	2.3×10^{-3}	40
Brilliant Red 2 B . .	1.8×10^{-4}	7.6×10^{-3}	42
Brilliant Red 5 B . .	7.6×10^{-5}	3.0×10^{-3}	40
Blue 3 G	6.1×10^{-5}	2.4×10^{-3}	40
Brilliant Blue 3 R . .	1.8×10^{-5}	8.5×10^{-4}	49
Scarlet G	1.1×10^{-5}	4.9×10^{-4}	46
Brilliant Orange G .	1.4×10^{-5}	6.0×10^{-4}	43

stant. A similar constancy of ratio, although at a different figure, has been found for other soluble carbohydrates—for example, 2 methyl glucoside.

The increase in reactivity with increasing pH has been studied for the mannitol/water system. Reaction rates for the dye with water alone and for dye with aqueous mannitol were investigated over a wide range of alkalinity, varying from 0.1 N to 2.5 N caustic soda. For experimental convenience estimation of reaction rate was made by the pyridine/caustic soda method and to avoid the complications caused by the reaction products giving a colour reaction with the reagent a monochlorotriazinyl dye was used. This is unlikely to affect the conclusions drawn since it has been shown (Figure 3)

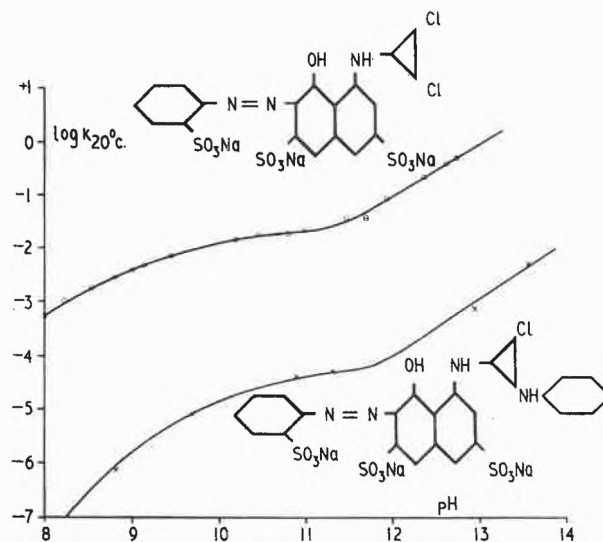
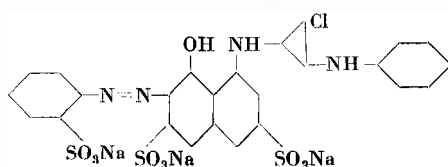


Figure 3

that the reactivity of the first and of the second chlorine on the triazinyl residue is affected in a parallel way by pH change.

Table 2 shows the ratio of the measured first-order reaction constants for mannitol and for water over a range of alkalinities and it is seen that the ratio is progressively reduced as the alkalinity is increased. Again, as for sorbitol, the measured rate with mannitol is dependent on the concentration of mannitol, i. e. it is a

Table 2



(NaOH)	$\frac{k_{\text{mannitol}}}{k_{\text{water}}}$	$\frac{k_{\text{mannitol O}^-}}{k_{\text{OH}^-}}$
0.1 N	1.05	13.5
0.2	0.89	13.5
0.4	0.66	14.3
0.6	0.58	14.7
0.8	0.40	12.2
1.0	0.41	14.5
2.5	0.20	15.8
	Mean	14.1 ± 1.2

pseudo first-order rate constant. This, together with the effect of *pH* suggests that reaction takes place with the hydroxyl ions of water and with the ionised hydroxyl groups of the carbohydrate. On this assumption the falling values of the $\frac{k_{\text{mannitol}}}{k_{\text{water}}}$ ratio as *pH* increases reflects the increasing proportion of ionised water to ionised carbohydrate hydroxyl groups as the *pH* rises. The *pK* value for mannitol is known and the concentration of ionised hydroxyl groups at any *pH* can be calculated. When these values and the concentration of hydroxyl ions in the water are included in the calculation, a series of bimolecular constants is obtained for the dye/mannitol ion and dye/water ion systems. The ratio of these is constant at all *pH* values (Table 2).

So far a simple picture of the reaction mechanism has emerged. The reaction between Procione dye and a soluble carbohydrate is governed by the concentration of carbohydrate ion present and the various dyes, despite their wide range of reactivity from one member to another, all show the same ratio of reactivity

$$\frac{\text{carbohydrate ion}}{\text{water ion}} \text{ for a given carbohydrate.}$$

The application of this reaction mechanism to the dyeing of cellulose is complicated by the heterogeneous nature of the cellulose/water/dye system. The complications are of three kinds. First, the calculation of the concentration of the reactants must now involve considerations of affinity and diffusion, and the assumptions implicit in such measurements. Second, it still remains to be shown that cellulose ions are present during dyeing. Finally, steric factors may intervene in the solid phase.

Measurement of rates of reaction in heterogeneous systems is important in fields other than dyeing and DANCKWERTS has evolved an equation for such reactions which in a simplified form is expressed as follows:

$$Q = c\sqrt{DK} \left(t + \frac{1}{2K} \right),$$

where: *Q* = amount of dye diffusing through unit area of solid surface,

c = equilibrium surface concentrations,

D = diffusion coefficient,

K = reaction constant of dye for cellulose,

t = duration of experiment.

This equation has been applied by our colleague SUMNER⁴ to the case of reactive dyes on cellulose. Since the Danckwerts equation refers to the ideal case of a reactive substance diffusing into a slab of infinite thickness, the rate of dyeing and diffusion measurements were carried out on viscose film rather than on fibre. The quantity *Q*, which is taken as equivalent to the amount of dye fixed in time *t* (since the film can be treated as an infinitely thick slab under the experimental conditions) has been measured by means of a flow technique, shown in Figure 4. Freshly mixed dye and alkali flow past the

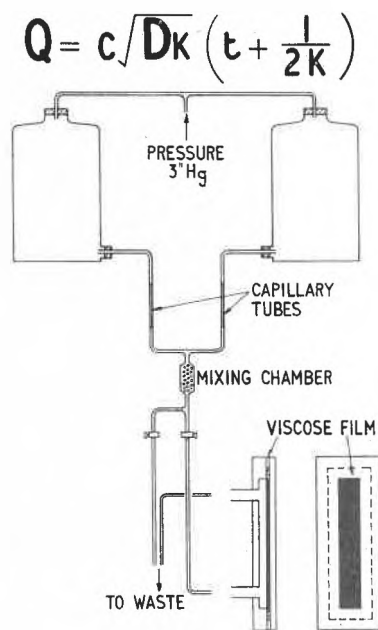


Figure 4

viscose film mounted in the beam of a spectrophotometer. By successive measurements of the optical density through the cell the rate of uptake of dye by the film can be measured. This is possible since the dye solution passing rapidly over the viscose film is itself of constant optical density. A typical plot of optical density against time is shown in Figure 5. The linear nature of the plot shows that fixed dye is wholly responsible for the increasing optical density since normal diffusion of dye would give the usual hyperbolic curve. At the end of the experiment the amount of dye fixed was determined by the normal method.

The equilibrium surface concentration *c* was determined by measuring the affinity of the active dye for

⁴ SUMNER, Communication to Society of Dyers and Colourists.

cellulose. It is, of course, not possible to measure this quantity directly for reactive dyes under alkaline conditions since the equilibrium between dye solution and dye on fibre constantly changes due to fixation. This

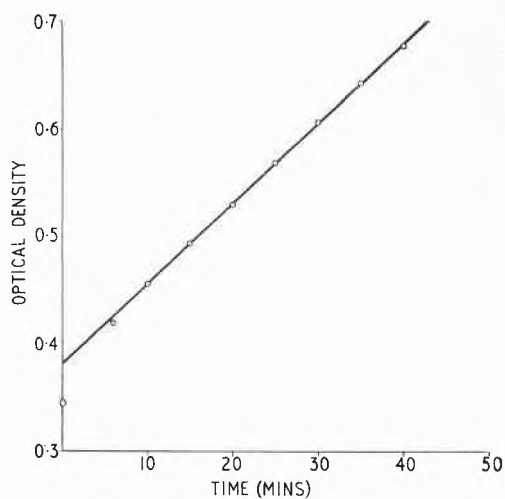


Figure 5

difficulty has been overcome by using two inactive forms of the dye under a range of alkaline conditions and adjusting for differences in intrinsic affinity by comparing these dyes under neutral pH conditions at which no fixation occurs. Figure 6 illustrates the dyes used and the method of interpolation.

$$Q = c\sqrt{DK} \left(t + \frac{1}{2K} \right)$$

↑
AFFINITY OF ACTIVE DYE

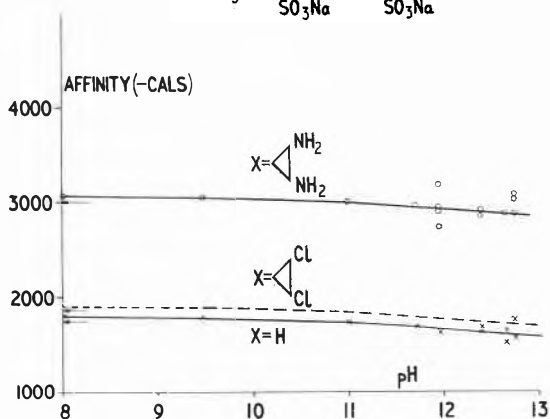
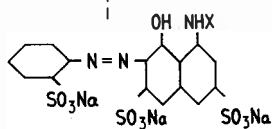


Figure 6

The diffusion coefficient in the Danckwerts equation was measured by the time-lag method due to BARRER.⁵ In this technique a solution of dye in buffer solution is separated from buffer solution alone by a viscose film.

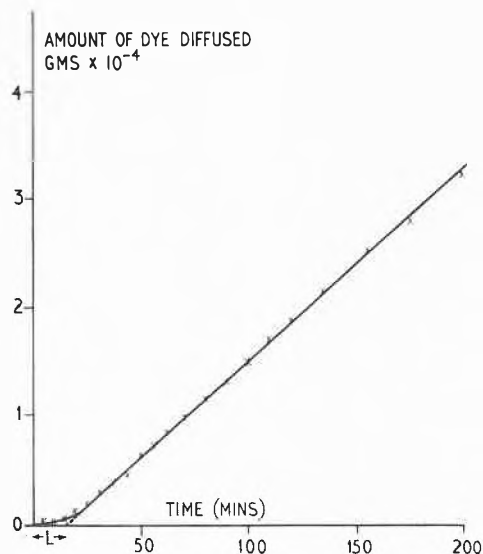


Figure 8

The dye diffusing through the film is progressively determined by optical means. The diffusion cell and the result of plotting amount of dye diffused against time are shown on Figures 7 and 8. The intercept on the

$$Q = c\sqrt{DK} \left(t + \frac{1}{2K} \right)$$

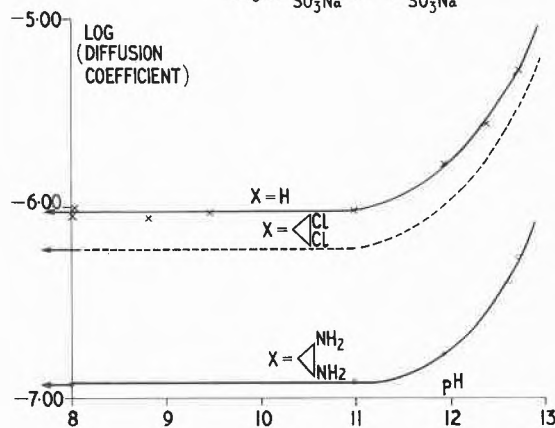
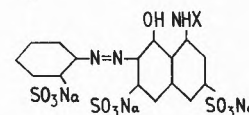


Figure 9

⁵ BARRER, *Diffusion Through Solids*, Cambridge 1941.

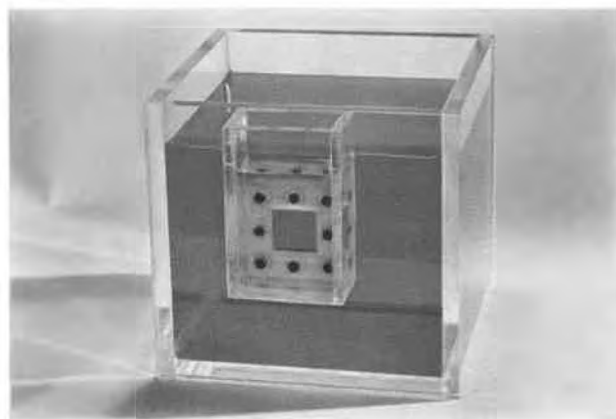


Figure 7

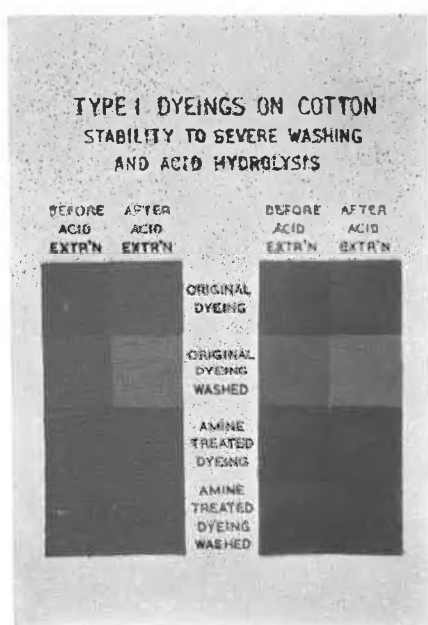


Figure 12

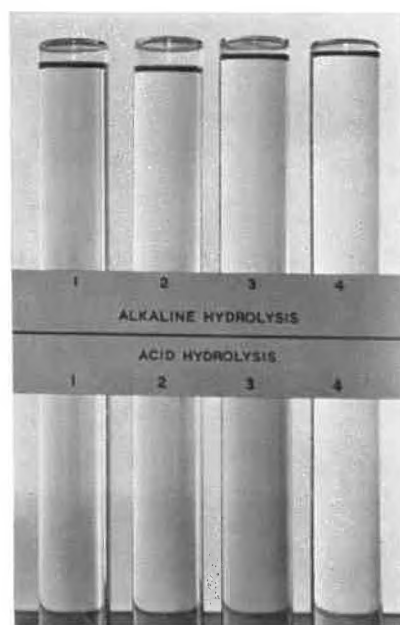


Figure 14

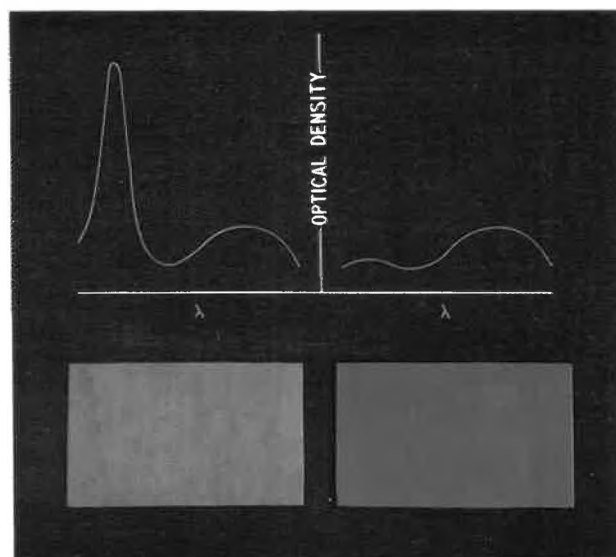


Figure 15

time axis yields the diffusion constant of the dye. Again, the diffusion coefficient of reactive dye cannot be measured under alkaline conditions and, as before, interpolation was made from the behaviour of the inactive variants of the dye, as shown in Figure 9.

Having measured these quantities it is now possible to derive a value for the rate of reaction of dye for cellulose over a wide range of pH values and to compare these values with the reaction rates with water. Again the ratio of rate constants with cellulose and water is not a constant, but decreases with pH from about 25 down to 10. In this case it is not possible to change the concentration of cellulose to check the effect, but on the basis of the mannitol mechanism, it is reasonable to assume that it should be the bimolecular reaction constants which should be compared, calculated on the number of ionised OH groups in each phase.

For cellulose, controversy has existed for many years on the question of the mechanism by which cellulose absorbs sodium hydroxide. Three mechanisms, chemical combination, physical adsorption and neutralisation have been put forward from time to time. SUMNER⁴ has now given strong evidence based on a Donnan equilibrium and Neale's value for the pK of cellulose⁶ which supports the neutralisation theory. The absorption of sodium hydroxide on cotton over a concentration range, calculated on the assumption of neutralisation and the actual measurements of absorption are compared in Figure 10; the agreement is good. This is

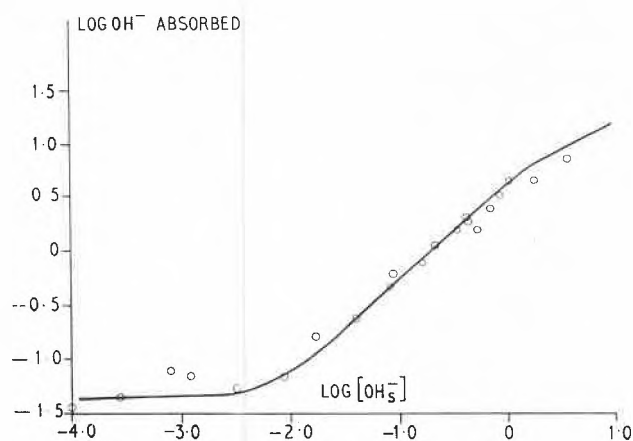


Figure 10

clear evidence that cellulose ions exist under the alkaline conditions used for dyeing these dichloro-s-triazinyl dyes. When the calculated values for concentration of cellulose-O⁻ are used to calculate the true bimolecular constants of reaction with cellulose, it is found, as shown in Table 3, that the ratio of the reaction constant of dye for cellulose and for water is constant at all pH values.

⁶ NEALE, *J. Textile Inst. Trans.* 20 (1929) 373.

Table 3: $Q = c \sqrt{DK} \left(t + \frac{1}{2K} \right)$

pH	$k_{\text{water}} \text{ min}^{-1}$	$k_{\text{cellulose}} \text{ min}^{-1}$	$\frac{k_{\text{cellulose}}}{k_{\text{water}}}$	$\frac{k_{\text{cellulose O}^-}}{k_{\text{OH}^-}}$
8.00	9.12×10^{-4}	—	—	—
8.81	3.63×10^{-3}	—	—	—
9.14	5.62×10^{-3}	—	—	—
9.46	6.92×10^3	1.72×10^{-1}	25	0.95
9.74	1.29×10^2	3.30×10^{-1}	26	1.16
10.99	2.82×10^{-2}	7.03×10^{-1}	25	1.16
11.70	6.46×10^{-2}	1.59	25	1.28
11.94	1.00×10^{-1}	1.87	19	1.06
12.63	4.90×10^{-1}	7.71	16	1.37
12.73	6.03×10^{-1}	6.52	11	1.03
Mean				1.14 ± 0.14

A strikingly simple picture of the Procion reaction has therefore emerged. It seems that the reaction takes place with almost equal facility, both with hydroxyl ions and with ionised cellulose. In the absence of alkali the concentrations of these are negligibly small and reaction with dye is consequently negligible in practical dyeing times. The reactivity both for water and cellulose is increased by addition of alkali and the explanation of the preferential reaction with cellulose rather than with water must reside in factors other than inherent preferential reaction. The first of these is the affinity of the dye for the fibre, causing the concentration of the dye in the cellulose phase to be as much as 500 times greater than in the water. The second factor is the lower dissociation constant of cellulose (pK 13.7) compared with water (pK 15.7); this is reflected in the greater proportion of cellulose-O⁻ ions over water hydroxyl ions at any given dyeing pH. These factors completely outweigh the preponderance of water in a practical dyebath. The part played by diffusion of dye through the fibre can also be visualised, qualitatively, since without diffusion surface saturation would limit the amount of fixation. The Danckwerts equation suggests that affinity considerations are more important than diffusion or reactivity which are represented only as a square root and this appears to fit our experience. Since, however, high affinity usually goes hand in hand with low diffusion coefficients some kind of balance is required in a useful dye. Work along the lines outlined above is guiding development research along fruitful channels.

So far, the reaction of only one chlorine atom of the dichloro-s-triazinyl group has been discussed. Reaction of the second chlorine is also possible, giving rise to cross-linked cellulose. Evidence of crosslinking has been put forward by a number of workers (VICKERSTAFF,⁷ WEGMANN,⁸ SCHWERTASSEK,⁹ DAWSON¹ *et al.*) and WEGMANN has shown that the cross-link can be broken by

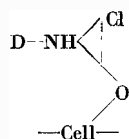
⁷ VICKERSTAFF, *Amer. Dyestuff Rep.* 47 (1958) 33.

⁸ WEGMANN, *Melliand Textilber.* 39 (1958) 1006.

⁹ SCHWERTASSEK, *Faserforsch. u. Textiltech.* 9 (1958) 321.

alkaline treatment. The properties of the various types of linkage which can be produced from dichlorotriazinyl dyes have been examined in some detail and a number of interesting observations have emerged.

Three main types of dye linkage can be produced.¹⁰ The actual fixation of dye must initially occur through the formation of a monochloro monocellulose derivative:



and it was with the formation of this link that the earlier part of this communication was concerned.

The nomenclature used here is shown in Figure 11. Since the first chlorine in the triazinyl residue is much more reactive than the second chlorine, it is possible to produce dyeings which are almost pure Type 1 dyeings. This is achieved by dyeing at room temperature in mild alkali such as sodium bicarbonate. That the remaining chlorine atom in such dyeings is still reactive can be demonstrated in a number of ways.

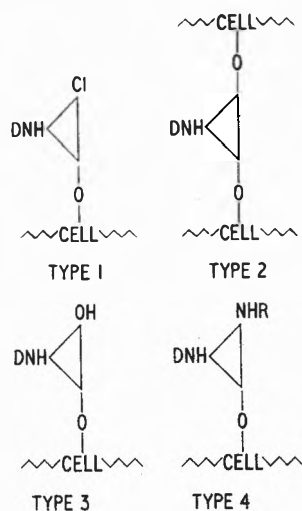


Figure 11

The characteristic absorption spectrum produced by the addition of pyridine/caustic soda reagent to a reactive chloro-s-triazinyl group has already been mentioned. When this mixture is applied to a Type 1 dyeing of, for example, Procion Brilliant Blue R, a vivid green coloration appears within a few minutes; this is due to the imposition of the characteristic absorption spectrum at about 450 Å due to complex formation between the monochloro-monocellulose triazinyl compound and the pyridine/caustic soda mixture. This effect is illustrated in Figure 12. When the chlorine of

¹⁰ After the preparation of this communication an interesting paper by ELÖD appeared which describes the mode of preparation of these three types and discusses their fastness to acid and alkaline hydrolysis (ELÖD and NAKAHARA, *Melliand Textilber.* 41 [1960] 567).

such a Type 1 dyeing is removed by treatment with an amine under suitable conditions and again tested with the pyridine/caustic soda reagent, no characteristic colour change occurs. This process has useful practical consequences which are discussed later. When Type 1 dyeings, which are soluble in cuprammonium hydroxide, are treated for 3 hours at room temperature in a 1% solution of trisodium phosphate they become insoluble in the cuprammonium reagent and are referred to as Type 2 dyeings. By using the sulphuric acid solubility test of SCHWERTASSEK it is possible to judge semi-quantitatively the amount of Type 2 dyeings which has occurred.

When the cross-linked fibres are treated for 3/4 of an hour at 100°C with 1% caustic soda they become soluble in cuprammonium hydroxide and in the low concentration of sulphuric acid associated with the undyed fibre. Dyeings treated in this way are referred to as Type 3 dyeings.

The behaviour of these three types of dyeing has been investigated in order to throw light on the tendency of some dyeings to give staining on adjacent white material when deep shades are subjected to humid acidic atmospheric conditions for some time and then moistened. A small proportion of the dye is loosened by hydrolysis and this can migrate on to adjacent white material in the presence of water. This stain, since it consists of unreactive low affinity dye can, of course, readily be removed by a mild washing treatment, but it is clearly of interest to determine the factors affecting the quantity of dye removed and to devise ways of minimising it. Dyeings of Types 1, 2 and 3 have been treated with strong acid over a period of time and the rate curves for the hydrolysis are shown in Figure 13.

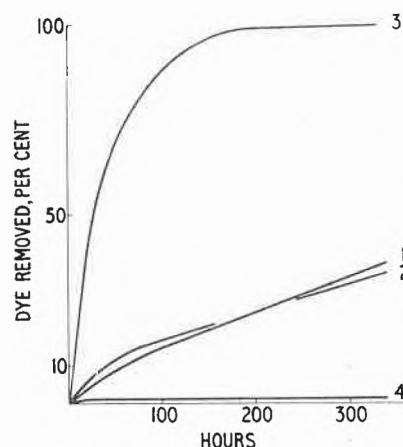


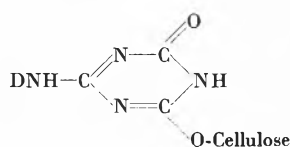
Figure 13. Hydrolysis of Procion Yellow R, on Viscose Rayon, in N/100 HCl

Since Type 1 and Type 2 dyeings, however carefully prepared, must in practice contain some proportion of Type 3, the rate of hydrolysis of these different linkages in acid cannot be very precisely expressed. Nevertheless,

the curves reveal clearly that the Type 3 linkage is hydrolysed very much more readily than either the crosslinked dyeing or the monochloro monocellulose dyeing. Very much greater resistance to acid hydrolysis is found, however, if the Type 1 dyeing is first treated with a water-soluble primary amine. Replacement of the reactive chlorine by amine is accomplished within one minute at temperatures near boiling point using a dilute solution of amine. A dyeing treated in this way is referred to as Type 4. Figure 13 shows the reduction in rate of acid hydrolysis when ethylene diamine is used in this way. Practical atmospheric tests have also been made with, of course, very long exposure, and these confirm the results in strong acid.

Similar rate determinations of hydrolysis under alkaline conditions cannot be made since in the presence of alkali a progressive change in the type dyeings takes place in the direction Type 1 → Type 2 → Type 3. However, under the alkaline conditions of a severe washing treatment at the boil, Type 1 linkages are somewhat more readily removed than are Type 3, whilst the cross-linked Type 2 dyeing is noticeably more resistant than either. Type 4 dyeings show the greatest resistance to alkaline hydrolysis under such conditions. This effect with soda ash as alkali is illustrated in Figure 14. In the presence of caustic soda, however, Type 4 dyeings show a disproportionately high loss.

These results are interesting both from the theoretical and practical points of view. The ease of hydrolysis of the ester link with cellulose must be related to the activating influence of the chromophoric part of the dye molecule which is common to the whole series for a particular dye, and also to the influence of the remaining substituent on the triazine ring which differs from one Type dyeing to another. If, as seems likely, the Type 3 dyeing under acid conditions is largely in the keto form



then the series falls into the order of the group dipole moments of the various substituents ranging from C=O (strongly electronegative) to $-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (strongly electropositive).

In more practical terms, the results make it clear that in order to achieve optimum fastness to deleterious storage conditions, particularly for heavy shades of the more highly reactive dyes which may come into contact with white cloth, it is necessary to produce dyeings containing as high a proportion of Type 4 as possible. In the unusual case of a dyeing being required to undergo washing under alkaline conditions followed by long storage in acidic humid atmospheres, the advantage of the Type 4 dyeing can be considerable. Figure 15 shows

a Type 1 and a Type 4 dyeing and the result of a prolonged alkaline wash followed by acid hydrolysis. The effect is, of course, exaggerated by the severity of the acid hydrolysis (17 hours in N/100 HCl), but the Figure serves to illustrate the effect.

Since the Type 4 linkage is derived from Type 1 by reaction with amine it is desirable, where optimum fastness properties are required, to produce in the first instance a high proportion of Type 1. It is of interest, therefore, to determine what proportion of Types 1, 2 and 3 exist in dyeings made by different dyeing methods. Fortunately this can be done, to a precision satisfactory for most purposes, by taking advantage of the different fastness properties in acid and alkali, of the various types of linkage.

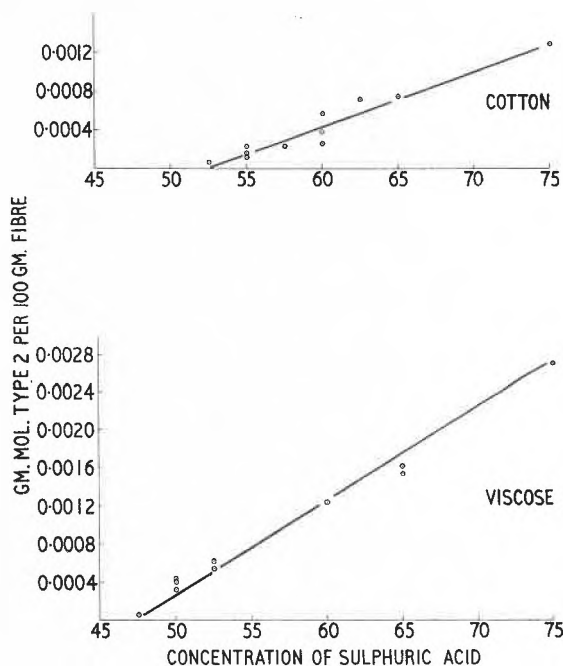


Figure 16

Table 4 shows these proportions for dyeings of Procion Brilliant Orange G prepared by a number of different dyeing procedures. These dyeing methods have been arranged approximately in increasing order of "severity" in terms of temperature and pH. The picture that emerges fits well into the pattern outlined above. With mild alkali at room temperature a high proportion of Type 1 linkage is produced, whilst under increasingly severe conditions a build up of Type 2 takes place which is eventually offset by a breakdown to Type 3.

This approximate determination of the proportions of the various types of linkage allows us to examine in more detail the effect of this cross-linking on the solubility of the fibre in sulphuric acid. Using the microscopical method described by SCHWERTASSEK we have determined the critical concentration of sulphuric acid required for solution of dyed cellulose fibres containing various percentages of cross-links. The results are given

Table 4: Procion Brilliant Orange G on Cotton

Dyeing Method	Temp. °C	Time	pH	% Types		
				1	2	3
Pad Bicarbonate/ Batch, Cold	20	24 hours	7.6	84	8	8
Long Liquor/Soda Ash, Cold	20	1 hour	10.5	75	18	7
Pad Soda Ash/ Batch, Cold	20	2 hours	10.6	90	6	4
Long Liquor/Phosphate, Cold	20	1 hour	11.0	67	25	8
Pad Bicarbonate/ Bake	105	5 min.	Varies	44	32	24
Pad/Dry/ Pad Caustic/ Steam	100	1 min.	14	23	25	52

in Figure 16 which shows a linear relationship between amount of cross-linking and critical concentration both for viscose and for cotton. Points derived from the dyeings with five different dichloro-*s*-triazinyl dyes fall reasonably closely along a straight line and this is to be expected since the dimensions and properties of the cross-link are the same in all cases. The proportion of cross-links required to produce insolubility in these relatively high concentrations of acid is surprisingly low.

Little is known about the mechanism by which cellulose dissolves in sulphuric acid or the precise way in which cross-linking reduces the tendency to dissolve. However, the method outlined may give insight into these problems and into the topochemical structure of cellulosic fibres.

The authors acknowledge the contribution of Mr. H. H. SUMNER, Dr. R. M. ROBINSON and Mr. G. WILLIAMS to the preparation of the material for this paper.

Untersuchungen über den Färbemechanismus von Reaktivfarbstoffen

Von H. ZOLLINGER

Technisch-Chemisches Laboratorium
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Mit den heute im Handel befindlichen Reaktivfarbstoffen, d. h. den *Procion*-, *Cibacron*-, *Remazol*-, *Permafix*-, *Drimaren*- und *Reakton*-Farbstoffen, ist es gelungen, Baumwolle nach einem Prinzip zu färben, das sich grundsätzlich von den bis dahin bei Cellulosefasern angewandten Färbeverfahren unterscheidet.

Die Konstitution der Reaktivfarbstoffe sowie die Besonderheiten der dabei angewandten Färbeverfahren lassen vermuten, daß die hohen Naßechtheiten dieser Farbstoffklassen dadurch verursacht sind, daß während des Färbeprozesses eine kovalente chemische Bindung zwischen Farbstoffanion und Cellulose entsteht.

Daß das Reaktivfärbeprinzip erst 1956 technisch realisiert wurde, ist vor allem auf eine Erscheinung zurückzuführen: Auf Grund der Erfahrungen in der Cellulosechemie schien es sehr unwahrscheinlich, daß eine mit OH-Gruppen umsetzbare Verbindung in wässriger

Lösung, aber heterogener Phase mit Cellulose und nicht homogen mit Wassermolekülen oder Hydroxylionen reagieren sollte. Aus diesem Grund ist von verschiedener Seite¹ bezweifelt worden, ob tatsächlich eine kovalente Bindung Farbstoff-Faser gebildet wird.

Mehrere Autoren haben deshalb versucht, den Charakter dieser Bindung aufzuklären. VICKERSTAFF² schließt aus Extraktionsversuchen, aus der Löslichkeit reaktiv gefärbter Cellulose und Polyvinylalkohol sowie aus der Möglichkeit, reaktiv gebundene Azofarbstoffe auf der Faser reduktiv zu spalten und durch nachfolgende Diazotierung und Kupplung wiederaufzubauen, auf das Vorhandensein einer kovalenten Bindung. WEGMANN³

¹ Vgl. E. ELÖD, *Mell. Textilber.* 40 (1959) 1042, Diskussionsbemerkung.

² T. VICKERSTAFF, *J. Soc. Dyers Col.* 73 (1957) 237.

³ J. WEGMANN, *Mell. Textilber.* 39 (1958) 1006.

gelangen mehrere Farbstoffsynthesen in der Faser, ausgehend vom Reaktionsprodukt des Cyanurchlorids mit Aminoarylsulfosäuren. Aus Löslichkeits- und Quellungserscheinungen reaktiv gefärbter Cellulose schließt auch SCHWERTASSEK⁴ auf eine kovalente Bindung. Aus der Kinetik der Hydrolyse von Reaktivfärbungen berechneten BOHNERT und WEINGARTEN⁵ sowie neuerdings ELÖD und NAKAHARA⁶ die Aktivierungsenergie der Spaltung der Farbstoff-Faser-Bindung (16 bis 26 kcal/Mol).

Aus all diesen Untersuchungen geht hervor, daß es sich um eine starke Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Faser handelt. Über die Art der Bindung sagen sie jedoch direkt nichts aus. Diesem Problem wesentlich näher kommen die Färbeversuche von DAWSON⁷, DARUWALLA und SUBRAMANIAN⁸. Einen wichtigen Hinweis für die Vermutung, daß die Hydroxylgruppen reaktiv gefärbter Cellulose nicht mehr frei sind, stellen DAWSONS Oxydationen derartiger Färbungen dar: Gefärbte Cellulose läßt sich weniger weit oxydieren als das Ausgangsmaterial.

Obwohl unseres Erachtens angesichts all diese Arbeiten kaum mehr Zweifel am kovalenten Charakter der Farbstoff-Faser-Bindung angebracht sind, schien es uns wünschbar, einen direkten Nachweis zu führen.

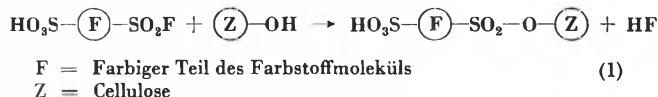
Die klassischen Strukturbeweise in der organischen Chemie basieren auf der Überführung in identifizierbare Derivate. In diesem Fall sollte gefärbte Cellulose so abgebaut werden, daß Partikeln, die sich aus einem Farbstoffion und niedermolekularen Cellulosebruchstücken (Glucose oder Celluloseoligomere) zusammensetzen, isoliert werden könnten. Säurekatalysierte und mikrobiologische Versuche in dieser Richtung sind bis jetzt leider erfolglos geblieben^{9a}.

Ein weiterer Weg erwies sich hingegen als erfolgreich, nämlich die Übertragung einer spezifischen Reaktion aus der Zuckerchemie auf reaktiv gefärbte Cellulose.

Es war möglich, wenigstens mit einem Typ von Reaktivfarbstoffen solche spezifischen Umsetzungen durchzuführen, worüber im folgenden berichtet wird.

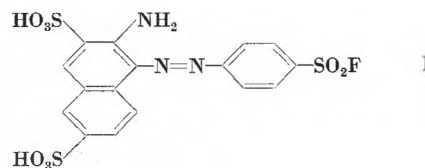
Unter den zahlreichen reaktiven Gruppen, die bis heute in Farbstoffe dieser Klasse eingeführt wurden, befindet sich auch der *Sulfofluorid*-Rest. Derartige Farbstoffe verhalten sich färberisch ähnlich den Monochlortriazintypen. Solche Sulfofluorid-Farbstoffe sind vor wenigen Monaten durch die Farbwerke Cassella in den Handel gebracht worden¹⁰.

Falls Sulfofluoridfarbstoffe mit Cellulose eine kovalente Bindung eingehen, so entstehen Sulfosäureester der Cellulose (1)



Mit einer solchen Färbung sollten sich deshalb die gleichen Reaktionen durchführen lassen wie mit den Toluolsulfosäureestern von Monosacchariden oder, noch allgemeiner, mit Sulfosäureestern von Alkoholen.

Für Konstitutionsaufklärungen von Zuckern erwies sich der für primäre Hydroxylgruppen weitgehend spezifische und praktisch quantitativ verlaufende Austausch des TsSO₃-Restes gegen Jod durch Behandeln mit NaI in Acetonlösung als sehr wertvoll¹¹. Es zeigte sich nun, daß sich diese Reaktion auf Pad-Steam-Färbungen des Farbstoffes I auf Baumwolle übertragen läßt. Den Farbstoffgehalt der kochend geseiften und gewaschenen Faser berechneten wir auf Grund des Stickstoffgehaltes.



Die trockene Baumwolle wurde dann mit NaI in absolutem Aceton 24 Stunden bei 110 bis 120°C behandelt und anschließend jodidfrei gewaschen. Das von der Faser gebundene Jod und der noch fixierte Farbstoff wurden elementaranalytisch, der abgelöste Farbstoff im Waschwasser kolorimetrisch bestimmt. Ein Blindversuch ergab, daß nicht gefärbte Baumwolle nur rund ein Fünftel der Jodmenge der gefärbten Faser aufnimmt.

Tabelle 1: Analysenergebnisse des Farbstoff-Jod-Austausches

Gefärbte Baumwolle:	
Farbstoffgehalt	1,07 · 10 ⁻³ Mol/100 g
Mit NaI behandelte Färbung:	
Farbstoffgehalt	0,35 · 10 ⁻³ Mol/100 g
Jodgehalt ¹²	0,86 · 10 ⁻³ Mol/100 g
Waschwasser des NaI-Versuches:	
Farbstoffgehalt	0,85 · 10 ⁻³ Mol/100 g

Aus den Resultaten der Tabelle 1 erkennt man, daß – innerhalb der Genauigkeit der N- und I-Spurenanalysen – rund zwei Drittel des fixierten Farbstoffes quantitativ gegen Jod ausgetauscht werden. In Analogie zu den Erfahrungen in der Zuckerchemie schließen wir deshalb, daß zwei Drittel des fixierten Farbstoffes sulfosäureesterartig (d. h. kovalent) an primäre Hydroxylgruppen der Cellulose gebunden sind. Das restliche Drittel des fixierten Farbstoffes läßt sich auch durch mehrmalige NaI-Behandlung nicht ablösen. Es darf vermutet werden,

⁴ K. SCHWERTASSEK, *Faserforsch. u. Textiltech.* 9 (1958) 321.

⁵ E. BOHNERT und R. WEINGARTEN, *Mell. Textilber.* 40 (1959) 1036.

⁶ E. ELÖD und Y. NAKAHARA, *Mell. Textilber.* 41 (1960) 567.

⁷ T. L. DAWSON, *J. Soc. Dyers Col.* 74 (1958) 584.

⁸ E. H. DARUWALLA und P. SUBRAMANIAN, *J. Soc. Dyers Col.* 74 (1958) 296.

⁹ B. KRAZER, Diss. Universität Basel, 1960, a) S. 21, b) S. 27.

¹⁰ Vgl. Ankündigung in *Textile World* 1960 (Aprilnummer) 65.

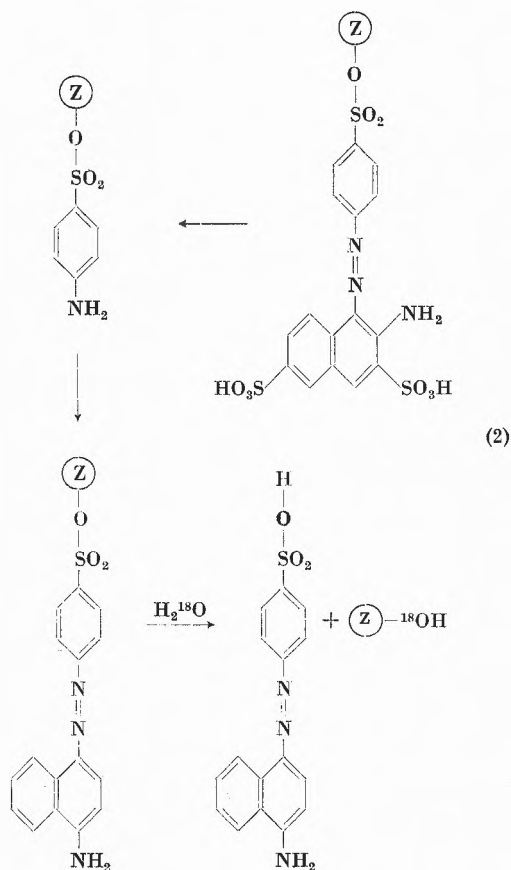
¹¹ J. W. H. OLDHAM und J. K. RUTHERFORD, *J. Amer. Chem. Soc.* 54 (1932) 366. K. HESS und W. EVEKING, *Chem. Ber.* 67 (1934) 1908.

¹² Nach Abzug der von ungefärbter Baumwolle aufgenommenen Jodmenge. Analysengenauigkeit: N- und I-Analysen etwa ± 8%; kolorimetrische Bestimmung: ± 3%.

daß dieser Teil in gleicher Weise an die sekundären Hydroxylgruppen in 2- und/oder 3-Stellung der Glucosebausteine gebunden ist.

Daß es sich tatsächlich um eine spezifische Reaktion von Sulfosäureestern primärer Alkohole handelt, geht daraus hervor, daß sechs Färbungen, die mit Reaktivfarbstoffen des β -Chlorpropionyl-, des Mono- und des Dichlortriazinotyps erhalten wurden, bei der Behandlung mit NaI in Aceton vollkommen unverändert blieben.

Prinzipiell sollte sich das Vorliegen einer kovalenten Bindung bei den Sulfofluorid-Reaktivfärbungen auch in folgender Art nachweisen lassen. LAUDER und GREEN¹³ haben durch Hydrolysenversuche in $H_2^{18}O$ nachgewiesen, daß Ester von Arylsulfosäuren zwischen dem Sauerstoff der Esterbindung und dem Kohlenstoff des Alkohols gespalten werden. Falls es sich bei unseren Färbungen um Sulfosäureester handelt, sollte bei der Hydrolyse das dritte Sauerstoffatom der entstehenden Sulfosäure deshalb von der Hydroxylgruppe der Cellulose stammen, während die Cellulose eine «neue» Hydroxylgruppe aus dem Wasser aufgenommen hat. Eine Hydrolyse in $H_2^{18}O$ sollte also einen Farbstoff liefern, dessen ^{18}O -Gehalt dem natürlichen Vorkommen dieses Isotops (0,21 Atom-%) entspricht, während die Cellulose reicher an ^{18}O sein müßte.



¹³ T. LAUDER und J. H. GREEN, *Nature* 157 (1946) 767; *Trans. Faraday Soc.* 44 (1948) 808.

Für diese Versuche, die B. KRAZER^{9b} durchführte, erwies sich der Farbstoff I als ungeeignet, da sein Hydrolysat sehr viele Sauerstoffatome enthält. Eine Färbung dieses Farbstoffes wurde deshalb nach VICKERSTAFF² reduziert, diazotiert und mit 1-Naphthylamin gekuppelt (2). Diese umgewandelte Färbung wurde in 0,7 Mol % $H_2^{18}O$ -haltiger 1,3-n NaOH hydrolysiert und (nach Rücktausch des Kristallwassers im isolierten Farbstoff) nach der Methode von H. DAHN, H. MOLL und R. MENASSE¹⁴ auf ^{18}O analysiert¹⁵. Unter denselben Bedingungen wie diese Färbung behandelten wir auch den aus diazotierter Sulfanilsäure und 1-Naphthylamin hergestellten Farbstoff 4-(4'-Sulfohenylazo)-1-naphthylamin als Blindversuch in $H_2^{18}O$ -haltiger NaOH. Dabei konnte festgestellt werden, daß der Farbstoff des Blindversuches in zwei Ansätzen 0,19 bzw. 0,25 Atom-% mehr schweren Sauerstoff enthält, als dem natürlichen Vorkommen entspricht. Das läßt darauf schließen, daß unter diesen Verhältnissen die Sauerstoffatome der Sulfogruppe dieses Farbstoffes langsam mit dem Wassersauerstoff austauschen.

Die Menge des von der Faser abgelösten Farbstoffes war leider so gering, daß die isolierte Menge nur zu einer ^{18}O -Analyse, nicht aber zu einer Kristallwasserbestimmung genügte. Unter der Annahme, daß dieser Farbstoff gleichviel Kristallwasser wie der Blindversuch enthält, ergibt sich für den abgelösten Farbstoff ein ^{18}O -Überschuß von 0,09 Atom-%.

Das Resultat würde mit dem Mechanismus (2) und einem nachträglichen langsamen Isotopenaustausch im hydrolysierten Farbstoff in guter Übereinstimmung stehen. Dieser Schluß darf hier jedoch nicht mit Sicherheit gezogen werden, weil sich der berechnete ^{18}O -Gehalt von 0,09 Atom-% stark verändern würde, wenn der hydrolysierte Farbstoff nicht gleichviel, sondern wenig mehr Kristallwasser enthalten würde als die Blindversuche.

Unsere Isotopenversuche zeigen deshalb streng genommen nur, daß es prinzipiell möglich sein sollte, den Charakter der Sulfosäureester-Bindung in diesen Färbungen auf diese Weise aufzuklären; für einen exakten Nachweis wäre es aber nötig, solche Farbstoffe oder deren Abbauprodukte auf ihren ^{18}O -Gehalt zu analysieren, die kristallwasserfrei erhalten werden können.

Im folgenden soll der Mechanismus der Fixierung von Reaktivfarbstoffen auf Cellulosefasern, insbesondere die Konkurrenzreaktionen der Bindung an Cellulose mit der Hydrolyse, diskutiert werden. Am Anfang wurde bereits kurz erwähnt, daß es überraschend ist, wenn die Farbstoffionen bevorzugt mit Hydroxylgruppen der Faser und nicht mit Wassermolekülen oder Hydroxyl-Ionen reagieren. In den Laboratorien der I. C. I. ist die kinetische Seite dieses Problems in den letzten Jahren eingehend bearbeitet worden^{1,16}. Dabei konnte nachgewiesen werden, daß der Umsatz mit Cellulose an *dissoziierten* Hydroxylgruppen erfolgt. Von besonderem Interesse ist der Vergleich der Reaktionen mit Wasser, Alkoholen,

¹⁴ H. DAHN, H. MOLL und R. MENASSE, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1225.

¹⁵ Alle hier beschriebenen ^{18}O -Analysen wurden von den Herren Prof. Dr. H. DAHN und Dr. H. MOLL, Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel, in verdankenswerter Weise durchgeführt.

¹⁶ C. D. WESTON, *Hexagon Digest* 25 (1957) 3. A. M. WOOLER, *Hexagon Digest* 26 (1958) 3. T. VICKERSTAFF, *Amer. Dyest. Rep.* 47 (1958) 33; *Hexagon Digest* 27 (1958) 3. H. H. SUMNER, *Dyer* 123 (1960) 29.

Glucose und Methylglucosid: Die Reaktionsgeschwindigkeit mit primären Alkoholen ist rund 4- bis 6 mal größer, die mit sekundären Alkoholen etwa halb so groß wie diejenige mit Wasser.

Auf den Färbvorgang übertragen, würde das Geschwindigkeits-Verhältnis von 4:1 bis 5:1 gerade ungefähr dem Verhältnis des unter den üblichen Färbebedingungen fixierten Farbstoffes zum hydrolysierten Farbstoff entsprechen.

Die Zusammenhänge sind jedoch keinesfalls so einfach. Vor allem sollte man erwarten, daß sich das tatsächlich gefundene Verhältnis stark zuungunsten der Fixierung verschieben sollte, weil die Reaktion mit der Cellulose eine topochemische Reaktion ist. Wir glauben deshalb, daß sich die Bindung von Reaktivfarbstoffen rein kinetisch nicht befriedigend erklären läßt, sondern daß die Besonderheiten der betreffenden Reaktionsmechanismen berücksichtigt werden müssen.

Ein glücklicher Zufall wollte es, daß wir gerade den Mechanismus der nucleophilen Substitution von Cyanurchlorid, chlorierten Pyrimidin- und Pyridazinderivaten bearbeiteten¹⁷, als die Procionfarbstoffe in den Handel kamen. Es war naheliegend, diese Untersuchungen dann besonders auf ihren Zusammenhang mit dem Färbmechanismus der Reaktivfarbstoffe zu betrachten.

Wird im Cyanurchlorid ein Chloratom durch eine Base, z. B. ein aromatisches Amin, substituiert, so läßt sich zeigen, daß diese Reaktion je nach den Reaktionsbedingungen durch Säuren, Basen oder – in besonderen Fällen – durch sogenannte bifunktionelle Katalysatoren und Reaktionsprodukte (Autokatalyse) beschleunigt werden kann¹⁸. Für die Technologie der Reaktivfarbstoffe ist die Säurekatalyse von besonderer Bedeutung. Sie ist die Ursache für die relativ geringe Säureechtheit von Reaktivfärbungen des Mono- und vor allem des Dichlortriazintyps sowie für die Notwendigkeit, Dichlortriazinfarbstoffe mit Puffersalzen zu couplieren, um ihre autokatalysierte Zersetzung zurückzudämmen.

Hier sollen diese Reaktionsmechanismen nicht näher betrachtet werden¹⁹. Wichtig für den Fixierungsmechanismus ist jedoch die Erkenntnis, daß alle diese Umsetzungen über ein Zwischenprodukt führen, das demjenigen bei der nucleophilen aromatischen Substitution vollkommen analog ist²⁰. Während im Ausgangs- und im Endprodukt der am reagierenden Kohlenstoffatom sitzende Substituent in der gleichen Ebene wie der ebene Triazinring liegt, trägt das Kohlenstoffatom im Zwischenprodukt zwei Substituenten, die vor bzw. hinter der Ebene des heteroaromatischen Ringes liegen.

Diese sterischen Verhältnisse müssen auch beim Fixierungsvorgang der Reaktivfarbstoffe auf Cyanurchloridbasis berücksichtigt werden. Wie bereits an an-

derer Stelle diskutiert²¹, besteht der Färbmechanismus aus zwei prinzipiell verschiedenen Schritten: Zunächst wird der Farbstoff im Sinne eines substantiven Farbstoffes von intermicellaren Celluloseoberflächen adsorbiert. Wenn sich das Ion bei diesem Primärvorgang eben auf die Cellulose legt, so kommt das reagierende Kohlenstoffatom in die unmittelbare Nachbarschaft von Hydroxylgruppen der Cellulose. Ein ionisierter Cellulosehydroxylrest (Z-O^\ominus) greift nun, wie es Abb. 1 in einer seitlichen Ansicht schematisch darstellt, das Kohlenstoffatom nucleophil an. Entscheidend ist dabei, daß diese Substitution in zwei Stufen abläuft: Anlagerung des Cellulosehydroxylat-Ions und Dissoziation der C-Cl-Bindung. Zur Bildung des Zwischenproduktes kann das Chloratom leicht in der Richtung des Wassers (oben) ausweichen. In der zweiten Stufe wird dann das Chlor als Chloridion leicht an das Lösungsmittel abgegeben.

Wenn jedoch umgekehrt ein Wassermolekül oder ein Hydroxylion von der Lösung her das Kohlenstoffatom angreift, so müßte das Chlor zur Bildung des Zwischenproduktes in der Richtung der Celluloseoberfläche ausweichen können. Aus sterischen Gründen ist dies jedoch nicht oder nur schwer möglich.

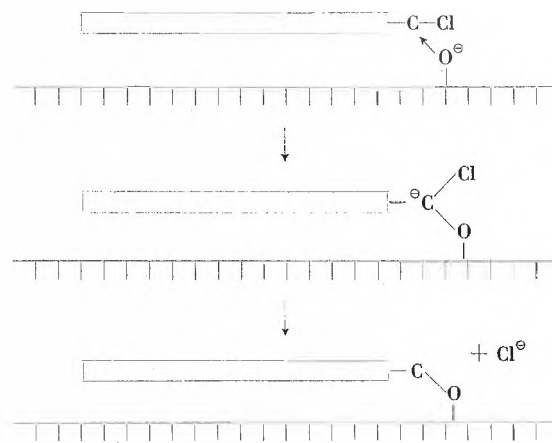


Abb. 1

Dieser Mechanismus erklärt deshalb zwanglos, warum der Farbstoff – sobald er auf der Faser fixiert ist – entgegen den Erwartungen bevorzugt die topochemische Reaktion mit der Cellulose und nicht eine Hydrolyse eingeht. Er macht auch verständlich, daß die Reaktivfarbstoffe eine gewisse Affinität zur Cellulose haben müssen, da die Adsorption an einer intermicellaren Oberfläche eine Voraussetzung für diesen Mechanismus ist. Erfahrungsgemäß darf die Affinität des Farbstoffes nicht zu hoch sein. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß sich dann leicht multimolekulare Schichtassoziate auf den intermicellaren Oberflächen bilden, bei denen selbstverständlich nur das unterste Farbstoffion reagieren kann. Möglicherweise ist sogar der Umsatz dieser Partikel durch darauf und daneben liegende Teilchen

¹⁷ Vortrag im Organischen Kolloquium der Universität Basel (29. April 1955).

¹⁸ B. BITTER und H. ZOLLINGER, *Angew. Chem.* 70 (1958) 246. B. BITTER, Diss. Universität Basel, 1960.

¹⁹ Vgl. H. ZOLLINGER, *Angew. Chem.* 72, in Vorbereitung.

²⁰ Vgl. J. F. BUNNETT, *Quart. Rev.* 12 (1958) 1.

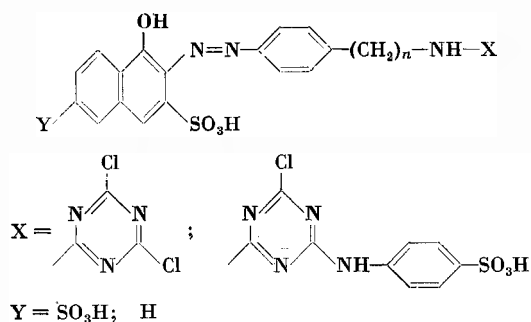
²¹ H. ZOLLINGER, *Chemie der Azofarbstoffe*, Basel 1958, S. 281; *Textil-Rdsch.* 14 (1959) 112.

erschwert, da das Chloratom bei der Bildung des Zwischenproduktes nicht frei ausweichen kann²².

Der erste Schritt beim Färbevorgang mit Reaktivfarbstoffen, die Adsorption, basiert im wesentlichen nicht auf chemischen Bindungskräften im eigentlichen Sinne, sondern auf Van der Waalsschen Kräften, für welche die Masse sehr nahe beieinanderliegender Atome und Dipole verantwortlich ist. Infolgedessen kann ein Farbstoffion bei der Adsorption nicht nur eine oder wenige bestimmte Lagen auf der Cellulose-Oberfläche einnehmen, wie dies bei der Bildung einer chemischen Bindung der Fall ist.

Es wäre ein Zufall, wenn das Kohlenstoffatom der reaktiven Gruppe, welches bei der Fixierung an die Cellulose gebunden werden soll, genau im richtigen Abstand zu einer Hydroxylgruppe adsorbiert würde. Eine Verschiebung um Distanzen von der Größenordnung eines Ångströms wird in vielen Fällen nötig sein. Da Farbstoffmoleküle als meist durchgehend konjugierte Systeme weitgehend starr gebaut sind, muß die ganze Partikel auf der Celluloseoberfläche gleiten können. Diesem Vorgang wirken die Van der Waalsschen Kräfte entgegen. Er sollte jedoch leichter möglich sein, wenn die reaktive Gruppe vom konjugierten System des Farbstoffes durch ein flexibles Zwischenstück getrennt ist.

Diese Überlegung konnte nun experimentell bestätigt werden. B. KRAZER⁹ untersuchte die Fixierung von Farbstoffen des Typs II, bei denen chromogener Teil und reaktive Gruppe direkt ($n = 0$), durch eine oder durch zwei Methylenreste ($n = 1$ bzw. 2) verbunden sind.



Für die folgenden Untersuchungen war die Reinheit der verwendeten Farbstoffe sehr wichtig. Bei sämtlichen Verbindungen wurde einerseits die Korrelation zwischen der Azobestimmung (Titantiter) und der analytischen Bestimmung des organisch gebundenen Chlors geprüft. Dadurch ließ sich feststellen, ob ein Teil des Farbstoffes bereits bei der Darstellung hydrolysiert wurde. Diese Folgereaktion läßt sich besonders bei den Dichlortriaziinen nur bei sehr sorgfältigem Arbeiten vermeiden. Andererseits konnten modifizierte papierchromatographische Methoden entwickelt werden, mit deren Hilfe sich ebenfalls hydrolysierte Farbstoffe erkennen lassen.

²² Persönliche Mitteilung von Dr. H. WEIDINGER, Badische Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen.

Die Farbstoffe wurden nach dem Ausziehverfahren gefärbt: 10^{-4} Mol Farbstoff wurden in 200 ml dest. Wasser gelöst und mit 2 g NaCl versetzt. In dieser Flotte färbten wir 6,6 g abgekochte und gebleichte Baumwolle (Stück) bei 20°C (Kaltfärbertypen) bzw. 60°C (Warmfärbertypen) unter mechanischem Rühren. Nach 45 Minuten wird 1 g Soda zugegeben und 2 Stunden weitergefärbt. Das Aufziehen wurde kolorimetrisch verfolgt. Die gefärbte Baumwolle wurde zuerst viermal mit je 150 ml und einmal mit 1000 ml dest. Wasser gespült und nachher ohne Zusätze mit zweimal 300 ml dest. Wasser gekocht. Die vereinigten Waschlotten wurden ebenfalls kolorimetriert. Aus den Messungen ließ sich der aufgezogene und fixierte Anteil des Farbstoffes berechnen (in Prozent der Einwaage).

Die Resultate der Färbeversuche für je eine Dreiergruppe des Dichlor- und des Monochlortriazinotyps sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Resultate von Fixierungsversuchen

Farbstoffkonstitution (Typ II)			Färbung*		Fixierungsquote
Y	X	n	aufgezogen 2 Std.	fixiert	
SO ₃ H	Dichlortriazin	0	94,8	76,5	81
		1	68,5	60,4	88
		2	71,5	66,8	93
H	Monochlor- <i>p</i> '-sulfoanilino-triazin	0	90,5	35,5	39
		1	41,2	18,8	46
		2	60,0	32,5	54

* in Prozent der Einwaage

Wir bezeichnen denjenigen Prozentsatz an Farbstoff, der von dem insgesamt anfangs im Bad vorhandenen Farbstoff am Schluß kochecht an die Faser gebunden ist, als *fixierten* Farbstoff. Andererseits sprechen wir von der *Fixierungsquote* als Prozentsatz an kochecht fixiertem Farbstoff, bezogen auf den im Verlaufe der gesamten Färbung substantiv aufgezogenen Farbstoffanteil.

Aus den beiden Reihen der Tabelle 2 erkennt man sehr deutlich, wie sich die Zwischenschaltung von einem und zwei «Gelenken» zwischen Grundfarbstoff und Reaktivanteil im Sinne einer Erhöhung der Fixierungsquote auswirkt. Bei den Farbstoffen mit einer oder zwei Methylengruppen hat der reaktive Rest die Möglichkeit, sich in die für den nucleophilen Angriff günstigste Stellung zu bringen. Versuche mit Molekülmodellen zeigen, daß die Bildung des Zwischenproduktes bei Farbstoffen ohne flexible Zwischenglieder zu Spannungen oder zu einem leichten Abheben des Farbstoffes von der Celluloseoberfläche führt. Wie aus einem bereits veröffentlichten Bild²³ deutlich ersichtlich ist, kann sich jedoch bei einem Farbstoff mit $n = 2$ der Triazinring leicht etwas aus der Ebene des konjugierten Systems abdrehen, um in den optimalen Abstand zur O⁻-Gruppe zu gelangen. Ob man soweit gehen darf, zu postulieren, daß der flexibel gebun-

²³ H. ZOLLINGER, *Textil-Rdsch.* 14 (1959) 113, Fig. 4, S. 123.

dene Reaktivteil die Möglichkeit besitzt, unter zwei sich anbietenden nucleophilen Zentren «auszuwählen», sei dahingestellt. Daß die Dichlortriazine höhere Fixierungsquoten aufweisen, könnte hingegen wohl rein statistisch begründet werden: Die Wahrscheinlichkeit, daß eines der zwei an sich gleichwertigen reaktiven Kohlenstoffatome in optimaler topochemischer Stellung zu einer O[⊖]-Gruppe steht, ist hier größer als bei einem Monochlortriazinderivat.

Aus den Messungen des Aufziehvermögens erkennt man, daß die Substantivität der Farbstoffe ohne Methylengruppen weitaus am höchsten ist. Dies läßt sich leicht verstehen, da diese Verbindungen ein wesentlich größeres zusammenhängendes, ebenes System darstellen.

Wird die aliphatische Kette zwischen den beiden Farbstoffteilen stark verlängert, so ist zu vermuten, daß die Fixierungsquote, wenn *n* immer größer wird, ein Optimum durchschreitet. Denn die Wahrscheinlichkeit, daß sich der Reaktivteil auf der Celluloseoberfläche befindet, wird geringer; seine Tendenz, einer Geißel ähnlich in der wässrigen Phase zu «schweben», wird sich nur dann nicht auswirken, wenn er selbst eine große Substantivität zur Cellulose hat. In diesem Sinne würde man erwarten, daß aromatische oder heterozyklisch-aromatische Reaktivteile durch eine Verlängerung der Methylenkette weniger ungünstig beeinflusst werden als kleine Gruppen (wie z. B. der β-Chlorpropionylrest). Wir führen momentan Versuche durch, durch welche diese Anschauung experimentell geprüft werden soll.

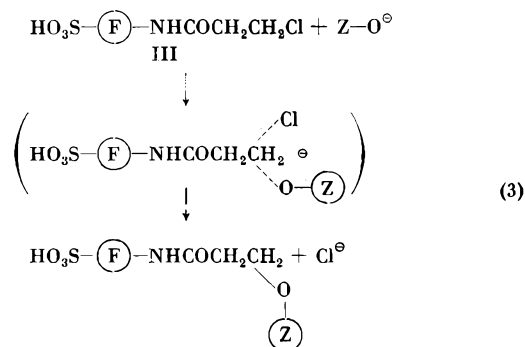
Weiterhin dürfte man auf Grund dieses Mechanismus vermuten, daß aromatische Zwischenglieder von der Art des *p*-Phenylendiamins, wie sie in verschiedenen Gruppen von Reaktivfarbstoffen (z. B. saure Anthrachinon- und Phthalocyaninderivate) vorkommen, ungünstigere Fixierungsquoten aufweisen sollten als entsprechende Farbstoffe, die rein aliphatische Verbindungsstücke wie 1,2-Äthylendiamin oder 1,3-Diaminopropan enthalten.

Es erhebt sich die Frage, inwieweit dieser für Mono- und Dichlortriazine diskutierte Färbemechanismus auch auf Farbstoffe, die andersartige reaktive Gruppe enthalten, übertragbar ist.

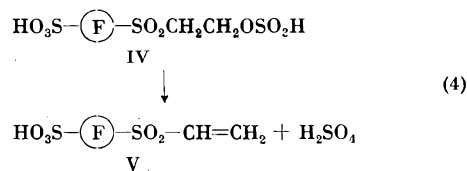
Die Fixierung der Triazinreaktivfarbstoffe entspricht mechanistisch einer nucleophilen aromatischen Substitution des Typs S_N2: Ein sp²-hybridisiertes Kohlenstoffatom bildet das Reaktionszentrum. Analog verhalten sich halogenierte Pyrimidinderivate, die neuerdings technisch bedeutsam geworden sind.

Bei der β-Chlorpropionylgruppe (III) ist dagegen das Chloratom an ein tetraedrisches (sp³-hybridisiertes) Kohlenstoffatom gebunden. Hier handelt es sich bei der Fixierung um eine nucleophile aliphatische Substitution. Derartige Reaktionen können bekanntlich²⁴ nach zwei Mechanismen – S_N1 oder S_N2 – erfolgen. Auf Grund des

umfangreichen Erfahrungsmaterials darf angenommen werden, daß der β-Chlorpropionylrest nach dem bimolekularen Mechanismus (3) reagiert. Ob Sulfofluorid-Farbstoffe hingegen über ein Zwischenprodukt analog Abb. 1 oder analog zu (3) substituiert werden, ist noch nicht bekannt.



Bei den *Remazol*farbstoffen, die als reaktive Gruppierung einen β-Hydroxyäthylsulfonschwefelsäureester (IV) tragen, ist von BOHNERT²⁵ auf Grund des analogen Verhaltens der entsprechenden Vinylsulfone (V) vermutet worden, daß vor der Fixierung eine Eliminierung von Schwefelsäure eintritt (4).



Die Fixierung eines Vinylsulfons oder von Farbstoffen, die mit anderen Äthylenderivaten als reaktive Gruppen aufgebaut sind (Acrylsäureamide usw.), entspricht daher keiner Substitution, sondern einer Addition.

WEGMANN²⁶ hat in einer Besprechung des Fixierungsmechanismus von Abb. 1 dessen Richtigkeit bezweifelt, da er spezifisch für Triazinderivate gelte, und daß die Erklärung für die erschwerte Hydrolyse des adsorbierten Farbstoffes sich nicht auf Äthylenderivate, Epoxyde und ähnliche Verbindungen übertragen lasse, da dort keine Reaktionsprodukte abgespalten werden.

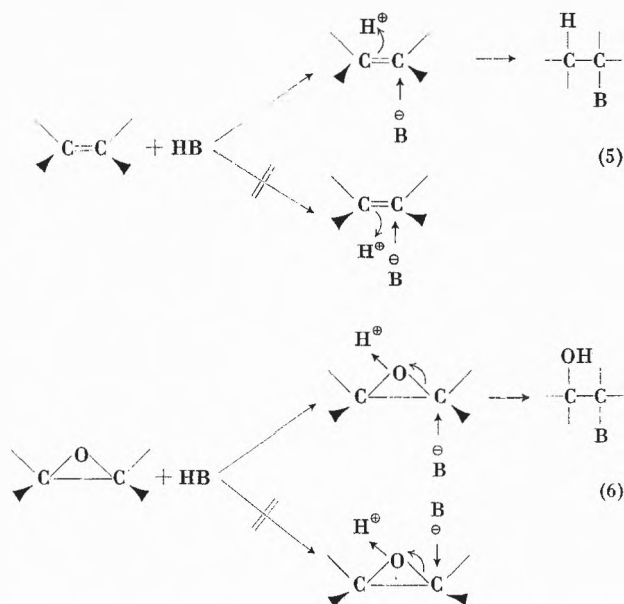
Demgegenüber glauben wir, daß sich die exakten Erkenntnisse über den Mechanismus von Additionen an C=C-Doppelbindungen und an Epoxydringe sehr gut auf den Fixierungsmechanismus dieser Reaktivfarbstofftypen anwenden lassen. Man weiß heute, daß diese Additionen bevorzugt in *trans*-Stellung erfolgen [(5) und (6)]²⁷.

²⁶ J. WEGMANN, *SVF-Fachorgan* 14 (1959) 185.

²⁷ Die bevorzugte *trans*-Addition an Olefine ist seit rund 25 Jahren bekannt, vgl. C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, London 1953, S. 662 ff. Die Stereochemie der Epoxydringöffnung ist vor allem durch Arbeiten von W. P. LONG, PL. A. PLATTNER u. a. auf dem Steroidgebiet erschlossen worden, vgl. E. L. ELIEL in M. S. NEWMAN, *Steric Effects in Organic Chemistry*, New York 1956, S. 130 ff.

²⁴ C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, London 1953, Kap. VII.

²⁵ E. BOHNERT, *J. Soc. Dyers Col.* 75 (1959) 581.



Die Fixierung der Reaktivfarbstoffe auf Äthylen- und Epoxybasis entspricht in ihrem Charakter sowohl den Eigenheiten der obigen Modellreaktionen wie auch denjenigen der Triazin- und anderer Reaktivtypen: Insbesondere ist es auch hier zur Umsetzung mit der Cellulose nötig, alkalisch zu stellen. Das läßt vermuten, daß bei

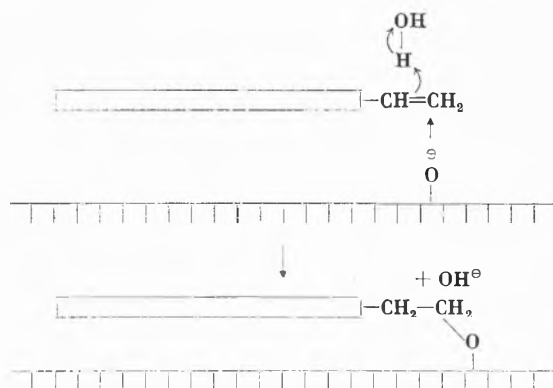


Abb. 2

diesen Fixierungen ebenfalls das Cellulose-hydroxylat-Ion die nucleophile Reaktionskomponente ist. Das zur Addition außerdem notwendige Proton stammt deshalb nicht von der Hydroxylgruppe, sondern vom Wasser, vom Lösungsmittel. Der Fixierungsvorgang kann deshalb für einen Äthylen- und einen Epoxyd-Farbstoff in der angegebenen Art formuliert werden (Abb. 2 und 3).

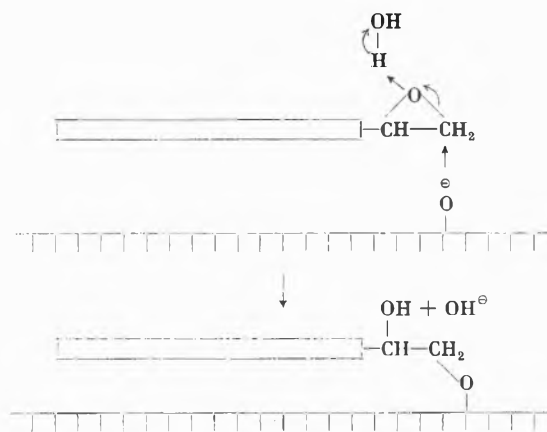


Abb. 3

Umgekehrt greift bei der Hydrolyse des adsorbierten Farbstoffes ein Hydroxylion des Wassers das reagierende Kohlenstoffatom von oben an; das außerdem nötige Proton (bzw. Hydroxonium-Ion) müßte von unten, d. h. von der Seite der Cellulose her, geliefert werden. Dies ist nur dann möglich, wenn sich zufälligerweise eine nicht durch Wasserstoffbrücken blockierte Hydroxylgruppe genau an der richtigen Stellung in bezug auf das betreffende Kohlenstoffatom des Äthylens befindet.

Wir glauben, daß gerade diese Zusammenhänge zwischen dem Färbemechanismus von Äthylen- und Epoxyd-Reaktivfarbstoffen einerseits, den mit den Methoden der physikalisch-organischen Chemie gewonnenen Erkenntnissen über Mechanismen entsprechender organischer Reaktionen andererseits, ein Beispiel dafür sind, daß eine moderne Farbstoffapplikationsforschung nur in engem Kontakt mit dem neuesten Stand der allgemeinen Chemie erfolgreich sein kann.

Über fluorsubstituierte Farbstoffe

Von H. HOPFF

Technisch-Chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

In den letzten Jahren haben fluorsubstituierte organische Verbindungen steigendes Interesse gefunden. Insbesondere sind auf dem Gebiet der fluorsubstituierten Kunststoffe durch die Arbeiten von *Du Pont* große praktische Erfolge erzielt worden. Es sei in diesem Zusammenhang nur an das Tetrafluoräthylen (*Teflon*) und das neue Elastomer «*Viton*» aus Vinylidenfluorid und Perfluorpropylen erinnert.

Auf dem Gebiet der fluoraromatischen Verbindungen liegen bis jetzt bedeutend weniger Veröffentlichungen vor. Das Hauptinteresse hat sich auf seitenkettenfluorierte Farbstoffe konzentriert, welche die Polyfluoralkylgruppe (meist CF_3 -) enthalten. Dabei wurde eine wesentliche Verbesserung der Lichtechtheit und der Brillanz beobachtet, die bei einigen Farbstoffen praktisch ausgenützt wird. So sind Trifluormethylgruppen enthaltende Echtbasen für Naphthol-AS-Farbstoffe und einige trifluormethylierte Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe seit einiger Zeit im Handel.

Analog kernfluorierte Verbindungen wurden zwar schon in größerer Anzahl dargestellt, doch ist über eine systematische Untersuchung bisher nichts bekanntgeworden. Kernfluorierte basische Farbstoffe der Malachitgrün- und Methylenblau-Reihe wurden von *Du Pont* bearbeitet, und auch eine Reihe von Thioindigoderivaten wurde patentiert. Fluorierte Anthrachinonküpenfarbstoffe, die in größerer Anzahl hauptsächlich von der CIBA geschützt wurden, sind in den letzten zehn Jahren mehrfach beschrieben worden.

Wir untersuchten hauptsächlich einfache Azofarbstoffe und einige Acylaminoanthrachinone und erhielten folgende Ergebnisse.

A. Fluorierte Azofarbstoffe

Auf diesem Gebiet liegen bereits Untersuchungen von *Du Pont* über fluorierte Naphthol-AS-Farbstoffe und der *Eastman Kodak Co.* über fluorierte Acetatseidefarbstoffe vor.

Von uns wurde besonders das Gebiet der Fluorpyrazolone studiert. Die zur Kondensation mit Acetessigester und Oxalessigester notwendigen Fluorphenylhydrazine konnten aus den Fluoranilinen über die Diazoniumsalze durch Reduktion mit Zinn(II)chlorid erhalten werden.

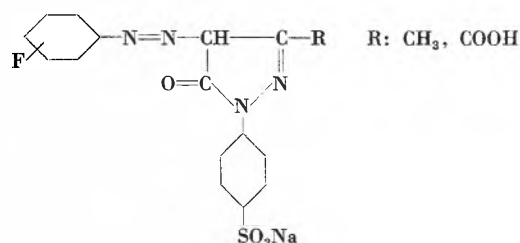
Bei den Farbstoffen der Reihe *1-Phenyl-3-methyl-4-phenylazo-pyrazolon-(5)* hängt der Einfluß des Fluors von seiner Stellung im Molekül ab. Befindet es sich in der Diazoniumkomponente, so ist im Vergleich zum unsubstituierten Farbstoff praktisch keine Änderung der

Nuance zu ersehen. Befindet sich das Fluoratom hingegen in *p*- oder *m*-Stellung des Pyrazolonkerns, so ist beim *p*-Isomeren ein stärker als beim *m*-Derivat in Erscheinung tretender bathochromer Effekt zu erkennen, wie dies allgemein bei Einführung eines Halogens in eine ungehinderte Stellung des Phenylkerns zu beobachten ist. Ein Fluoratom in *o*-Stellung wirkt sich aber in einem recht starken, hypsochromen Effekt aus, der so erklärt werden kann, daß die zwischen dem Phenylkern und dem Pyrazolonkern herrschende Konjugation wegen des sterisch hindernden Fluoratoms gestört ist. Das bei koplanarer Lage der beiden Systeme vorhandene π -Orbital kann also wegen der Verdrehung der beiden Ebenen gegeneinander weniger in Erscheinung treten, was eine höhere Anregungsenergie erfordert und einen hypsochromen Effekt zur Folge hat.

Bezüglich der Echtheiten ist zu bemerken, daß Fluor in der Diazokomponente praktisch keine Änderung des koloristischen Verhaltens zeigt, ein deutlicher Einfluß jedoch durchwegs vorhanden ist, wenn der Substituent in der Kupplungskomponente steht. In Druckversuchen bei *Pigmenten* zeigen die *p*-fluorierten Derivate die höchste Lichtechtheit auf und können diesbezüglich mit handelsüblichen Produkten konkurrieren. Diese Azopigmente sind auch als Dispersionsfarbstoffe für Acetatseide und Nylon brauchbar, wobei das Ziehvermögen speziell bei Verwendung von *1-(m-Fluorphenyl)-3-methyl-pyrazolon-(5)* erhöht ist.

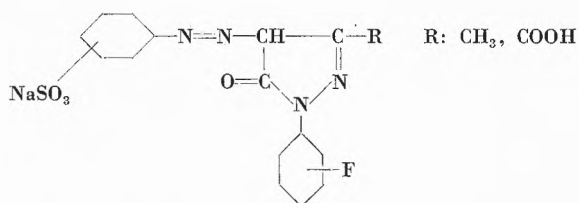
Die Sulfogruppen enthaltenden Pyrazolonfarbstoffe stellen *saure Wollfarbstoffe* dar. Wird dabei als Diazoniumverbindung ein *o*-Aminophenol verwendet, so ist die Bildung von Chromkomplexen möglich, wie das Beispiel der *Neolan*- und *Palatinecht*-Farbstoffe zeigt.

An sauren Wollfarbstoffen stellten wir folgende Kombinationen dar:



Weder in der Nuance noch im koloristischen Verhalten sind bei diesen Farbstoffen größere Unterschiede gegenüber den nichtsubstituierten Derivaten festzustellen.

Analoge Verbindungen mit Fluor in der Kupplungskomponente wurden ebenfalls untersucht:



In einigen Fällen traten hier größere Unterschiede zum unsubstituierten Farbstoff auf. Ein *o*-ständiges Fluoratom hat auf das Egalisierungsvermögen und die Lichtechtheit einen günstigen Einfluß, was wir auf die sterischen Verhältnisse zurückführen. Die Sodakochechtheit ist bei den meisten Verbindungen jedoch etwas verschlechtert. Die Farbe verschiebt sich auch hier beim Übergang vom *para*- über das *meta*- zum *ortho*-Derivat hypsochrom. Während das *p*-fluorierte Produkt ein schwach rotstichiges Gelb ergibt, färbt die *m*-Verbindung ein reines und die *o*-Verbindung ein mäßig grünstichiges Gelb.

Gleiche Verhältnisse fanden wir auch in der Reihe der nachchromierbaren Wollfarbstoffe, von welchen wir die aus 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure und 1-Fluorphenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) abgeleiteten Farbstoffe untersuchten.

Bei den fluorierten Acetessigarylid-Pigmenten untersuchten wir die Kupplungsprodukte mit einigen Acetessigfluoraniliden, -fluortoluididen und -fluorxylyliden. Als Basen kamen dabei in 4-Stellung chlor-, fluor- und methoxysubstituierte 2-Nitraniline zur Verwendung. In allen Fällen war in den Lösungsmittellechtheiten ein Abfall gegenüber den unsubstituierten Verbindungen zu erkennen. Über die Lichtechtheiten können noch keine Angaben gemacht werden.

Bei den fluorierten Naphthol-AS-Farbstoffen verwendeten wir als Diazokomponente *Echtrot-TR-Base* (5-Chlor-*o*-toluidin) und *Echtrot-ITR-Base* (N',N'-Diäthyl-4-methoxy-metanilamid), die wir auf der Faser mit folgenden Naphtholen kuppelten:

- 2-Oxy-3-naphthoesäure-anilid
- p*-fluoranilid
- m*-fluoranilid
- o*-fluoranilid
- 2-methyl-4-fluoranilid
- 3-methyl-4-fluoranilid
- 4-methyl-3-fluoranilid
- 6-methyl-3-fluoranilid
- 2,5-dimethyl-4-fluoranilid

Dabei zeigte sich wieder der schon früher erwähnte Effekt, daß ein *o*-ständiges Fluor einen hypsochromen, ein

p-ständiges einen bathochromen Effekt verursacht. Bei der Methylgruppe ist diese Erscheinung umgekehrt, wie die gegenüber den *p*-methylierten Farbstoffen stark bläustichigeren *o*-Isomere zeigten.

Die koloristische Prüfung zeigt, daß durch die Einführung des Fluors die Reibechtheit und Chlorechtheit sowie die Sodakochechtheit verschlechtert werden. In der Lichtechtheit bringt das *p*-ständige Fluor eine deutliche Verbesserung, in *m*- und *o*-Stellung hingegen eine Verschlechterung.

Auf dem Gebiet der substantiven Baumwollfarbstoffe untersuchten wir den Einfluß des Fluors an 2,2'- und 3,3'-Difluorbenzidin, welches wir mit Chicagosäure SS kuppelten. Über die Echtheiten liegen noch keine Ergebnisse vor, doch zeigten Derivate des 2,2'-Difluorbenzidins eine recht beachtliche Substantivität.

B. Fluorierte Küpenfarbstoffe

Auf diesem Gebiet untersuchten wir *Acylaminoanthrachinone* aus fluorierten Mono- und Dicarbonsäuren.

Der Farbstoff aus 1,5-Diaminoanthrachinon und 2 Mol *p*-Fluorbenzoesäure weist gegenüber dem nichtfluorierten Derivat eine nur geringe Verbesserung der Lichtechtheit auf. Dagegen zeigen die Acylaminoanthrachinone aus den fluorierten Iso- und Terephthalsäuren eine deutliche Verbesserung der Lichtechtheit auf, wie dies z. B. für die Umsetzungsprodukte von 5-Fluor-isophthaloylchlorid mit 1-Aminoanthrachinon, 1-Amino-4-benzamido-anthrachinon, 1-Amino-5-benzamidoanthrachinon und 1-Amino-4-methoxy-anthrachinon zutrifft. Den gleichen Effekt zeigt auch Fluorterephthaloylchlorid mit der letzteren Komponente auf, wobei ein sehr schönes und lichtechtes Rotbraun erhalten wurde.

In den vielen von uns untersuchten Acylaminoanthrachinonen bewirkt die Fluorsubstitution meist eine deutliche Erhöhung der Lichtechtheit, was jedoch auffallenderweise bei den Derivaten des 4-Amino-1,9-Anthrapyrimidins nicht der Fall ist.

Die *Phthalocyanine* aus 3- und 4-Fluorphthalsäure zeigen gegenüber den nichtfluorierten Produkten eine geringe Nuancenverschiebung nach Grün, wie aus dem Verhalten anderer halogener Phthalocyanine zu erwarten war.

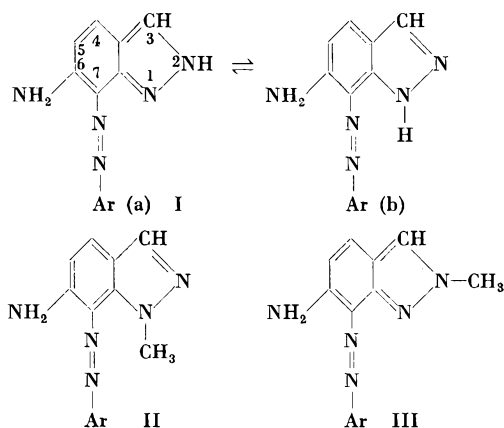
Wir glauben, daß die systematische Untersuchung der Fluorsubstitution bei verschiedenen Farbstoffklassen noch manche interessante Zusammenhänge ergeben wird, über die wir gelegentlich wieder berichten werden.

Relation entre constitution, couleur et solidités à la lumière dans la série des colorants indazoliques basiques

Par Robert SUREAU

Compagnie Française des Matières Colorantes, Laboratoire Central de Recherches, Saint-Denis

Nous nous sommes proposé d'étudier les propriétés tinctoriales vis-à-vis des fibres polyacryliques des colorants aminoindazoliques de formule I, II et III, formu-



les dans lesquelles Ar représente un noyau phényle substitué ou non par des atomes d'halogène ou des groupes non solubilisants.

Les différences de nuances observées, en teinture sur *Orlon* ou *Crylor*, consignées pour un certain nombre d'exemples dans le tableau 1 apparaissent surprenantes à première vue, pour des composés de constitutions si voisines. On constate en effet que les colorants du type II qui donnent une gamme de jaunes, sont considérablement hypsochromés par rapport aux colorants de type I et III, eux-mêmes très voisins. De plus, alors que la solidité à la lumière de ces derniers est le plus souvent bonne à excellente, elle est médiocre ou nulle dans le cas des colorants II.

La comparaison des structures des isomères II et III respectivement benzénoïde et quinoïde* semblait devoir fournir l'explication de ces écarts, d'autant plus que les colorants I présentent toujours une nuance intermédiaire entre celles des colorants II et III quoique beaucoup plus proche de ces derniers. Cette particularité s'expliquait très bien par l'existence de l'équilibre tautomère où la forme (a) serait largement prépondérante, l'atome d'H se trouvant fortement déplacé vers la position -2 par la présence du groupe azoïque en -7, déplacement dont nous apporterons plus loin la preuve expérimentale.

Si cette hypothèse permet d'expliquer par une analogie de structure la grande similitude des propriétés tinctoriales sur *Orlon* des colorants I et III, elle échoue

totalement à justifier seule les effets observés sur la fibre *Courtelle*. En effet, ce sont, cette fois, les colorants du type I et II qui colorent cette fibre en jaune. Seuls, les colorants III la teignent encore en orangé ou rouge. Il était difficile d'admettre qu'un même colorant puisse être benzénoïde sur une fibre et quinoïde sur une autre.

L'examen des caractères de solubilité des colorants I, II et III suggère une autre explication. Les colorants I et III sont bien solubles en milieu acide minéral dilué. Les colorants II sont pratiquement insalifiables en milieu aqueux. Ces différences considérables sont mises en évidence d'une façon plus précise par les résultats des mesures de pK_a faites selon la méthode spectrographique imaginée par HAMMETT¹ (voir tableau 1). Il s'ensuit que les colorants I et III sont salifiés par les fibres d'*Orlon* ou de *Crylor* alors que les colorants II teignent par simple plastosolubilité à l'état de bases libres. Les résultats observés sur *Courtelle* montrent que cette fibre présente un caractère moins acide que les précédentes et qu'elle exige de la part des colorants une basicité minimum plus élevée pour que la combinaison fibre-/cation-colorant puisse se faire de façon appréciable.

Nous proposerons maintenant, en nous appuyant sur les données expérimentales, une explication des écarts de basicité observés.

Un premier fait concerne la basicité relative des isomères CH_3-1 et CH_3-2 des dérivés nitroindazoliques. On constate que dans tous les cas, quelle que soit la position du groupe NO_2 l'isomère CH_3-2 est plus basique que son correspondant méthylé en -1. Nous avons d'ailleurs mis à profit cette propriété pour mettre au point une méthode de séparation rapide des deux isomères par différence de solubilité dans HCl 1/1 dans lequel l'isomère CH_3-2 est soluble et l'autre non².

Quelle peut être la raison de la relative basicité des isomères CH_3-2 ? A ce propos, il nous semble utile de faire un retour sur la constitution attribuée aux composés indazoliques substitués à l'azote en 2. Les auteurs récents, en particulier BARCLAY, CAMPBELL, DODDS³ admettent la forme quinoïde IV en se fondant sur le fait que dans le nitro-5 bromo-3 indazole le brome est déplacé au moins partiellement par la pipéridine, ce qui ne peut s'expliquer que par l'existence d'une suite de

¹ L. A. FLEXSER, L. P. HAMMETT et A. DINDWALL, *J. Amer. Chem. Soc.* 57 (1935) 2103.

² R. SUREAU et R. PERNOT, *Compte-Rendu du XXXI^e Congrès international de Chimie industrielle, Liège 1958*, II, 469-72.

³ I. M. BARCLAY, N. CAMPBELL, G. DODDS, *J. Chem. Soc.* 1941, 113-8.

* Nous verrons plus loin ce qu'on peut penser de la forme quinoïde admise communément pour les dérivés III.

Tableau 1: Colorants dérivés d' amino-6 indazole

N°	Ar	CH ₃	P. F. °C ^a	N%		Maximum d'absorption λmμ ^b		pK _a	Δ ±	Nuances ^c et solidités lumière ^d			
				Calculé	Trouvé	non salifiés	salifiés			Orlon		Courtelle	
1	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄	-	198-199	25,8	25,6	445	485	+ 2,08	0,03	orangé	3	jaune d'or	2
2	dito	1	212-213	24,5	24,5	430	<i>390-500</i>	- 3,15	0,15	jaune	1	jaune pâle	3
3	dito	2	219-220	24,5	24,3	460	460-495	+ 5,51	0,02	orangé rougeâtre	5	orangé	2
4	<i>o</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄	-	188-189	26,2	25,8	<i>370-440</i>	505	+ 4,52	0,02	rouge	6	corail	2-3
5	dito	1	203-204	24,9	25,5	415	<i>415-490</i>	- 3,00	0,15	jaune	2	jaune	1
6	dito	2	212-213	24,9	24,2	480	510	+ 6,85	0,03	rouge bleuté	6-7	rouge	4-5
7	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	-	215-216	25,8	25,7					orange	3-4	jaune d'or	2
8	dito	1	232-233	24,5	24,4					jaune	2	jaune pâle	1
9	dito	2	181-182	24,5	23,8					orangé rouge	5-6	orange	3
10	<i>p</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄	-	151-152	26,2	26,0					rouge	5-6	jaune	3
11	dito	1	172-173	24,9	25,6					jaune kaki	3	jaune d'or	4-5
12	dito	2	191-192	24,9	24,6					rouge bleuté	6	rouge	4-5
13	di-OCH ₃ -2-5 C ₆ H ₃	-	201-202							corinthe	6	brun clair	2-3
14	dito	1	184-185							jaune ocre	3-4	jaune	3
15	dito	2	167-168							corinthe	6-7	corinthe	4-5

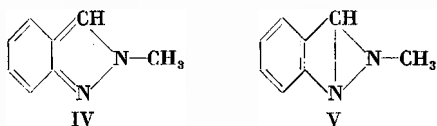
a Tous les P.F. cités dans ce travail ont été pris au bloc MAQUENNE.

b Lorsque la courbe présente deux maximums d'absorption, le chiffre correspondant à la plus importante a été composé en italiques.

c Toutes les teintures ont été faites à 1% en milieu faiblement acide sulfurique.

d Exposition au «Xénotest».

doubles liaisons conjuguées entre les carbones substitués par NO₂ et Br.



Parmi les auteurs plus anciens, certains tenaient pour la forme pontale V, FRIES⁴ entre autres, qui, en accord avec la règle empirique qu'il a émise, pensait que les composés polynucléaires doivent être surtout représentés par le maximum de cycles du type KEKULÉ. L'objection principale à l'encontre de cette représentation résiderait dans la tension excessive exigée par le cycle triangulaire. Cependant, ces cycles existent et l'on admet que dans le cyclopropane ou l'éthylèneimine, par exemple, les orbitales des liaisons d'électrons σ ne sont pas coaxiales, la déflexion rendant ainsi admissibles les tensions internes (fig. 1)⁵. La liaison 1,3 de la formule V

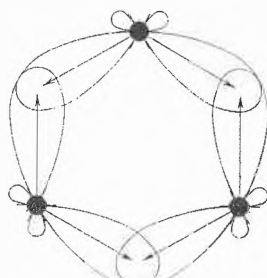


Fig. 1

⁴ K. FRIES, K. FABEL et H. ECKHARDT, *Liebigs Ann. Chem.* 550 (1942) 31-49.

⁵ J. MATHIEU et A. ALLAIS, *Principes de synthèse organique*, Masson, Paris 1957, p. 24.

n'est donc pas invraisemblable et pourrait être du type de celle qui relie les C méso de l'anthracène, liaison dite ineffective⁶.

En fait, nous pensons que les formules IV' et V' représentent les formes limites purement covalentielles de l'état de mésomérie de la molécule, ce qui concilie les arguments des différents auteurs en faveur de chacune (fig. 2)

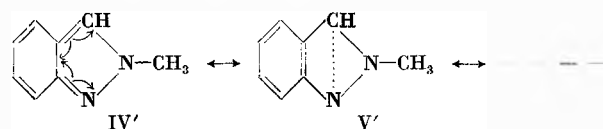
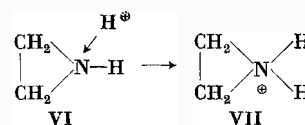


Fig. 2

Ceci ne préjuge en rien des nombreuses formes polarisées possibles, correspondant à ces deux formes et dont l'écriture serait assez vaine puisque leur « poids » réel dans l'état mésomère ne peut être déterminé que par le calcul, entreprise qui, à notre connaissance, n'a pas encore été tentée pour la molécule de l'indazole.

Pour ce qui nous intéresse ici, la forme pontale V ou V' fournit par analogie une explication plausible de la relative basicité du cycle. On explique en effet la basicité accentuée de l'éthylèneimine par le fait que le pincement des valences de l'azote (VI) favorise l'établissement d'un état tétragonal moins tendu (VII) par captation d'un proton⁷.



⁶ *Id.*, *ibid.* 12.

⁷ *Id.*, *ibid.* 430.

Tableau 2: pK_a des amino-indazoles

NH ₂	CH ₃	pK_a $\Delta = \pm 0,03$	P. F. °C
4	—	3,29	150–151
4	1	3,28	120
4	2	3,45	108
4	6	3,72	130
4	1–6	3,60	96
4	2–6	3,80	198
5	—	5,15	177
5	1	4,91	155
5	2	5,00	127
6	—	4,02	210
6	1	3,75	172–173
6	2	4,14	154
7	—	3,05	155–156
7	1	3,06	135
7	2	3,55	73

La même explication semble valable pour la forme V des dérivés indazoliques substitués à l'azote en -2.

Nous avons ensuite mesuré les pK_a des dérivés aminés méthylés en -1 et -2. Chaque groupe d'isomères présente des pK_a très voisins de celui du dérivé non méthylé correspondant. Cependant, dans chaque cas le dérivé méthylé en -2 reste plus basique que son proche parent méthylé en -1; l'effet étant maximum pour le dérivé 7-NH₂ 1-CH₃ pour lequel des deux substituants sont les plus voisins (voir tableau 2).

Il y a donc transmission au groupe NH₂ des variations de basicité de l'hétérocycle des dérivés nitrés précédents.

On peut concevoir que cette transmission s'effectue également lors du passage aux azoïques. Mais en l'occurrence, les écarts observés, de même sens, sont considérablement accrus (tableau 1) et doivent être attribués à un facteur supplémentaire, prépondérant, de nature stérique.

Il y a lieu, en effet, de penser que la salification des colorants amino-azoïques indazoliques s'effectue d'une façon similaire à celle qui ressort pour les colorants plus simples *p*-amino-azo-benzéniques, des travaux de HANTZSCH⁸ précisés plus récemment par divers auteurs⁹. En adoptant les conclusions de ces auteurs les colorants indazoliques salifiés se représentent par un équilibre tautomère entre les formes A et B (fig. 3). Les formes A sont fortement colorées, la forme B l'est faiblement.

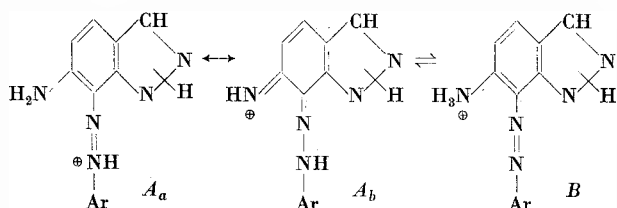


Fig. 3

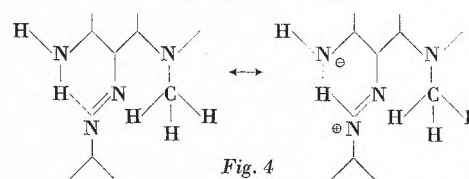
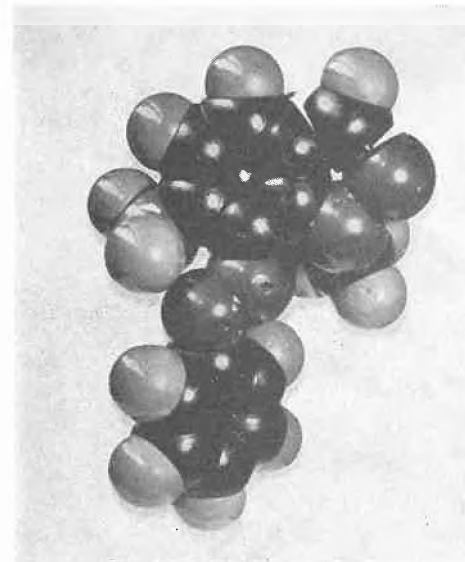


Fig. 4

Cette dernière affirmation est étayée par le fait connu que l'iodure de *p*-triméthylaminoazobenzène a pratiquement le même spectre d'absorption que l'azobenzène¹⁰.

Elle trouve aussi un puissant argument dans la comparaison des pK_a de l'amino-6 méthyl-2 indazole et de ses dérivés azoïques. Le pK_a de ces derniers est nettement plus élevé que celui de l'amine de départ. Si la forme B existait seule, le groupe azoïque, électro-attractif, devrait avoir un effet inverse.

Remarquons que les schémas de la figure 3 ne font pas état d'une possible ionisation sur les azotes indazoliques. L'examen de l'évolution des spectres d'absorption en fonction du pH du milieu montre qu'une seconde ionisation se manifeste bien dans certains cas, mais dans un milieu sulfurique déjà fortement concentré. Cette deuxième ionisation correspond à un pK_{a2} situé entre -2 et -3 et est à attribuer au noyau indazolique. Elle est totalement négligeable dans les processus tinctoriaux qui nous occupent.

Pour en revenir aux colorants de formule II, nous interprétons de la façon suivante les faits observés: le groupe CH₃ en -1, d'encombrement stérique important, tend à rejeter la liaison azoïque vers le groupe NH₂, gênant, de ce fait, la formation éventuelle d'un azote quaternaire, aussi bien aminique qu'azoïque. De plus, la probabilité de coplanarité des deux noyaux substituant la liaison azoïque devient faible et la structure obtenue rend plausible l'établissement d'une liaison H entre les azotes des groupes amino et azo, tendant à annihiler le caractère basique de la molécule (fig. 4).

⁸ A. HANTZSCH et A. BURAWOY, *Chem. Ber.* 63 (1930) 1760–74.

⁹ G. M. BADGER, R. G. BUTTERY et G. E. LEWIS, *J. Chem. Soc.* 1954 1888.

¹⁰ A. PONGRATZ, G. MARKGRAF et E. MAYER-PITSCH, *Chem. Ber.* 71 (1938) 1287.

De là découle la basicité extrêmement faible observée uniquement dans le cas des colorants présentant cette structure particulière.

Action du sulfate de méthyle sur les colorants du type I, II et III

Afin de les transformer en composés possédant un ammonium quaternaire à l'hétérocycle, nous avons soumis ces colorants à l'action du sulfate diméthyle en solution d'un hydrocarbure tel que le chlorobenzène. Dans le cas des colorants non méthylés (I), cette action se traduit par une simple méthylation en position 2. Le colorant méthylé, salifié simultanément par le radical sulfométhyle libéré, précipite et la réaction ne se poursuit pas plus avant. La réaction est rapide et pratiquement quantitative. De plus, contrairement à ce qu'on observe dans le cas des nitro-indazoles, le groupe CH_3 ne se fixe qu'en position 2*. Ceci justifie ce qui a été dit plus haut, concernant le déplacement, par la présence du groupe azo en 7, de l'équilibre tautomère vers la forme (a). La nature saline non quaternaire des colorants ainsi obtenus se démontre facilement puisqu'il suffit d'alcaliniser leur solution aqueuse pour libérer le colorant identique à celui obtenu par copulation directe du diazo correspondant sur l' amino-6 méthyl-2 indazole.

Par contre, l'action du sulfate diméthyle sur deux isomères II et III conduit bien, cette fois, à un même sel quaternaire (VIII) (fig. 5), conformément à la réaction connue des nitro-5 méthyl-1 et méthyl-2 indazoles avec ICH_3^{11} .

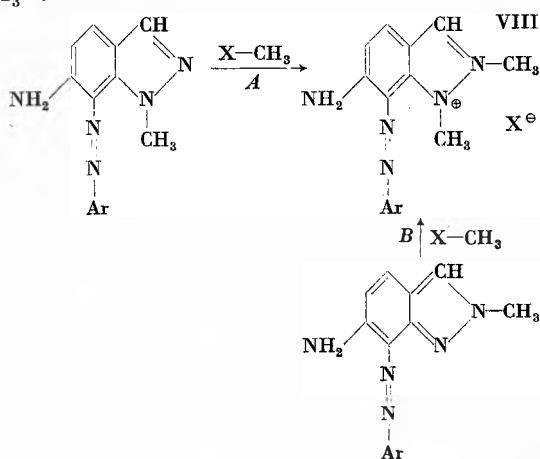


Fig. 5

Toutefois, la voie A donne un meilleur rendement et un produit plus pur que la voie B, cette dernière impliquant l'introduction d'un CH_3 en position 1, rendue plus difficile par empêchement stérique. Le caractère quaternaire à l'hétérocycle de ces sels est confirmé par le fait qu'ils ne sont pas déplacés par la soude. Ils teignent les fibres acryliques en jaunes vifs et corsés, de bonne solidité à la lumière. Cette forte hypsochromie, par rapport aux

* Au moins lorsque Ar est substitué, comme c'est le cas, par des substituants électro-répulsifs.

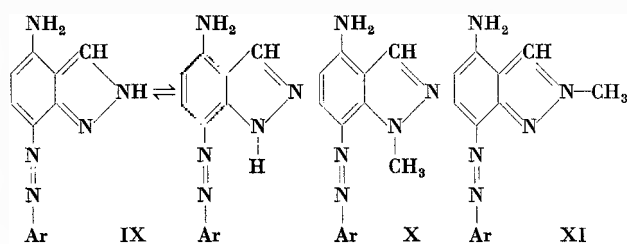
¹¹ K. FRIES et H. TAMPKE, *Ann. Chem.* 454 (1927) 307.

colorants du type I et III, s'explique ici par la non-conjugaison de l'azote quaternaire avec le chromophore azo, ce qui coupe toute résonance entre eux, et aussi par le fait que la molécule ne peut plus admettre une deuxième salification au moins dans les conditions de la teinture.

Etude des colorants dérivés d' amino-4, -5 et -7 indazoles

Il était intéressant de confronter les résultats fournis par ces différentes séries isomères avec ceux qui viennent d'être rapportés, puisque dans ces nouvelles séries les effets stériques ne peuvent plus jouer de la même façon sur le groupe NH_2 .

a) Colorants dérivés d' amino-4 indazole



Disons d'abord un mot de la synthèse du nitro-4 indazole nécessaire à leur préparation. La synthèse connue fait appel à la méthyl-2 nitro-3 aniline comme matière première de départ. Cette base est fastidieuse à préparer³ et nous avons élaboré la méthode suivante plus rapide (fig. 6)

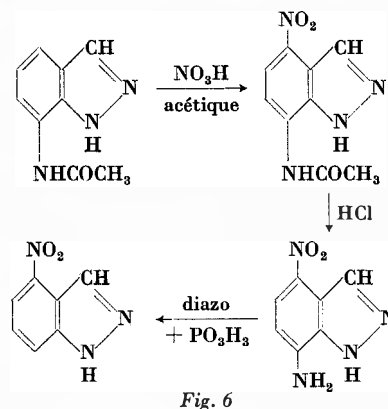


Fig. 6

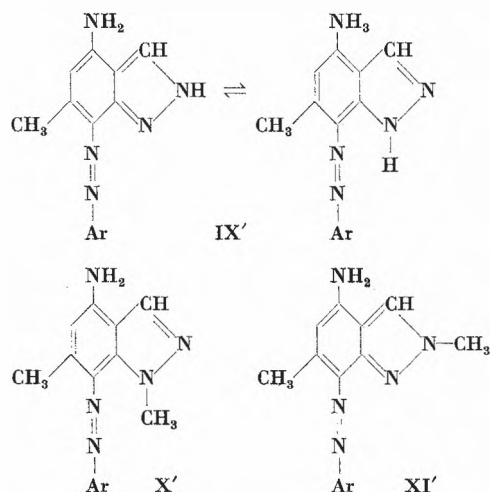
Les colorants IX, X et XI sont ceux qui se rapprochent le plus de la série de l' amino-6 indazole, puisque seul, le groupe NH_2 est déplacé de -6 en -4.

En effet, les nuances fournies par les colorants IX et XI et leurs correspondants I et III sur *Orlon* ou *Crylor*, sont très voisines. Les colorants X, par contre, montrent une différence évidente avec leurs homologues II (tableau 3) qui confirme l'hypothèse de l'encombrement stérique émise pour ces derniers. La molécule X peut être librement coplanaire et la salification est facile (pK_a), la gêne réciproque entre les groupes NH_2 et azo n'existant plus. Enfin, la nette bathochromie des colorants X par rapport aux colorants IX et XI semble générale et se retrouve particulièrement pour les états

salifiés, dans les séries dérivées des amino-5 et -7 indazoles. Cet effet est donc caractéristique de la structure des dérivés 1-méthylés sauf pour la série dérivée de l' amino-6 indazole où l'effet est masqué par le facteur stérique prépondérant.

Ce résultat montre que les formes réputées benzénoïde de X et quinoïde de XI ne fournissent aucune explication générale possible.

Certains colorants particuliers, dérivés de cette série nous ont enfin permis de confirmer et de préciser les résultats relatifs à la série aminée en 6 et méthylée en 1 (formule II). Nous avons, à cette fin, exécuté la synthèse d'une série de colorants IX', X' et XI' méthylés en -6.



Nous pensions, *a priori*, que si l'introduction du groupe CH_3 en 6 changerait peu les propriétés des colorants IX et XI, elle devrait, par contre, réintroduire pour les colorants X' un facteur stérique important, permettant d'analyser plus finement, d'une part, l'influence de la non coplanéité de la molécule, d'autre part, celle de la variation d'ionisation sur les caractères tinctoriaux.

La comparaison des colorants 20 et 29 du tableau 3 confirme de façon manifeste cette attente. Le N° 20 est un rubis corsé, le N° 29 est un rose sans rendement tinctorial malgré une concentration initiale est un épuisement identiques. L'introduction du groupe CH_3 en 6 provoque un double effet : hypochrome et hypochrome qui s'interprète logiquement de la façon suivante : effet hypochrome dû à la non coplanéité de la molécule qui coupe la résonance - effet hypochrome dû au déplacement provoqué par l'empêchement stérique, de l'équilibre tautomère entre les formes ionisées à la liaison azoïque et la forme ionisée sur le groupe aminé, vers cette dernière moins colorée.

Bien que dans cette série quelques difficultés se soient présentées dans la mesure des pK_a (colorants 18 et 30) les autres résultats, acquis avec certitude, rendent bien compte des phénomènes observés. En particulier, la comparaison des pK_a des colorants 20 et 29 avec celui du colorant 5 (4,6, 0,8 et -3,0) est très démonstrative.

b) Colorants dérivés d' amino-5 indazole (fig. 7) et d' amino-7 indazole (fig. 8)

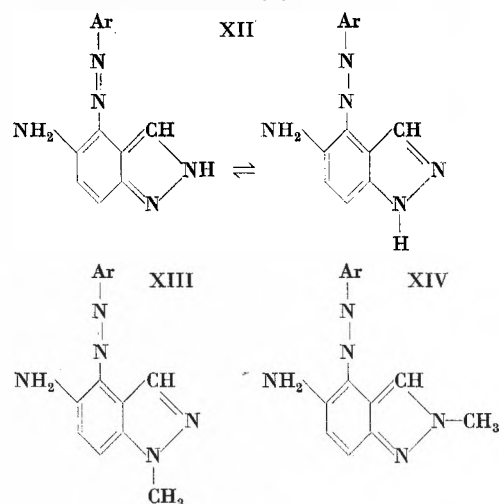


Fig. 7

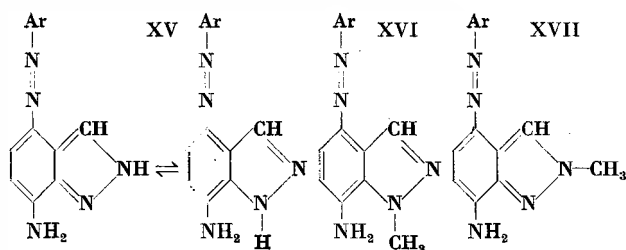
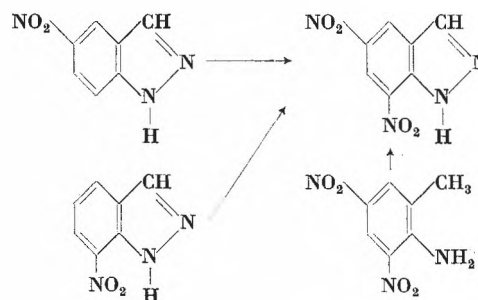


Fig. 8

Ces deux séries s'apparentent par la commune position du groupe azoïque en -4.

On ne trouve dans la littérature qu'une seule référence concernant la préparation des nitro-7, méthyl-1 et -2 indazoles¹². L'auteur n'apportant aucune preuve de l'identité de chacun des deux isomères, il nous a paru nécessaire de l'établir préalablement à toute autre étude.

Nous avons commencé par vérifier que la nitration des nitro-5 et nitro-7 indazoles aboutit au même dérivé dinitro-5,7, ce qui n'était pas évident puisque le nitro-6 indazole se dinitre en 5 (4-13) (fig. 9)



Recristallisé de l'alcool butylique
P.F. : 223-223°C (litt. : 215°C¹⁴)

¹² R. R. DAVIES, *J. Chem. Soc.* 1955, 2418.

Nous avons appliqué la même réaction au nitro-5 méthyl-2 indazole connu et au nitro-7 méthyl-2 indazole supposé. Nous avons bien obtenu le même dérivé dinitro-5,7 méthyl-2 indazole (P. F.: 267–268°).

Enfin, nous avons appliqué aux dérivés bromo-3 nitro-7 méthyl-1 et -2 indazoles la méthode de BARCLAY, CAMPBELL et DODDS³ qui leur avait paru suffisante pour affirmer le caractère quinoïde des dérivés substitués en -2. Traités à la pipéridine à 95° pendant 5 heures, l'isomère CH₃-1 est inerte et l'isomère CH₃-2 libère 17% de son brome. Cette dernière réaction positive est moins nette que dans le cas du bromo-3 nitro-5 méthyl-2 indazole (40% de Br libéré pour 3 h de réaction) mais ce résultat est normal par suite de l'allongement de la chaîne de doubles liaisons conjuguées. Remarquons que cette activation du brome, relativement faible dans les deux cas favorables, montre bien que la forme quinoïde ne peut avoir qu'une participation partielle à la constitution réelle de la molécule considérée.

Pour en revenir aux colorants de ces deux séries, la position commune du groupe azoïque en -4 leur confère une similitude de propriétés physiques et tinctoriales qui les fait se distinguer des deux premières séries par une nette bathochromie, un caractère basique plus faible, allant de pair avec une affinité et des solidités lumière faibles ou médiocres. Par contre, on retrouve dans ces deux séries, la bathochromie des dérivés 1-méthylés observée dans la série de l' amino-4 indazole non substitué en -6.

On remarque enfin, que c'est la série des colorants de l' amino-5 indazole qui présente les plus faibles solidités à la lumière. Nous avons d'ailleurs constaté que leur édifice est assez fragile car ils sont détruits par une courte ébullition en milieu alcoolique chlorhydrique, épreuve subie sans dommage par les colorants des autres séries. Il est possible que cette relative fragilité soit due au fait que l' amino-5 indazole conserve plus ou moins le caractère d'un *p*-phénylènediamine inapte à la copulation.

En résumé, bien que les chiffres attribués aux solidités à la lumière résultent d'une appréciation assez subjective, surtout pour les colorants de faible solidité, on constate pour les teintures sur *Orlon* un net parallélisme entre basicité et solidité à la lumière, que l'on compare entre eux les colorants d'une même série, ou les isomères d'une série à l'autre, une des conditions essentielles de solidité étant que la fibre salifie le colorant. La basicité minima au-dessous de laquelle le colorant n'est plus salifié par la fibre semble variable d'une série à l'autre. Les quatre séries étudiées se classent par ordre de basicité et solidités décroissantes comme suit : série des amino-6, -4, -7 et -5 indazoles.

En ce qui concerne la *Courtelle*, les résultats sont moins significatifs. Cela semble dû au fait que cette fibre présente un caractère plus hybride que l'*Orlon* ou le *Crylor*.

Partie expérimentale

A. Préparation des colorants

Cette préparations se fait de façon connue, par coulée de la solution diazoïque dans la solution aqueuse de l' aminoindazole dissous à l'état de chlorhydrate en quantité stœchiométrique. La copulation est achevée par neutralisation progressive au moyen d'une solution d'acétate de sodium, puis, au besoin, d'ammoniaque. On passe enfin en milieu franchement alcalin par un excès d'ammoniaque pour libérer le colorant qui avait commencé à précipiter à l'état de chlorhydrate. On filtre, lave et sèche à l'étuve.

Pour les colorants les plus basiques ce traitement ammoniacal ne suffit pas à déplacer complètement le colorant libre de son sel. Après filtration on le reprend à l'eau chaude par un léger excès de soude caustique.

Tous ces colorants ont été recristallisés jusqu'à P. F. constant dans le benzène, le chlorobenzène, ou parfois, le cyclohexane lorsque leur solubilité est trop grande dans les carbures aromatiques.

B. Action du sulfate diméthylque sur les colorants du type I

Préparation du colorant N° 6 du tableau 1

On dissout 5,3 g du colorant N° 1 (*o*-anisidine → amino-6 indazole) dans 150 cm³ de chlorobenzène bouillant. Dans cette solution bien agitée on introduit en 15 minutes environ un mélange de 5 g de sulfate diméthylque et de 20 cm³ de chlorobenzène. On maintient à légère ébullition pendant une heure. Il se forme rapidement un précipité brun rouge foncé du sel du colorant méthylé en position 2. On filtre après refroidissement, lave au chlorobenzène et sèche à l'étuve. Poids recueilli : 7,3 g. En reprenant la solution aqueuse de ce produit par la soude on précipite le colorant à l'état de base libre. P.F. après recristallisation du chlorobenzène : 212–213°C, sans abaissement par mélange avec le colorant obtenu directement en copulant le diazo d'*o*-anisidine sur le méthyl-2 amino-6 indazole.

C. Action du sulfate diméthylque sur les colorants du type II et III

a) Réaction avec le colorant N° 3 du tableau 1

On opère comme ci-dessus sur 5,7 g du colorant N° 3 (*o*-chloraniline → méthyl-2 amino-6 indazole) dissous dans 100 cm³ de chlorobenzène. On obtient 7,2 g d'un précipité jaune brun qu'on redissout dans 100 cm³ d'eau. On ajoute de l'ammoniaque en léger excès qui précipite un peu de colorant de départ qui n'a pas réagi. On filtre au bout d'une heure et acidifie le filtrat par un fort excès d'acide chlorhydrique concentré. Le chlorhydrate du colorant de formule VIII cristallise sous forme de cristaux jaune d'or, P.F. brut : 258–259°C, recristallisé de l'éthanol, P.F. : 262–263°C (bloc MAQUENNE).

Analyse :

Calculé pour C₁₅H₁₅N₅Cl₂, ½ H₂O :

C 52,15 % H 4,68 % N 20,3 % Cl 20,6 %

Trouvé :

C 51,5 % H 4,9 % N 20,8 % Cl 20,7 %

b) Réaction avec le colorant N° 2 du tableau 1

En remplaçant le colorant N° 3 par son isomère 1-CH₃ (colorant N° 2) on obtient un composé quaternaire brut jaune d'or intégralement soluble en milieu ammoniacal. La solution rendue chlorhydrique précipite le même sel que dans l'opération précédente. P. F. : 262–263°C.

D. Préparation de l' amino-4 indazole et de ses dérivés 1 et 2 méthylés

a) Nitro-4 amino-7 indazole

55 g de nitro-4 acétylamino-7 indazole (préparé selon¹³) sont chauffés à l'ébullition dans 800 cm³ d'éthanol et 250 cm³ d'HCl concentré pendant une heure. On laisse refroidir, verse dans 1,500 cm³ d'eau et de glace, laisse reposer une heure, filtre, lave et sèche à température modérée. Poids sec : 42 g, P.F. : 320°C décomposition.

Pour l'analyse on recristallise de l'acide acétique : aiguilles rouges.

Analyse :

Calculé pour C₇H₆O₂N₄ : C 47,2 % H 3,37 % N 31,4 %
 Trouvé : C 47,4 % H 3,9 % N 30,9 %

b) Nitro-4 indazole

18 g de nitro-4 amino-7 indazole sont dissous dans 200 cm³ d'eau et 25 cm³ de soude 10 N à température ambiante. On ajoute 14 cm³ de solution de nitrite de sodium à 50 %, refroidit à 0°C et introduit sous liquide en l'espace d'une heure environ, cette solution dans un mélange brassé énergiquement de 100 cm³ HCl 10 N et 100 g de glace pilée. Température : -10 à +7°C. On brasse encore une demi-heure, filtre une crasse brune sur large bûchner et introduit goutte à goutte dans le filtrat maintenu entre 0 et 5°C, 75 cm³ PO₃H₃ 50 %. L'azote se dégage et le nitro-4 indazole commence à précipiter. Après 3 à 4 heures d'agitation, le diazo a disparu. On filtre et lave à neutralité. Le précipité qui contient une impureté est extrait à l'eau bouillante en plusieurs fois (en tout 1 l) en présence d'un peu de noir décolorant. Le nitro-4 indazole cristallise du filtrat par refroidissement. Poids sec environ 5 g, P.F. : 201-202°C (litt. : 202-203°C). Il reste environ 2,5 g de produit dans les eaux-mères de cristallisation.

c) Nitro-4 methyl-1 et -2 indazoles

On dissout 30 g de nitro-4 indazole dans 1 l d'eau et 30 g KOH. On chauffe à 50°C pour dissoudre, filtre une légère crasse et à 50°C introduit goutte à goutte 46 g de sulfate diméthylé. On brasse 1 heure à 50°C, laisse refroidir, filtre le précipité, lave et essore. Le précipité est repris par 450 cm³ d'HCl 5 N à 75°C. On laisse refroidir et filtre après 15 heures environ. On lave avec 100 cm³ d'HCl 5 N, puis à l'eau à neutralité.

Le filtrat et les solutions de lavage contenant principalement l'isomère 2-CH₃ sont mélangés et neutralisés par NH₄OH qui précipite le produit. Poids sec : 4,1 g. P.F. brut : 87-88°C, recristallisé de l'heptane : aiguilles jaune intense, P.F. : 100-101°C (litt. : 98-101-103°C)³.

Le précipité insoluble dans HCl 5 N contient l'isomère 1-CH₃ souillé d'une impureté brun foncé. On l'épuise plusieurs fois à l'eau bouillante d'où l'isomère -1 cristallise par refroidissement à l'état pur. Poids sec : 3,7 g, cristaux jaune pâle, P.F. : 139°C (litt. : 136, 138-139°C)³. Le très mauvais rendement obtenu confirme les données de la littérature. Le nitro-4 indazole et ses dérivés semblent peu stables en milieu alcalin chaud.

d) Préparation de l' amino-4 indazole et de ses dérivés 1-CH₃ et 2-CH₃

On a utilisé la méthode de BÉCHAMP : 1 partie de dérivé nitré est introduite peu à peu dans 1 partie de fer en poudre, 100 parties d'eau et quelques gouttes d'acide formique à l'ébullition. Après 2 à 3 heures d'ébullition on rend alcalin par du carbonate de sodium, filtre chaud et concentre le filtrat sous

vide jusqu'à cristallisation ; recristallisation de l'eau ou du benzène.

amino-4 indazole P.F. 150-151°C (litt. P.F. : 150°C)¹²
 méthyl-1 amino-4 indazole P.F. 120°C,

Trouvé : C 65,8 % H 6,7 % N 28,4 %

méthyl-2 amino-4 indazole P.F. 108°C,

Trouvé : C 65,6 % H 6,4 % N 28,9 %

Calculé pour C₈H₉N₃ : C 65,3 % H 6,12 % N 28,6 %

E. Préparation de l' amino-4 méthyl-6 indazole et de ses dérivés méthyl-1 et -2

a) Nitro-4 diméthyl-1,6 et 2,6 indazoles

Pour éviter les traitements en milieu alcalin chaud on dissout 5,4 g de nitro-4 méthyl-6 indazole dans 50 cm³ de méthanol froid et 5 cm³ de NaOH 10 N. La solution est diluée avec un mélange de 200 cm³ d'eau et 5 cm³ NaOH 10 N. On ajoute goutte à goutte à la solution obtenue bien agitée à 20-25°C, 5 g de SO₃(CH₃)₂ en même temps que 4 cm³ de NaOH 10 N. On laisse brasser 4 heures, filtre, lave à l'eau, essore et reprend le précipité par 72 cm³ d'HCl 5 N bouillant, refroidit, filtre et lave avec 10 cm³ d'HCl 5 N, puis à l'eau. Le filtrat neutralisé par NH₄OH abandonne 2,15 g de dérivé 2-CH₃ brut, P.F. : 140-141°C (recristallisé du cyclohexane, fines aiguilles jaune vif, P.F. : 148°C).

Le précipité insoluble dans HCl 5 N est repris dans 100 cm³ d'éthanol bouillant et le filtrat concentré à petit volume. Par refroidissement on isole 1,35 g de dérivé 1-CH₃. P.F. brut : 173-174°C (recristallisé du cyclohexane : cristaux jaune pâle, P.F. : 179°C).

Analyse :

Calculé pour C₉H₉O₂N₂ : C 56,5 % H 4,71 % N 22,0 %
 Trouvé pour isomère 1-CH₃ : C 56,9 % H 5,01 % N 21,9 %
 Trouvé pour isomère 2-CH₃ : C 56,2 % H 4,78 % N 21,8 %

b) Amino-4 méthyl-6 indazole et dérivés méthyl-1 et méthyl-2

D'après la méthode de BÉCHAMP, comme ci-dessus :

amino-4 méthyl-6 indazole P.F. : 130°C (litt. : 128°C)¹²

amino-4 diméthyl-1,6 indazole P.F. : 96°C

Trouvé : C 67,8 % H 6,74 % N 25,9 %

amino-4 diméthyl-2,6 indazole P.F. : 198°C

Trouvé : C 67,0 % H 6,88 % N 25,7 %

Calculé pour C₉H₁₁N₃ : C 67,1 % H 6,83 % N 26,1 %

F. Identification des dérivés 1- et 2-méthylés du nitro-7 indazole

a) Préparation du dinitro-5,7 indazole

1. à partir du nitro-7 indazole. On dissout 64 g de nitro-7 indazole dans 600 cm³ d'acide sulfurique monohydrate, introduit en une demi-heure dans la solution brassée, entre 5 et 10°C, 100 g d'acide sulfonitrique à 33 % NO₂H, laisse monter la température à 20-25°C, brasse pendant 5 heures et coule sur glace, filtre, lave à fond et sèche. Poids sec : 65 g. P.F. : 200-202°C, recristallisé de l'alcool butylique, P.F. : 223-223,5°C (bloc MAQUENNE) (litt. : 215°C)¹⁴.

2. à partir du nitro-5 indazole. Comme 1 sur les quantités suivantes : 30 g de nitro-5 indazole, 200 cm³ SO₄H₂ monohydrate, 100 g d'acide sulfonitrique à 33 % NO₂H, 5 heures à 20-25°C, puis 1 heure 30 à 50-60°C. Obtenue : 31 g. P.F. brut : 217-218°C, recristallisé de l'alcool butylique, P.F. : 223-223,5°C.

¹³ P. PETITCOLAS et R. SUREAU, *Bull. Soc. Chim. France* 1950, 466-78.

¹⁴ TH. ZINCKE, *Liebigs Ann. Chem.* 339 (1905) 224.

Tableau 3: Colorants dérivés d' amino-4 indazole

N°	Ar	CH ₃	P. F. °C	N%		Maximum d'absorption $\lambda_{m\mu}$		pK _a	$\Delta \pm$	Nuances et solidités lumière			
				Calculé	Trouvé	non salifiés	salifiés			Orlon		Courtelle	
16	<i>o</i> -Cl C ₆ H ₄	—	210–211	25,8	25,9	430	465	4,35	0,05	orangé	4	jaune d'or	2
17	ditto	1	269–270	24,5	23,8	<i>a</i>	484	3,4	0,1	rouge-orangé	5–6	jaune orangé pâle	1
18	ditto	2	222–223	24,5	25,0	440	466	3,8 à 4,3 ? ^b	? ^b	orangé	4–5	orangé	3
19	<i>o</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄	—	158–159	26,2	25,5	455	485	5,15	0,05	rouge	4–5	écarlate	2–3
20	ditto	1	174–175	24,9	25,2	420–478	508	4,60	0,05	rubis	5–6	rose terne	1
21	ditto	2	156–158 ^c	24,9		466	430–482	5,38	0,1	rouge	4–5	rouge	3–4
22	<i>p</i> -Cl C ₆ H ₄	—	223–224	25,8	26,2					orange	4	jaune d'or	3
23	ditto	1	224–225	24,5	24,6					écarlate	4–5	orangé pâle	2
24	ditto	2	250–251	24,5	24,4					orangé rougeâtre	3–4	orangé	5
25	<i>p</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄	—	182–183	26,2	25,7					rouge bleuté	4	jaune orangé	3
26	ditto	1	202–203	24,9	24,5					violet rouge	3–4	chamois	2
27	ditto	2	208–209	24,9	25,1					bordeaux	3	rouge vif	5
28	<i>o</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄	6	207–208	24,9	25,1	468 ^d	468 ^d	5,4	0,2 ^d	écarlate	4–5	écarlate	5
29	ditto	1–6	188–190	23,7	23,2	430	505	0,8	0,05	rose	1	jaune orangé	2
30	ditto	2–6	230–232	23,7	23,3	<i>e</i>	<i>e</i>	<i>e</i>		écarlate	4–5	écarlate	4–5

a La solution aqueuse précipite en cours de mesure – λ_{max} indéterminé – pK_a déterminé par calcul à partir de la fraction de courbe utilisable.

b Chiffre très douteux, spectre paraissant perturbé par un phénomène secondaire non encore précisé (traces d'isomère 1-CH₃?).

c Difficultés à la recristallisation.

d Courbes très voisines – mêmes λ_{max} ne différant que par leur intensité d'où pK_a moins précis.

e Non reproductibilité du spectre établi sur une même solution de colorant.

Tableau 4: Colorants dérivés d' amino-5 indazole

N°	Ar	CH ₃	P. F. °C	N%		Maximum d'absorption $\lambda_{m\mu}$		pK _a	$\Delta \pm$	Nuances et solidités lumière			
				Calculé	Trouvé	non salifiés	salifiés			Orlon		Courtelle	
31	<i>o</i> -Cl C ₆ H ₄	—	189–190	25,8	25,8	450	390–500	+ 1,47 ^a	0,05	orange	2	orange	2
32	ditto	1	172–173	24,5	25,0	490	395–520	+ 2,34	0,05	rose terne	1	rose	1
33	ditto	2	153–154	24,5	24,0	480	420–505	+ 2,40	0,10	orangé rouge	3	saumon clair	1
34	<i>o</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄	—	212–213	26,2	25,6	480	405–530	+ 3,15	0,05	bordeaux	2	rose	2
35	ditto	1	179–180	24,9	25,0	480	405–550	+ 2,67	0,05	violet pâle	1	saumon	1
36	ditto	2	190–191	24,9	24,9	480	430–530	+ 3,43	0,05	bordeaux	2–3	rose	2
37	<i>p</i> -Cl C ₆ H ₄	—	196–197	25,8	25,4					écarlate	2	orangé	3
38	ditto	1	163–164	24,5	24,1					rose terne	1	saumon clair	1
39	ditto	2	214–215	24,5	24,4					rose	1–2	saumon	2
40	<i>p</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄	—	172–173	26,2	26,2					brun	3–4	orangé	3
41	ditto	1	138	24,9	25,1					kaki	2	affinité nulle	—
42	ditto	2	213–214	24,9	25,0					brun violacé	3	orangé	3

a Le pK_a semble anormalement bas.

3. à partir de dinitro-3,5 amino-2 toluène. Mode opératoire calqué sur celui du nitro-5 indazole¹⁵ par action d'une solution concentrée de nitrite de sodium sur une solution acétique de la base – recristallisé de l'alcool butylique, P.F.: 223–223,5°C – pas d'abaissement par mélange avec les précédents.

b) Préparation du méthyl-2 dinitro-5,7 indazole

1. à partir du méthyl-2 nitro-5 indazole. On a nitré comme ci-dessus dans les conditions suivantes: 3 g de méthyl-2 nitro-5 indazole (P.F.: 161°C), 30 cm³ SO₄H₂ monohydrate, 10 d'acide sulfonitrique à 33% NO₃H, 5 heures à 20°C, puis 1 heure à

60–65°C. Poids obtenu: 3,15 g, cristaux jaune d'or, P.F.: 267–268°C, sans changement après recristallisation de l'alcool butylique.

Analyse:

Calculé pour C₈H₆O₄N₄: C 43,3% H 2,71% N 25,2%
 Trouvé: C 43,9% H 3,6% N 25,7%

2. à partir du méthyl-2 nitro-7 indazole supposé. Même opération que sur l'isomère nitro-5, à partir de 3 g méthyl-2 nitro-7 indazole supposé, P.F.: 147–148°C (litt. P.F.: 143°C)¹². On a obtenu: 3,6 g. P.F. brut: 263–264°C, recristallisé, P.F.: 267–268°C sans changement par mélange avec le précédent. Le produit de départ est donc bien l'isomère 2-méthylé.

¹⁶ H. D. PORTER, W. D. PETERSON, N. L. DRAKE et A. F. FREEMAN, *Organic Syntheses*, Vol. 20, p. 73, 74.

Tableau 5: Colorants dérivés d' amino-7 indazole

N°	Ar	CH ₃	P. F. °C	N%		Maximum d'absorption λμ		pK _a	Δ ±	Nuances et solidités lumière			
				Calculé	Trouvé	non salifiés	salifiés			Orlon		Courtelle	
43	<i>o</i> -Cl C ₆ H ₄	—	218–219	25,8	25,5	445	480	+2,63	0,1	rouille	4	jaune	1–2
44	dito	1	190–191	24,5	23,9	440	500	+1,37	0,1	rouille	3	jaune	1–2
45	dito	2	155–156	24,5	24,5	462	480	+2,8	0,1	rouille	4	jaune	1–2
46	<i>o</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄	—	232–233	26,2	26,4	450	510	+3,4	0,05	bordeaux	4	jaune orangé terne	1
47	dito	1	175–176	24,9	24,2	430	525	+2,37	0,05	brun bordeaux	3	jaune orangé	2
48	dito	2	144–145	24,9	24,4	420–464	505	+3,76	0,03	bordeaux	4	jaune bistre	1
49	<i>p</i> -Cl C ₆ H ₄	—	274–275	25,8	25,7					rouge brunâtre	3–4	jaune orangé	3–4
50	dito	1	243–244	24,5	24,3					rose violacé	3–4	jaune pâle	1
51	dito	2	152–153	24,5	24,1					rouge brunâtre	4	jaune ocre	2–3
52	<i>p</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄	—	197–198	26,2	25,5					violet	4	jaune	1
53	dito	1	200–201	24,9	24,4					violet bleu	5	jaune	1
54	dito	2	167–168	24,9	25,2					violet	3–4	jaune d'or	1

c) Action de la pipéridine sur les bromo-3 méthyl-1 et -2 nitro-7 indazoles

1. Préparation du méthyl-1 bromo-3 nitro-7 indazole. On dissout 1,8 g de méthyl-1 nitro-7 indazole dans 20 cm³ d'acide acétique à 50°C et 1 cm³ d'HCl 10 N. On introduit à cette température 50 cm³ d'eau de brome, laisse brasser 2 heures ½ à 50°C, laisse refroidir, filtre le précipité jaune foncé, lave abondamment et sèche. Poids: 2,4 g. P.F. brut: 154–155°C, recristallisé de l'alcool butylique: 1,75 g, P.F.: 163–164°C.

Analyse:

Calculé pour C₈H₆O₂N₃Br: N 16,4%

Trouvé: N 16,5%.

2. Préparation du méthyl-2 bromo-3 nitro-7 indazole. On dissout 1,8 g de méthyl-2 nitro-7 indazole dans 50 cm³ d'eau bouillante et 1 cm³ HCl 10 N. On laisse refroidir et ajoute dans la suspension cristalline obtenue, en une demi-heure, 55 cm³ d'eau de brome. La réaction est rapide. On suit la disparition du brome au papier iodoamidonné. On agite pendant 1 heure, filtre, lave abondamment et sèche. Poids: 2,45 g. P.F. brut: 195–196°C sans changement après recristallisation dans l'alcool butylique.

Analyse:

Calculé pour C₈H₆O₂N₃Br:

C 37,5% H 2,32% N 16,4% Br 31,3%

Trouvé:

C 37,6% H 2,8% N 16,7% Br 31,6%

3. Action de la pipéridine sur ces deux dérivés bromés. On chauffe 3 heures chacun de ces isomères dans 10 fois son poids de pipéridine à 90–95°C. On dose Br libéré. Pour l'isomère CH₃-2 on a trouvé 5,4% de brome libéré (pour le méthyl-2 bromo-3 nitro-7 indazole les auteurs indiquent 45%)³. En opérant 5 heures à 95°C et en doublant la quantité de pipéridine on a trouvé 17% de brome libéré. Résultat totalement négatif pour l'isomère CH₃-1.

L'auteur tient à remercier ici MM. G. MINGASSON et G. KREMER pour leurs avis éclairés, R. GOUPIL et B. WISNIEWSKI pour l'exécution des microanalyses, P. MOUGEOT et R. MERLIER pour la mesure des pK_a des colorants, Mme LE PITE, MM V. DUPRÉ et ROSSIENSKI pour leur participation au travail expérimental.

Zur Darstellung der Leukoschwefelsäureester von Küpenfarbstoffen

Von H. SCHENKEL

Durand & Huguenin AG, Basel

Im folgenden wird über ein spezielles Problem aus dem Gebiet der Indigosole berichtet, einem Sondergebiet der Farbstoffchemie, das seit seinen Anfängen vor nun bald vierzig Jahren mit der Firma Durand & Huguenin verbunden war und es bis heute geblieben ist.

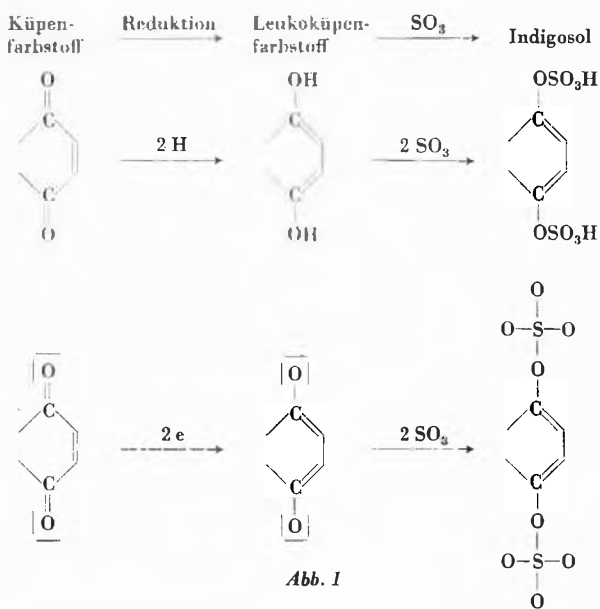
Bei den Indigosolen¹ handelt es sich um Leukoschwefelsäureester von Küpenfarbstoffen, also um Reaktionsprodukte einer bekannten Farbstoffklasse. Meine Aus-

führungen befassen sich nicht mit dem Problem des Farbstoffes als solchem, sondern mit dessen Umwandlung in ein für eine bestimmte Applikation geeignetes Derivat. Es ist somit nicht die Farbstoffsynthese, sondern das reaktive Verhalten des Farbstoffes, das uns hier beschäftigen wird.

In Abb. 1 ist schematisch die Reaktionsfolge dargestellt, nach der der Küpenfarbstoff durch Reduktion und anschließende Veresterung mit SO₃ in das Indigosol übergeführt wird.

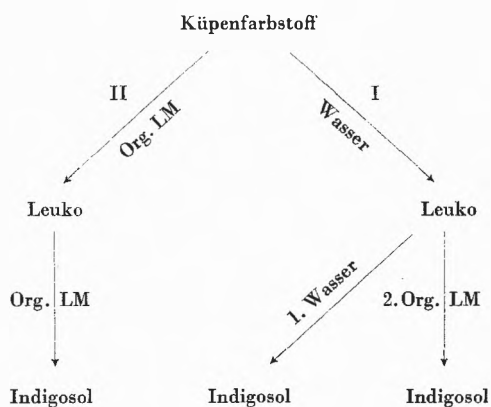
¹ Handelsname der Firma Durand & Huguenin.

Das Chinon wird durch zwei Wasserstoffatome zum Hydrochinon reduziert und dieses durch zwei SO_3 in den sauren Dischwefelsäureester, oder ein Salz desselben, übergeführt. Die beiden Ketogruppen brauchen nicht – wie hier skizziert – in 1,4-Stellung zu stehen, sondern haben lediglich die für Chinon-Hydrochinon-Systeme bekannte Konjugation aufzuweisen.



Das untere, elektrochemische Schema soll andeuten, wie das Elektronensystem des Chinons durch Aufnahme von zwei Elektronen in das Hydrochinonsystem übergeht.

Bei Abb. 1 handelt es sich um eine grob schematische Darstellung. Jede Stufe der Reaktionsfolge (Reduktion und Veresterung) wird im allgemeinen in zwei Einzelschritten durchlaufen, was bei der Reduktion in der eventuellen Ausbildung einer Semichinonstufe seinen Ausdruck findet. Bei dem hier zu besprechenden Problem werden wir sehen, daß für gewisse Schwierigkeiten des Verfahrens der Doppelschritt der Veresterung verantwortlich ist.



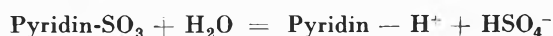
Die Verhältnisse werden noch komplizierter bei Küpenfarbstoffen, die nicht nur eines, sondern zwei und mehr Chinonsysteme im gleichen Molekül enthalten.

Schon in den ersten Indigosol-Patenten lassen sich zwei Varianten erkennen. Beim ersten Typ wird die Reduktion in bekannter Weise in wäßrigem Milieu durchgeführt. Die anschließende Veresterung wird dann in einem organischen Lösungsmittel (nach Trocknung der Leukoverbindung), wie bei dem ursprünglichen durch Durand & Huguenin ausgeführten Verfahren, oder in Wasser durchgeführt. Beim zweiten Typ wird für beide Reaktionen ein organisches Lösungsmittel, meist eine Pyridinbase, als Reaktionsmedium gewählt.

Die grundlegenden Verfahren beider Art sind nicht genereller Anwendung fähig, und wir wollen uns im folgenden mit den Arbeiten befassen, welche die Veresterung von nach diesen beiden Grundverfahren nicht veresterbaren Küpenfarbstoffen zum Gegenstand haben. Es sind dies

1. Untersuchungen der *American Cyanamid* an wäßrigen Systemen².
2. Methoden der *I. C. I.* und der *Farbwerke Hoechst*, welche mit weniger basischen Lösungsmitteln als Pyridin arbeiten.
3. Arbeiten der *Durand & Huguenin* unter Verwendung von Pyridin, aber Zusatz von stärkeren Basen als Reaktionsmedium.

Bei ihren Untersuchungen ging die *American Cyanamid* von der zweiten Variante des ersten Typs aus, wonach die wäßrige Küpe durch Zusatz von Pyridin- SO_3 verestert wird. Störend wirkt hier die allzu rasch verlaufende Hydrolyse des Pyridin- SO_3 -Additionsproduktes, weshalb mit einem großen Überschuß desselben gearbeitet werden muß.



Durch Verwendung von SO_3 -Additionsprodukten starker Basen mit einer Dissoziationskonstanten größer als 10^{-7} , wie Trimethylamin, Triäthylamin oder Äthylmorpholin, konnte diese störende Konkurrenzreaktion mit dem Wasser weitgehend vermieden werden. Küpenfarbstoffe vom indigoiden Typ lassen sich so in befriedigender Weise verestern. Bei den anthrachinoiden Küpenfarbstoffen wurden jedoch nicht die gewünschten Produkte erhalten. Es werden Monoschwefelsäureester erhalten. Die genaue Untersuchung bei Anthrachinon selbst ergab, daß es sich um den Schwefelsäureester des Anthranols, der nächstfolgenden Reduktionsstufe, handelt. Es zeigte sich ferner, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen weder die Hydrochinone noch die Dischwefelsäureester weiterreduziert werden. Die Dischwefelsäureester der Hydrochinone und die Monoschwefelsäureester der Anthranole werden im allgemeinen nebeneinander gebildet, wobei das Verhältnis vom

² *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 3094.

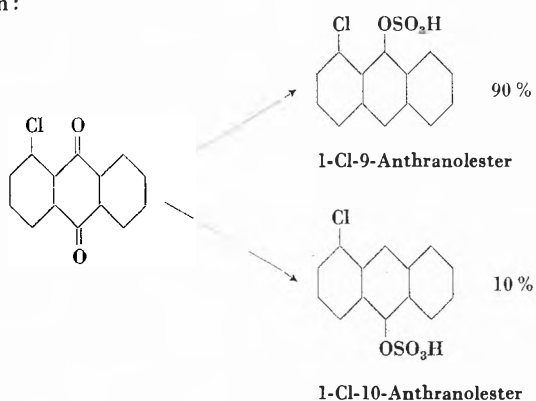
pH der Lösung und vom speziellen Aufbau des Chinons abhängig ist (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1

Anthrachinon	% Chinon zurück	% Anthranolester	% Anthrahydrochinonester
NaOH	46,0	35,0	Spur
Na ₂ CO ₃ /Pyridin	11,1	—	88,0
Versuche bei niedrigem pH:			
Anthrachinon	11,1	—	88,0
2-Toluyll-	17,7	—	79,0
1-Cl-	23,0	22,2	45,0
1-Phenoxy-	22,0	20,0	23,0
1-Anilino-	28,0	33,3	20,0
1-CH ₃ CONH-	34,6	26,3	10,0
1-C ₆ H ₅ CONH-	41,2	33,3	5,0
1,2-Phthaloylcarbazol	1,5	—	80,0
1,2-Benz-	Spur	—	88,0

Je stärker basisch die Lösung, um so mehr Anthranol wird gebildet. β-Substituenten haben wenig Einfluß, während Substituenten in α-Stellung des Anthrachinons die Bildung des Hydrochinonesters erschweren.

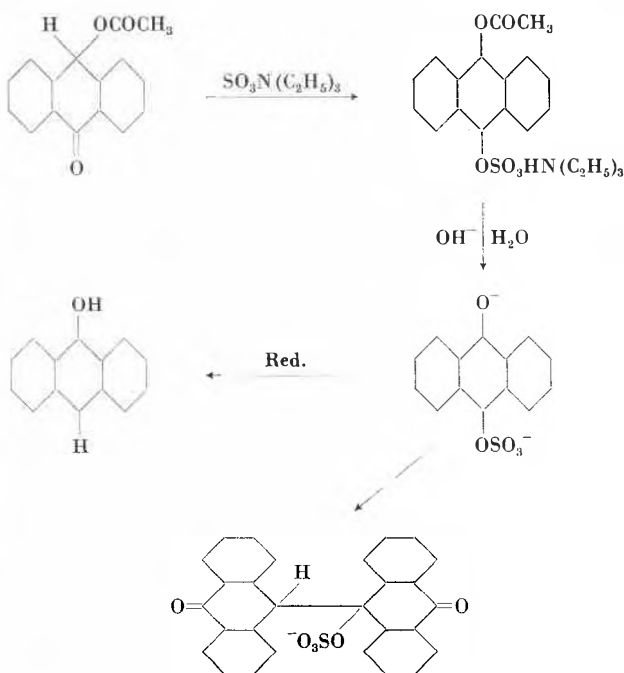
Die Strukturaufklärung des Anthranolesters von 1-Chloranthrachinon ergab das Vorliegen von zwei Isomeren:



Alle diese Tatsachen sprechen dafür, daß es der Monoschwefelsäureester des Hydrochinons ist, welcher für die Instabilität verantwortlich zu machen ist, und zwar, wie aus der pH-Abhängigkeit hervorgeht, in seiner Form als Dianion.

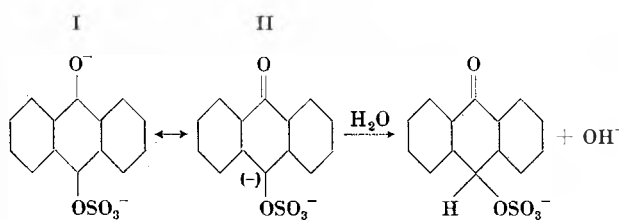
Die Versuche mit den substituierten Anthrachinonen weisen darauf hin, daß die zuerst veresterte OH-Gruppe reduktiv abgespalten wird. Denn aus sterischen Gründen ist anzunehmen, daß die Veresterung an der unbehinderten OH-Gruppe zuerst einsetzt und daß durch reduktive Abspaltung eben dieser Gruppe die 1,9-Anthranolderivate entstehen.

Versuche zur direkten Darstellung des Monoschwefelsäureesters von Anthrahydrochinon führten zu einem entsprechenden Ergebnis. Das bekannte Acetyloxanthron geht mit SO₃-abgebenden Verbindungen in den Monoschwefelsäureester des Acetylanthrahydrochinons über.



Beim Versuch, die Acetylgruppe alkalisch abzuspalten, wobei man zum gesuchten Dianion gelangen sollte, wird die schon bei den Veresterungsversuchen beobachtete Instabilität gefunden. In Gegenwart von Anthrahydrochinon wird wie dort Anthranol gebildet. In Abwesenheit eines Reduktionsmittels entsteht unter Abspaltung einer Estergruppe das 10-Hydroxybianthronsulfat.

Diese beiden Reaktionstypen sind nach den Untersuchungen von K. H. MEYER typisch für Oxanthron und nicht für Anthrahydrochinonderivate (z. B. leichte Reduktion des Oxanthrons gegenüber dem Hydrochinon und leichte Bildung des Brombianthrons aus dem Bromanthron). Es scheint deshalb angebracht, das Dianion als Oxanthronderivat (II) zu formulieren.

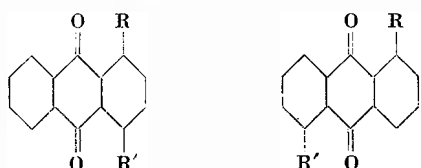


Mit dieser Formulierung ist allerdings nicht erklärt, warum das Dianion des Anthrahydrochinons selbst oder das Monoanion seines Monomethyläthers diese leichte Reduzierbarkeit nicht besitzen. Diese muß in der speziellen Struktur der SO₄⁻-Gruppe ihren Grund haben.

Gehen wir nun zu den Verfahren vom Typus II (vgl. Abb. 2) über, bei denen sowohl Reduktion wie Veresterung in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt werden. Von den vielen vorgeschlagenen Reduktionsmöglichkeiten haben sich die Reduktion durch ein Metall (speziell Fe, Cu, Messing, Zink) in Gegenwart eines sauer reagierenden Stoffes (HCl, CH_3COOH usw.) und die Veresterung durch SO_3 oder ein SO_3 -Basenadditionsprodukt durchgesetzt. Oft kann für beide Reaktionen dasselbe Lösungsmittel verwendet werden. In den günstigsten Fällen kann dies in der gleichen Operation geschehen. In der einfachsten Ausführungsform geht man folgendermaßen vor: Chlorsulfonsäure, als Säure und SO_3 -Lieferant, wird in eine Pyridin-Base (Pyridin, α -Picolin usw.) eingetragen. Das Reaktionsprodukt verhält sich wie eine Lösung von Pyridin-HCl und Pyridin- SO_3 in Pyridin ($\text{HClSO}_3 + 2\text{Py} = \text{PyHCl} + \text{PySO}_3$). Bei Zugabe von Küpenfarbstoff und Metall setzt die Bildung des Indigosols ein. Zunächst wird durch Pyridin-HCl und Metall der Küpenfarbstoff zur Leukostufe reduziert und anschließend durch das vorhandene Pyridin- SO_3 die OH-Gruppen verestert. Daß beide Reaktionen unabhängig nacheinander ablaufen, läßt sich dadurch demonstrieren, daß man durch Erniedrigung der Temperatur Reduktion ohne nennenswerte Veresterung erzielen und dann nachträglich durch Erhöhung der Temperatur die Veresterung zu Ende führen kann.

Vergleichen wir dieses Verfahren mit der Arbeitsweise in wäßriger Lösung (vgl. Tabelle 1), so finden wir, daß der Anwendungsbereich weiter ist.

Sämtliche dort angeführten Anthrachinonderivate – auch 1-Benzoylamino-anthrachinon – werden ohne wesentliche Nebenprodukte in Leukoschwefelsäureester übergeführt. Erst 1,4- und 1,5-Disubstitutionsprodukte verhalten sich anomal.



R = NHCOCH_3 , NHCOC_6H_5 , NHCOO-alkyl
(eventuell substituiert)

R' = Cl, Br, OCH_3 oder R

Wir haben festgestellt, daß auch hier die entsprechenden Anthranolester gebildet werden. Erinnern wir uns an den ungünstigen Einfluß der Ionisierung der noch nicht veresterten OH-Gruppe auf das Veresterungsergebnis, so darf man wohl die günstigere Wirkung der Pyridin-Base gegenüber der wäßrig alkalischen Lösung dem geringeren Ionisierungsvermögen des Pyridins zuschreiben.

Zur Darstellung der Ester der letztgenannten beiden Farbstofftypen sind im wesentlichen zwei Verfahren mit Erfolg ausgearbeitet worden. Im ersten Verfahren, das zur Hauptsache von der I. C. I. stammt, wird in einem viel schwächer basischen Medium als Pyridin gearbeitet.

Als Reaktionsmedium dienen speziell Amide sekundärer Amine, vorzugsweise Dimethylformamid. Im zweiten, von Durand & Huguenin stammenden Verfahren wird dem üblichen Veresterungsgemisch eine starke Base spezieller Struktur zugesetzt. Ich habe absichtlich die beiden Verfahren unmittelbar hintereinandergestellt, um deren Gegensätzlichkeit zum Ausdruck zu bringen. Im folgenden wird der Versuch unternommen, das reaktive Verhalten in beiden Fällen zu deuten.

Der Erfolg der ersten Methode scheint mir auf einem dem pH-Einfluß im wässrigen System analogen Effekt zu beruhen. Die Reduktion in diesem relativ stark sauren Milieu durch das Metall erfolgt äußerst rasch.

Tabelle 2: Reduktion mit Fe/HCl

Reaktionsmedium	Zeit (sec) für 1/5 Reduktion
Dimethylformamid	15
Methyläthylketon	20
Dioxan	30
α -Picolin	240
Dimethylanilin	720
Diäthylcyclohexylamin	∞

In Tabelle 2 sind vergleichbare Zeiten für die Reduktion eines Küpenfarbstoffes mit Fe-Pulver und HCl in verschiedenen Lösungsmitteln aufgeführt. Wird dazu in Dimethylformamid 15 sec benötigt, so sind die entsprechenden Zeiten z. B. in α -Picolin 240 sec. Somit kann man wohl bei der Veresterung in Dimethylformamid mit einem großen Überschuß an Leukoverbindung rechnen, so daß auch hierin die Verhältnisse den Versuchen in wässriger Lösung weitgehend entsprechen. Der zunächst gebildete Monoester befindet sich in einem äußerst sauren Milieu, so daß ein der Salzbildung der verbleibenden OH-Gruppe in Wasser analoger Effekt weitgehend zurückgedrängt wird. Dadurch ist die für die leichte Überreduktion verantwortliche oxanthronähnliche Struktur nur in geringem Teil vorhanden und die weitere Veresterung zum gewünschten Dischwefelsäureester des Hydrochinons bevorzugt.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei der zweiten Methode. Läßt man z. B. 1,4-Dibenzoylamino-anthrachinon nach dem Standard-Verfahren in Pyridinbase mit Eisen und Chlorsulfonsäure reagieren, so erhält man als einziges Produkt den Anthranolschwefelsäureester. Führt man solche Versuche unter Zusatz steigender Mengen eines tertiären aliphatischen Amins – also einer stärkeren Base – durch, so wird die Reduktion in entsprechender Weise verlangsamt. Schon bei Zusatz von 1 Mol Base pro Mol HClSO_3 tritt oft ohne vorherige Aktivierung des Eisens keine Reduktion mehr ein. Mit zwei Mol Base pro Mol HClSO_3 konnte in keinem Falle mehr Reduktion festgestellt werden. Dies ist ohne weiteres verständlich,

da das Chlorhydrat einer tertiären aliphatischen Base, wie wir sahen, zu wenig sauer ist, um bei den gewählten Reaktionsbedingungen mit dem Eisen reduzierend zu wirken. Beim zweiten Schritt der Reaktionsfolge tritt aber bei Vorliegen einer Leukoverbindung auch mit einem SO₃-Additionsprodukt einer starken Base Veresterung ein. Unsere systematische Untersuchung des Einflusses verschiedener starker Basen auf diesen zweiten Schritt der Reaktion, und zwar bei einem Verhältnis Base : HClSO₃ = 1 : 1, ergab folgendes: Bei Verwendung der üblichen Basen aliphatischen Charakters, wie Trimethylamin, Triäthylamin oder N-Äthylmorpholin, wird, wie in der Pyridinbase allein, der Anthranolester gebildet. Werden jedoch Basen zugefügt, bei denen der Stickstoff an ein sekundäres Kohlenstoffatom gebunden ist, so werden überraschenderweise die gewünschten Hydrochinondischwefelsäureester gebildet.

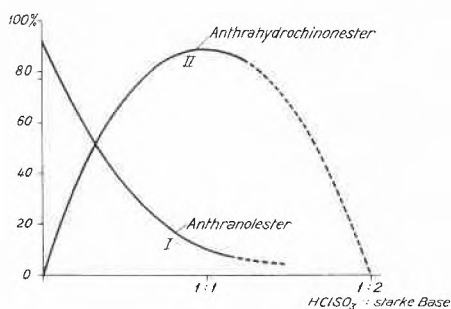
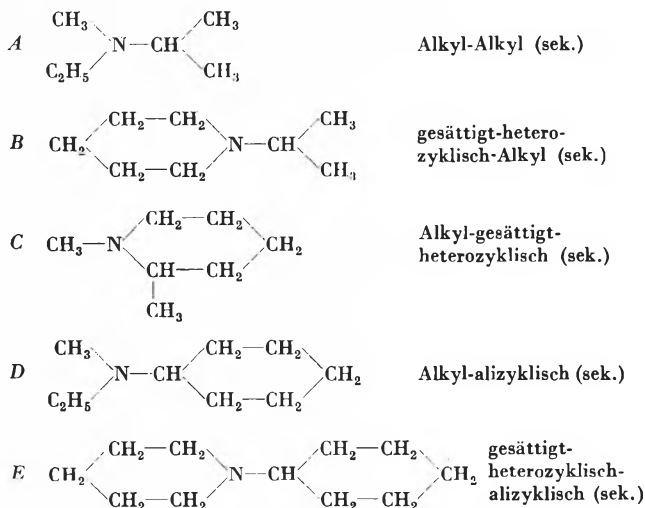
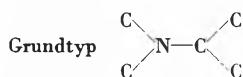


Abb. 3

Abb. 3 zeigt, wie sich das Verhältnis von Anthranolester zu Anthrahydrochinonester bei steigender Zugabe einer dieser Basen ändert. Auf der Abszisse ist das Verhältnis von starker Base zu Chlorsulfonsäure aufgetragen. Ohne starke Base wird nur Anthranolester gebildet. Mit steigendem Zusatz sinkt der Anteil an Anthranolester, dafür steigt der Anteil an Anthrahydrochinonester. Beim Verhältnis 1:1 erreicht dieser Anteil ein Maximum. Bei Zugabe von noch mehr Base verläuft die Reduktion immer langsamer, wobei die Ausbeute bei gegebener Reaktionsdauer wegen unvollständiger Umsetzung wieder absinkt.

Wir haben folgende Basentypen untersucht:



Sämtliche Basen dieser Art sind im gewünschten Sinne wirksam, mit Ausnahme derjenigen unter A und D, bei denen am Stickstoff zwei CH₃-Gruppen sitzen (z. B. Dimethylcyclohexylamin). Alle diese Tatsachen weisen darauf hin, daß es sich hier um einen vorwiegend sterischen Effekt handelt.

Durch die starke räumliche Abschirmung des Stickstoffs wird folgendes bewirkt: Gegenüber dem kleinen Proton ändert sich die Basizität im Vergleich mit beispielsweise N(C₂H₅)₃ nicht wesentlich. Der die Reduktion abschwächende Einfluß ist annähernd derselbe geblieben. Gegenüber dem räumlich ausgedehnten SO₃ hingegen wird die Basizität des Stickstoffs bedeutend abgeschwächt, das SO₃ ist weniger fest gebunden und somit reaktiver. In der Reaktion



wird das Basen-SO₃-Additionsprodukt leichter reagieren, während die Neutralisation der entstehenden Protonsäure ebenso vollständig wie sonst ist, so daß die Reaktion erleichtert wird. Wir nehmen deshalb an, daß es diese Effekte sind – *Abschwächung des Reduktionsvermögens und Beschleunigung der Veresterung* –, welche die unerwünschten Reaktionen der Monoesterstufe (Disproportionierung zu Anthranol und Anthrachinon oder Weiterreduktion durch das im Reaktionsgemisch vorhandene Metall) weitgehend zurückdrängen.

Synthetische Carotinoide zur Färbung von Lebensmitteln

Von O. ISLER, R. RÜEGG und P. SCHUDEL

Chemische Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Zusammenfassung

Das Ziel unserer Forschung ist die Entwicklung von Synthesen zur Herstellung von Carotinoiden, welche für die Lebensmittelfärbung verwendet werden können. Synthetisches β -Carotin «Roche» wird schon seit 1954 auf kommerzieller Basis hergestellt, und das β -Apo-8'-carotinal (C_{30}) wird in nächster Zukunft dieses Stadium erreichen. Beide Substanzen kommen in unserer täglichen Nahrung vor und sind als sehr wirksame Provitamin-A-Verbindungen bekannt. Weitere Carotinoide, sind Lycopin (Tomaten), Torularhodin (rote Hefe) und Canthaxanthin (roter Eierschwamm). Die industriellen Synthesen basieren auf Citral und führen über β -Ionon und β -C₁₄-Aldehyd zu Vitamin A, zu β -Carotin und Canthaxanthin oder zu den β -Apo-carotinalen und Torularhodin (Fig. 17).

Die industrielle Synthese wird mit derjenigen der Biogenese von Carotinoiden verglichen. Es steht fest, daß diese Farbstoffe unschädlich sind. Analytische Methoden und einige Anwendungsmöglichkeiten von Carotinoiden für die Lebensmittelfärbung werden beschrieben.

Résumé

Caroténoïdes de synthèse pour la coloration des denrées alimentaires

Nous cherchons à mettre au point des synthèses industrielles pour la fabrication de caroténoïdes pouvant être utilisés dans la coloration des denrées alimentaires. Le β -carotène «Roche» de synthèse est fabriqué depuis 1954 en quantités commerciales; il en sera bientôt de même pour le β -apo-8'-caroténal (C_{30}). Ces deux substances se trouvent à l'état naturel dans diverses denrées alimentaires d'emploi courant et comptent parmi les pro-vitamines A les plus actives. Nous étudions également la production d'autres caroténoïdes: le lycopène (tomates), la torularhodine (levure rouge) et la canthaxanthine (châtaignes). Les synthèses industrielles partent du citral et, en passant par le β -ionone et l'aldéhyde β -C₁₄, conduisent à la vitamine A, au β -carotène et à la canthaxanthine ou au β -apo-caroténal et à ses dérivés ainsi qu'à la torularhodine (fig. 17).

Les synthèses industrielles sont comparées à la biogénèse des caroténoïdes. Il est certain que ces colorants sont inoffensifs. Description des méthodes analytiques et de quelques domaines d'emploi des caroténoïdes pour la coloration des denrées alimentaires.

Summary

Synthetic Carotenoids for the Colouration of Foodstuffs

Our research work is aimed at the development of syntheses of carotenoids destined for food colouring. Synthetic β -carotene «Roche» has been in commercial use since 1954 and β -apo-8'-carotinal (C_{30}) will reach this stage in the near future. Both substances occur in our daily food and are two of the most effective provitamin A compounds. Further carotenoids being tested as food colouring agents include lycopene (pigment of tomatoes), torularhodin (red yeast) and canthaxanthin (edible mushroom).

The methods of industrial synthesis are based on citral and lead via β -ionone and β -C₁₄-aldehyde to vitamin A, to β -carotene and canthaxanthin or to the β -apo-carotenals and torularhodin (fig. 17).

The industrial synthesis is compared with the biogenesis of the carotenoids. It is established that these pigments are non-toxic. Analytical methods and some of the applications of carotenoids for food colouring are described.

Resumen

Carotinoides sintéticos para la coloración de alimentos

El propósito de nuestras pesquisas es de desarrollar una síntesis de carotinoides destinada a la coloración de alimentos. La β -carotina sintética «Roche» existe comercialmente desde 1954, y el β -apo-8'-carotinal (C_{30}) alcanzará esta misma forma en un futuro próximo. Ambas sustancias se encuentran en los alimentos diarios, y son dos de las formas de provitamina A más efectivas. Igualmente, se está experimentando con otros carotinoides para la coloración de alimentos, tales como licopina (el pigmento de los tomates), torularhodina (levadura roja) y canthaxantina (seta *cantharellus spp.*).

Los métodos industriales de síntesis están basados en citral, y conducen por la vía β -ionona y aldehído- β -C₁₄ a la vitamina A, la β -carotina o a los β -apo-carotinales y torularhodina (fig. 17).

La síntesis industrial se compara con la biogénesis de los carotinoides. Está establecido que estos pigmentos no son tóxicos. Los métodos de análisis y algunos de los métodos de aplicación para la coloración de alimentos están descritos.

Einleitung

Die Carotinoide sind eine Gruppe von Naturfarbstoffen, die zur großen Klasse der Terpene gehören. Sie erzeugen die gelben bis roten Farbtöne vieler Lebensmittel. Der Karottenfarbstoff β -Carotin und das in der Natur weitverbreitete β -Apo-8'-carotinal (C_{30}) sowie β -Apo-12'-carotinal (C_{25})¹ stellen die wirksamsten Provitamin-A-Verbindungen dar. Sie werden im menschlichen und tierischen Organismus in das lebenswichtige Vitamin A übergeführt (Abb. 1).

Die Arbeiten von HUNTER² sowie GLOVER und Mitarbeitern³ weisen darauf hin, daß der Abbau von β -Carotin in Vitamin A in der Mucosa des Intestinaltraktes über den Vitamin-A-Aldehyd erfolgt. β -Carotin wird über β -Apo-8'-carotinal (C_{30}) und β -Apo-12'-carotinal (C_{25}) oder direkt durch oxydative Spaltung des Moleküls in der Mitte in Vitamin-A-Aldehyd und Vitamin A umgewandelt⁴.

¹ Die Bezeichnung der Stellung der funktionellen Gruppen entspricht der üblichen, in Abb. 1 wiedergegebenen Numerierung des Carotin-Gerüsts. Die Vorsilbe «apo» bedeutet, daß nicht mehr das ganze Carotin-Gerüst vorhanden ist. Zur leichteren Orientierung wird den Bezeichnungen in Klammern jeweils noch die Anzahl der C-Atome des Carotingerüsts beigefügt.⁵

² R. F. HUNTER, *Nature* [London] 158 (1946) 257.

³ J. GLOVER, T. W. GOODWIN und R. A. MORTON, *Biochem. J.* 43 (1948) 109.

⁴ J. GLOVER und E. R. REDFEARN, *Biochem. J.* 58 (1954) XV. S. FAZAKERLEY und J. GLOVER, *Biochem. J.* 65 (1957) 38 P.

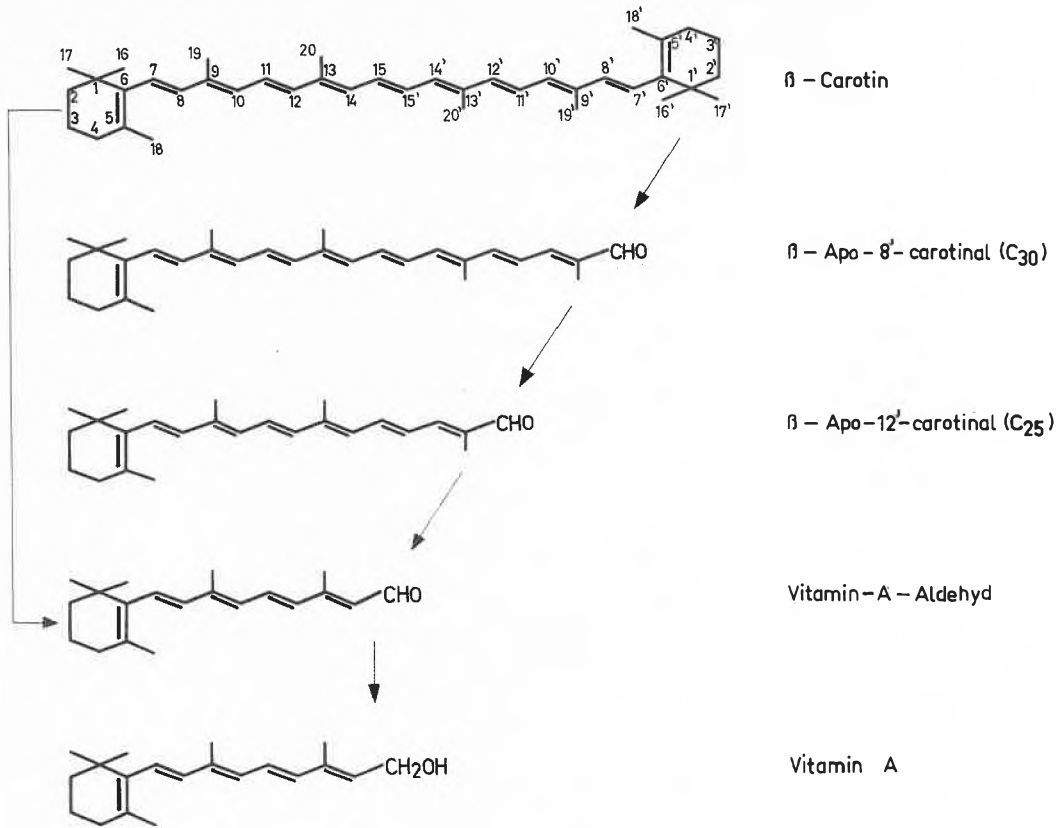


Abb. 1. Biologische Umwandlung von β -Carotin in Vitamin A

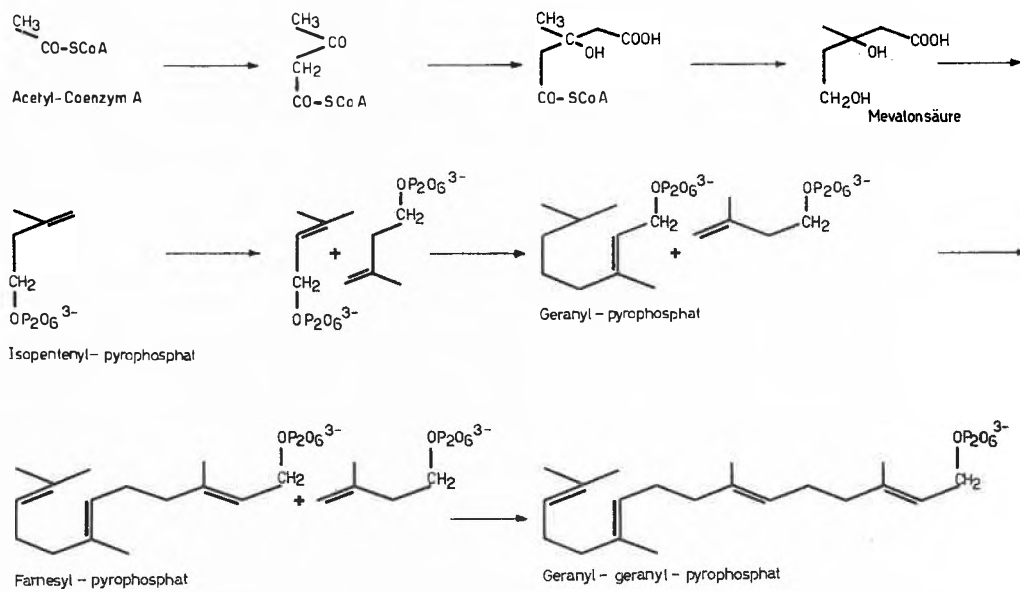


Abb. 2. Biogenese der Terpenketten

Biogenese der Carotinoide

Die Biogenese der Terpenverbindungen ist heute schon sehr weitgehend aufgeklärt. Nach Arbeiten in den Laboratorien von LYNEN⁶, BLOCH⁷, FOLKERS⁸ und POPJÁK⁹ synthetisiert die Zelle aus Acetyl-Coenzym A

⁶ R. RÜEGG, H. LINDLAR, M. MONTAVON, G. SAUCY, S. F. SCHAEREN, U. SCHWIETER und O. ISLER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 847.

⁶ F. LYNEN, B. W. AGRANOFF, H. EGGERER, U. HENNING und E. M. MÖSLEIN, *Angew. Chem.* 71 (1959) 657. H. EGGERER und F. LYNEN, *Liebigs Ann. Chem.* 630 (1960) 58.

⁷ H. C. RILLING und K. BLOCH, *J. Biol. Chem.* 234 (1959) 1424.

⁸ K. FOLKERS, C. H. SHUNK, B. O. LINN, F. M. ROBINSON, P. E. WITTRICH, J. W. HUFF, J. L. GILFILLAN und H. R. SKEGGS, *Ciba Foundation Symposium on Biosynthesis of Terpenes and Sterols*, J. A. Churchill Ltd., London 1959, S. 20.

⁹ G. POPJÁK, ebenda, S. 148.

über Acetoacetyl-Coenzym A und β -Hydroxy- β -methylglutaryl-Coenzym A Mevalonsäure und daraus Isopentenyl-pyrophosphat, welches als biologischer Isoprenbaustein anzusprechen ist (Abb. 2).

Nach LYNEN wird die Kondensation des letzteren zu längeren Terpenketten durch Isomerisierung einer Isopentenylpyrophosphat-Einheit eingeleitet und führt über Geranyl- und Farnesyl-pyrophosphat zum Geranylgeranyl-pyrophosphat.

Die Annahme, daß sich das C₄₀-Kohlenstoffgerüst der Carotinoide durch Dimerisierung von zwei Geranylgeranyl-pyrophosphat-(C₂₀)-Einheiten zu einem ungefärbten, aliphatischen Tetraterpen – dem Lycopersen oder dem um eine Doppelbindung reicheren Phytoen – bildet, ist sehr naheliegend (Abb. 3).

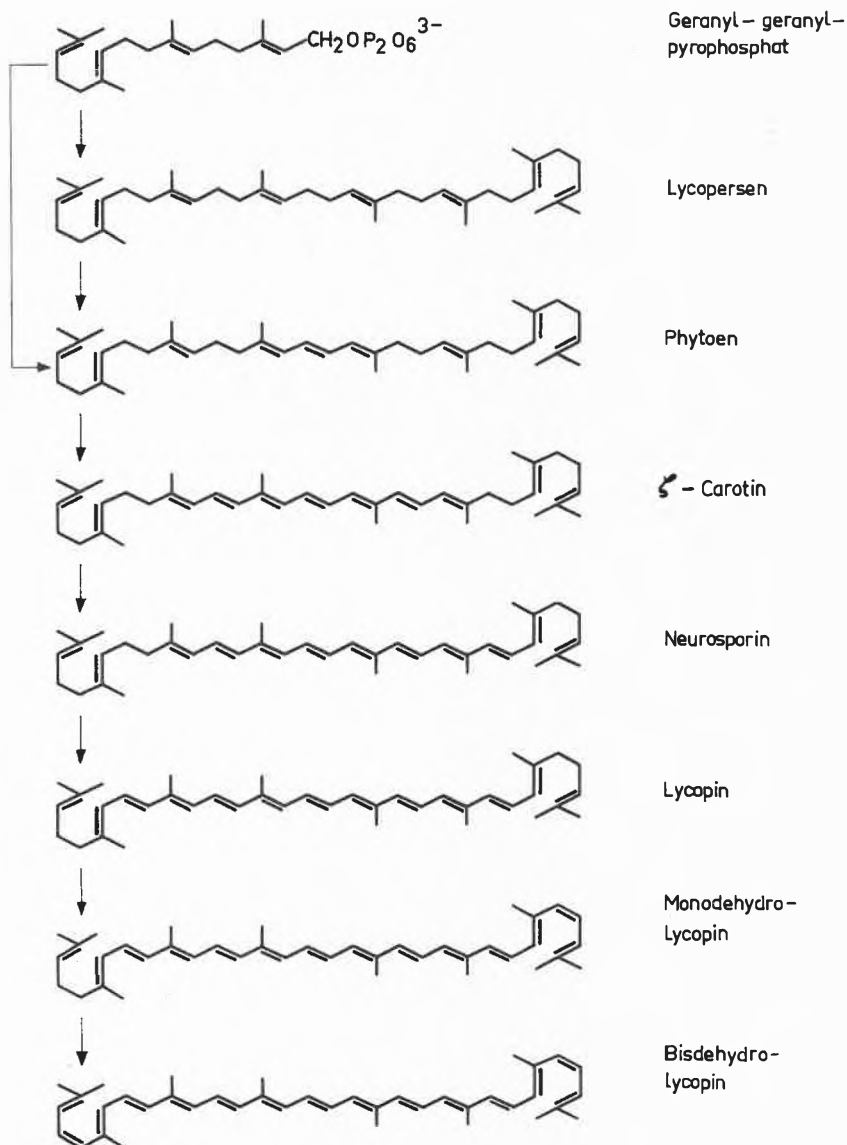


Abb. 3. Dimerisierung und Dehydrierung

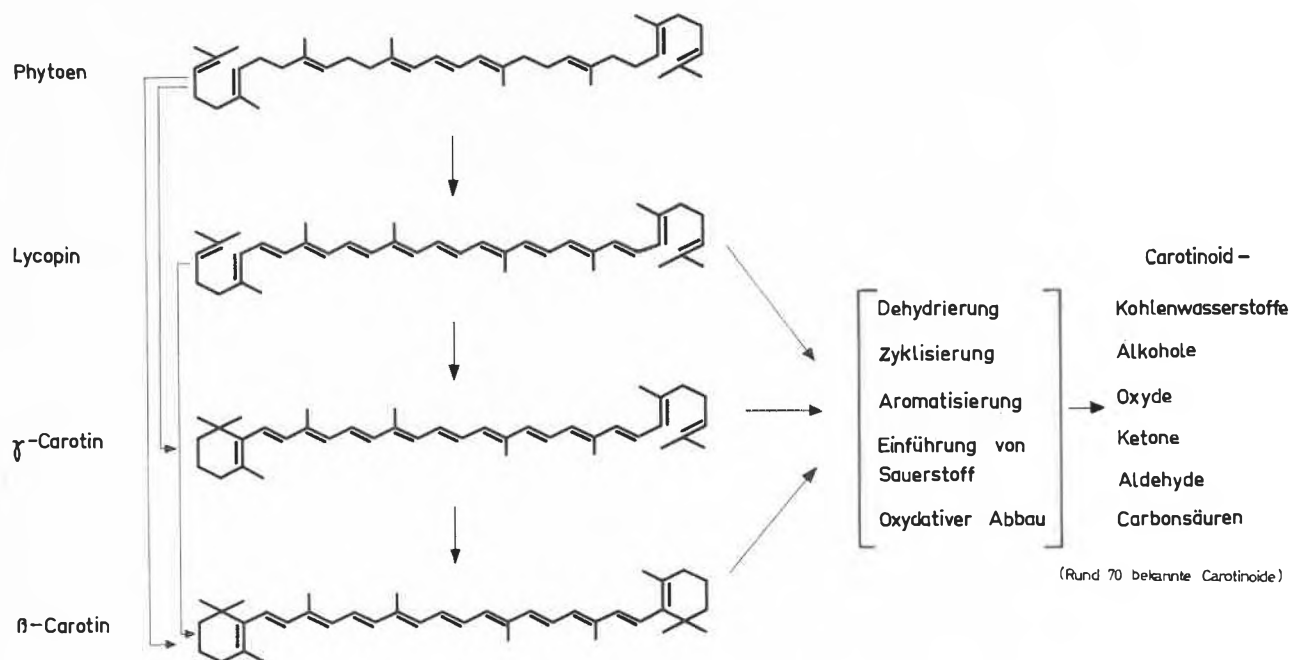


Abb. 4. Hypothetisches Biogenese-Schema der Carotinoide

Aus diesen farblosen Carotinoiden dürften sich in einem stufenweisen Dehydrierungsvorgang, bei welchem formal jedes Mal zwei Wasserstoffatome eliminiert werden, das von GROB¹⁰ aus *Neurospora crassa* isolierte ζ -Carotin mit 7 und das Neurosporin mit 9 konjugierten Doppelbindungen bilden. Der Tomatenfarbstoff Lycopin mit 11 konjugierten Doppelbindungen stellt eine weitere Dehydrierungsstufe dar.

Diese teils noch hypothetische Auffassung über die Bildung der Carotinoide veranlaßte kürzlich WINTERSTEIN¹¹, weitere Dehydrierungsprodukte aufzusuchen. Dabei gelang ihm der Nachweis von Monodehydrolycopin in Mikroorganismen und Bisdehydrolycopin in einer spanischen Citrusart.

Die in Abb. 3 aufgezeigte Reihe der Dehydrierungsprodukte ist durch γ - und β -Carotin zu ergänzen, die sich beide z. B. durch eine Zyklisierungsreaktion aus Lycopin bilden könnten (Abb. 4).

Die Entstehung der Mannigfaltigkeit der rund 70 heute bekannten Carotinoide kann ausgehend von den drei Grundtypen Lycopin, γ -Carotin und β -Carotin durch Dehydrierung, Zyklisierung, Aromatisierung, Einführung von Sauerstoff-Funktionen und oxydativen Abbau gedeutet werden.

Über Carotinoidfarbstoffe gibt es ausgezeichnete Monographien von KARRER und JUCKER¹² sowie von GOODWIN¹³. Schon vor hundertfünfzig Jahren waren die Carotinoide Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen.

¹⁰ E. C. GROB, ebenda, S. 267.

¹¹ A. WINTERSTEIN, Privatmitteilung.

¹² P. KARRER und E. JUCKER, *Carotinoide*, Birkhäuser, Basel 1948.

¹³ T. W. GOODWIN, *Carotenoids. Their Comparative Biochemistry*, Chemical Publishing Co., New York 1954.

1907 bestimmte WILLSTÄTTER¹⁴ die Bruttoformel des β -Carotins zu $C_{40}H_{56}$. 1931 klärte KARRER¹⁵ die Konstitution von β -Carotin, Lycopin und Vitamin A auf. 1947 synthetisierten ISLER und Mitarbeiter¹⁶ erstmals kristallisiertes Vitamin A und 1950 gleichzeitig KARRER¹⁷ und INHOFFEN¹⁸ kristallisiertes β -Carotin. In den letzten zehn Jahren sind einige der wichtigsten Carotinoide synthetisch leicht zugänglich geworden. Einblick in die neueste wissenschaftliche Bearbeitung von Carotinoiden geben die beiden Übersichtsreferate von ISLER und Mitarbeitern¹⁹ und die Originalarbeiten aus den Laboratorien von KARRER²⁰, ZECHMEISTER²¹, INHOFFEN²² und WEEDON²³.

In den nachfolgenden Ausführungen beschränken wir uns auf die im technischen Maßstab synthetisch zugänglichen Verbindungen. Synthetisches β -Carotin «Roche» ist seit 1954 im Handel und β -Apo-8'-carotinal (C_{30}) steht vor der Einführung. Weitere Carotinoide, darunter

¹⁴ R. WILLSTÄTTER und W. MIEG, *Liebigs Ann. Chem.* 355 (1907) 1.

¹⁵ P. KARRER und R. MORF, *Helv. Chim. Acta* 14 (1931) 1033.

¹⁶ O. ISLER, W. HUBER, A. RONCO und M. KOPLER, *Helv. Chim. Acta* 30 (1947) 1911.

¹⁷ P. KARRER und C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta* 33 (1950) 1172.

¹⁸ H. H. INHOFFEN, F. BOHLMANN, K. BARTRAM, G. RUMMERT und H. POMMER, *Liebigs Ann. Chem.* 570 (1950) 54.

¹⁹ O. ISLER und P. ZELLER, *Vitamins & Hormones* 15 (1957) 31. O. ISLER und M. MONTAVON, *Chimia* 12 (1958) 1.

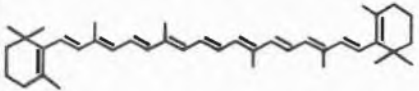
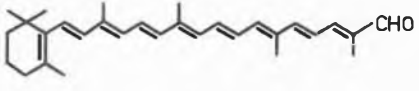
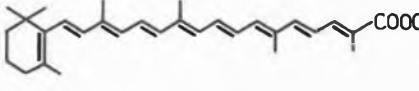
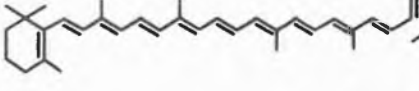
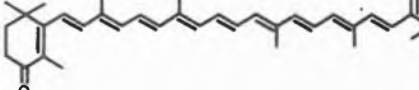
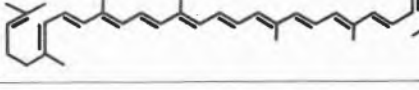
²⁰ R. ENTSCHEL und P. KARRER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 466, und weitere Arbeiten.

²¹ L. ZECHMEISTER, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 15 (1958) 31 und 18 (1960) 223.

²² H. H. INHOFFEN und D. ERDMANN, *Liebigs Ann. Chem.* 598 (1956) 51, und weitere Arbeiten.

²³ M. AKHTAR und B. C. L. WEEDON, *J. Chem. Soc. [London]* 1959, 4058, und weitere Arbeiten. J. B. DAVIS und B. C. L. WEEDON, *Proc. Chem. Soc.* 1960, 182.

Tabelle 1

Farbstoff	Strukturformel	Smp.	Absorption in Petroläther		Farbe der Öllösung	Natürliches Vorkommen
			λ_{\max} m μ	$E_{1\%}^{1\text{cm}}$		
β -Carotin		180°	452	2600	gelb-orange	Karotte, Palmöl, Grüne Blätter
β -Apo-8'-carotinal (C ₃₀)		137° 138°	455	2700	rot-orange	Leber, Spinat, Salat, Citrusfrüchte
β -Apo-8'-carotinsäure (C ₃₀)-äthylester		137°	444	2600	gelb-orange	Noch nicht isoliert
Torularhodin-methylester		176° 177°	497	2950	tief rot	Rote Hefe
Canthaxanthin		216° 217°	464- 467	2200	rot-orange	Essbarer Pilz
Lycopin		172° 173°	472	3450	rot-orange bis rot	Tomate, Hagebutte

die roten Farbstoffe der Tomate und Torulahefe, werden zurzeit auf ihre Eignung als Lebensmittelfarben geprüft. In Tabelle 1 sind einige Eigenschaften besonders gut gereinigter Präparate zusammengestellt.

Industrielle Synthesen

In allen heute technisch zur Anwendung gelangenden Synthesen von Carotinoiden und Vitamin A wird β -Jonon als Ausgangsmaterial eingesetzt. Die Darstellung dieses monozyklischen C₁₃-Ketons erfolgt aus Citral, welches entweder aus Lemongrasöl oder totalsynthetisch gewonnen wird.

Die industrielle Totalsynthese von β -Jonon ist in Abb. 5 dargestellt. Ausgehend von Aceton wird durch Acetylenanlagerung Methylbutinol und nachfolgende Partialhydrierung Methylbutenol hergestellt. Dieses wird mit Diketen zum entsprechenden Acetoacetat umgesetzt und pyrolytisch in Methylheptenon umgelagert. Anlagerung von Acetylen führt zu Dehydrolinalool, des-

sen Acetat durch eine intramolekulare Umlagerung über das Allenacetat und anschließende Verseifung in Citral übergeführt wird²⁴. Kondensation von Citral mit Aceton gibt Pseudojonon und die nachfolgende Zyklisierung mit Schwefelsäure β -Jonon.

Vitamin A

In unserer technischen Vitamin-A-Synthese¹⁶ (Abb. 6) wird β -Jonon durch Glycidestersynthese und Alkalibehandlung um ein C-Atom verlängert und damit in den α, β -ungesättigten β -C₁₄-Aldehyd übergeführt, in welchem die Konjugation mit der Ringdoppelbindung durch eine Methylengruppe unterbrochen ist. Die Schlüsselstufe des technischen Verfahrens ist die Grignard-Reaktion zwischen dem β -C₁₄-Aldehyd und einem aus Methylvinylketon durch Acetylenanlagerung sowie Allylumlagerung leicht zugänglichen C₆-Acetylenalkohol. Dabei wird in über 80prozentiger Ausbeute ein kristallines

²⁴ G. SAUCY, R. MARBET, H. LINDLAR und O. ISLER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1945.

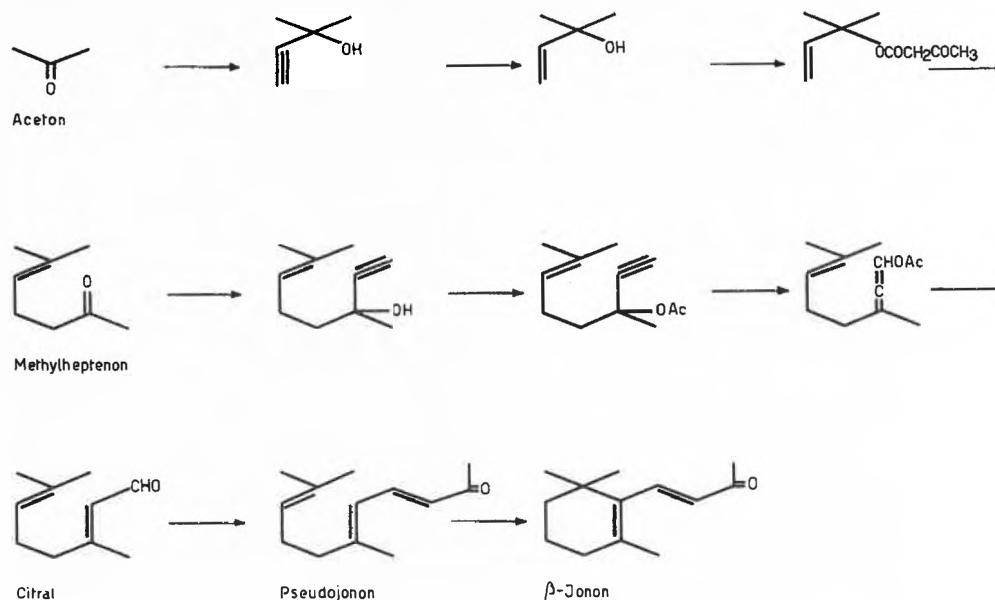


Abb. 5. β -Jonon aus Aceton

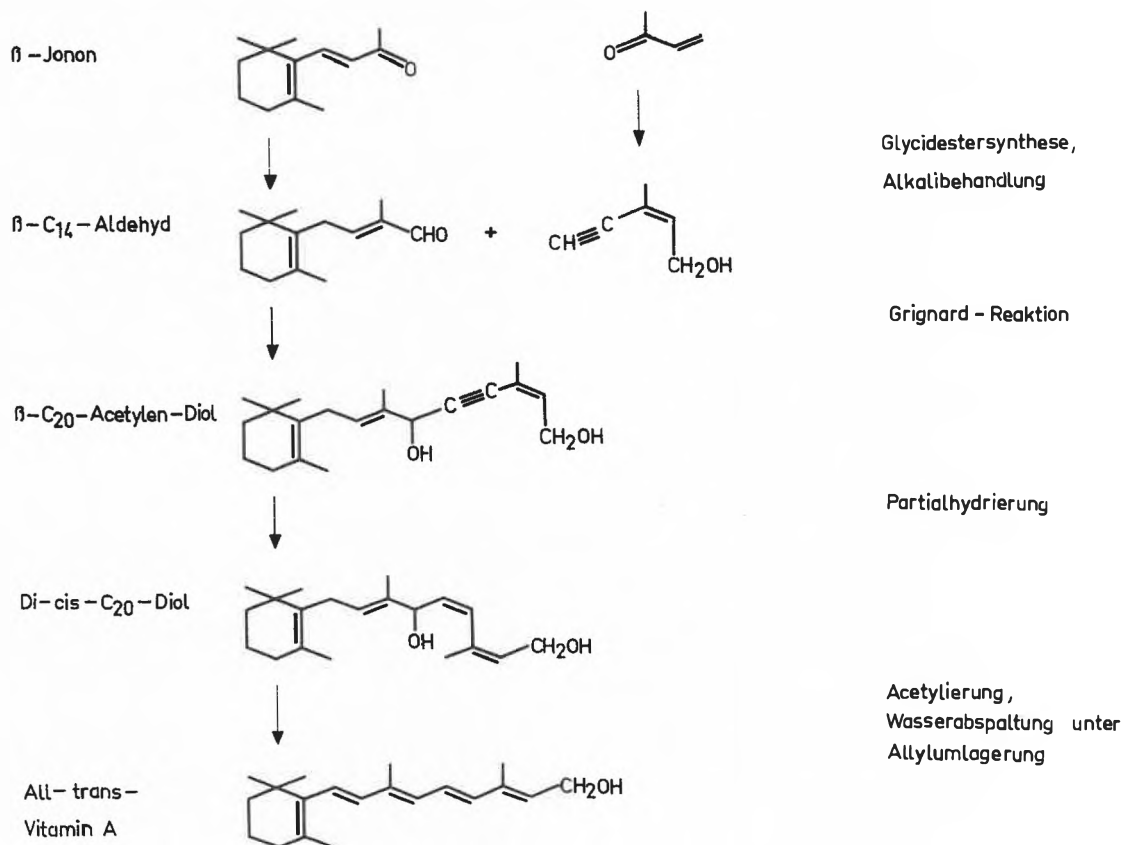
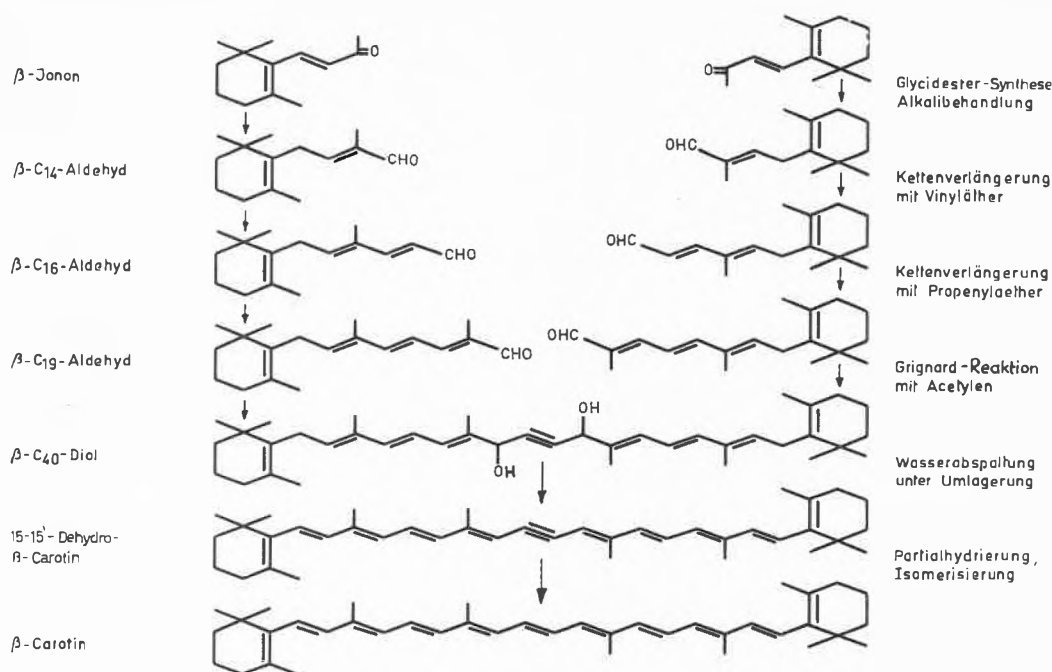


Abb. 6. Technische Vitamin-A-Synthese

Abb. 7. Technische β -Carotin-Synthese

Kondensationsprodukt mit dem Kohlenstoffgerüst des Vitamins A erhalten. Die Partialhydrierung mit dem von LINDLAR entwickelten Palladium-Blei-Katalysator liefert kristallisiertes Di-*cis*- C_{20} -diol²⁵. Partielle Acetylierung der primären Hydroxylgruppe und anschließende Wasserabspaltung, die unter Allylumlagerung erfolgt, führen zu all-*trans*-Vitamin-A-Acetat, welches nach einmaligem Umkristallisieren rein ist.

β -Carotin

Die technische Synthese von β -Carotin²⁶ basiert, wie diejenige des Vitamins A, ebenfalls auf β -Jonon und β - C_{14} -Aldehyd. Infolge der symmetrischen Struktur des β -Carotins gelingt der Aufbau des Moleküls von beiden Enden her mit den gleichen Bausteinen (Abb. 7).

β - C_{14} -Aldehyd wird stufenweise durch Kettenverlängerung mittels Vinyläther in den kristallinen β - C_{16} -Aldehyd und darauf mittels Propenyläther in den ebenfalls kristallinen β - C_{19} -Aldehyd übergeführt. Zwei Moleküle β - C_{19} -Aldehyd werden mit Acetylenmagnesiumdibromid zum β - C_{40} -Diol verknüpft¹⁸. Durch doppelte Wasserabspaltung unter Allylumlagerung wird 15,15'-Dehydro- β -carotin erhalten, welches sich durch ein großes Kristallisationsvermögen auszeichnet. Nach der partiellen Hydrierung der zentralen Dreifachbindung und anschließender Isomerisierung in Petroläthersuspension

entsteht das in roten Blättchen kristallisierende all-*trans*- β -Carotin (Farbtafel I)²⁷.

Canthaxanthin

Die Synthese des Pilzfarbstoffes Canthaxanthin basiert auf Dehydro- β -carotin mit zentraler Dreifachbindung, welches als Zwischenprodukt der β -Carotinsynthese anfällt (Abb. 8).

Durch Einführung von Acetoxy-Gruppen in den Stellungen 4 und 4' mittels Bromsuccinimid in Eisessig wird Dehydro-*iso*-zeaxanthin-diacetat erhalten. Nach Verseifung und Oppenauer-Oxydation zu Dehydro-canthaxanthin wird partiell hydriert und zu all-*trans*-Canthaxanthin isomerisiert^{28, 29}.

β -Apo-8'-carotinal (C_{30})

Die technische Synthese von β -Apo-8'-carotinal (C_{30})³⁰ basiert auf dem β - C_{19} -Aldehyd des β -Carotin-Verfahrens (Abb. 9).

Die Grignard-Reaktion mit einem aus Methylmalondialdehyd-enol-äther durch Acetylenanlagerung, Um-

²⁵ O. ISLER, R. RÜEGG, U. SCHWIETER und J. WÜRSCH, *Vitamins & Hormones*, im Druck.

²⁶ O. ISLER, H. LINDLAR, M. MONTAVON, R. RÜEGG und P. ZELLER, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 249.

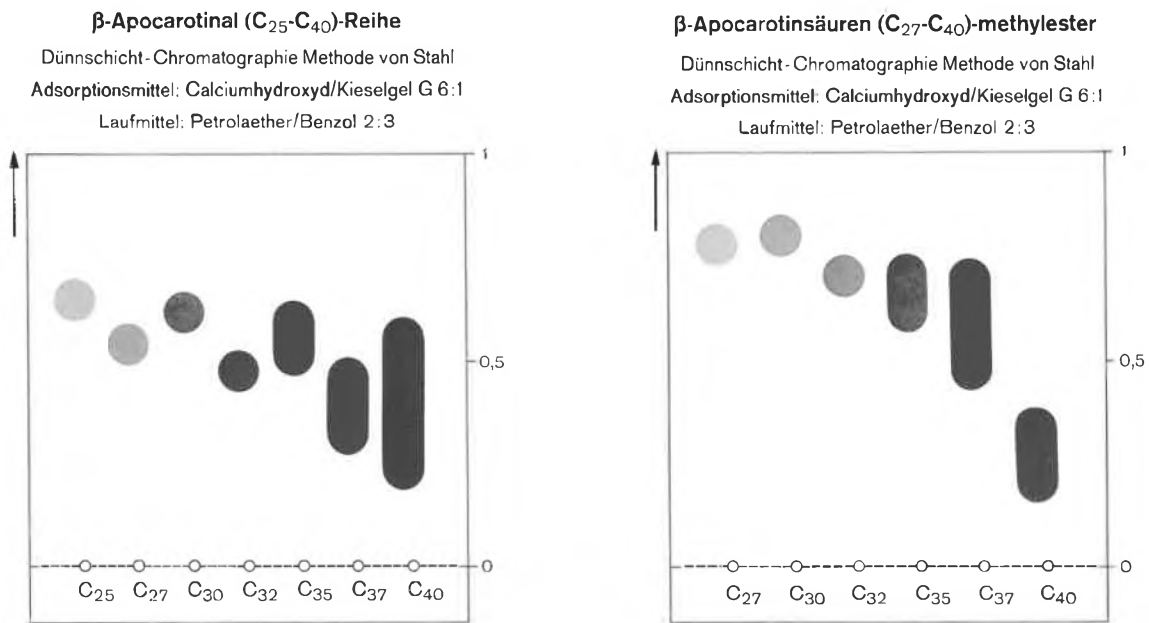
²⁷ Die meisten Farbaufnahmen der Farbtafel I und II wurden von den Herren Dr. H. WALDMANN und Dr. E. SCHNEITER ausgeführt.

²⁸ P. ZELLER, F. BADER, H. LINDLAR, M. MONTAVON, P. MÜLLER, R. RÜEGG, G. RYSER, G. SAUCY, S. F. SCHAEREN, U. SCHWIETER, K. STRICKER, R. TAMM, P. ZÜRCHER und O. ISLER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 841.

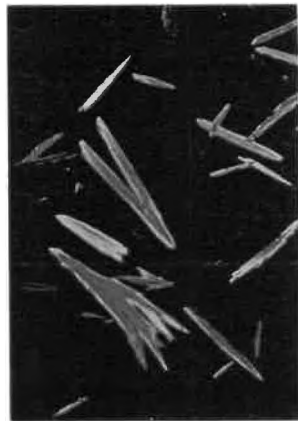
²⁹ R. ENTSCHEL und P. KARRER, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 402.

³⁰ R. RÜEGG, M. MONTAVON, G. RYSER, G. SAUCY, U. SCHWIETER und O. ISLER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 854.

Tafel I



Analysenschema für synth. β-Carotin in Margarine



β-Apo-8'-carotinal (C₃₀)

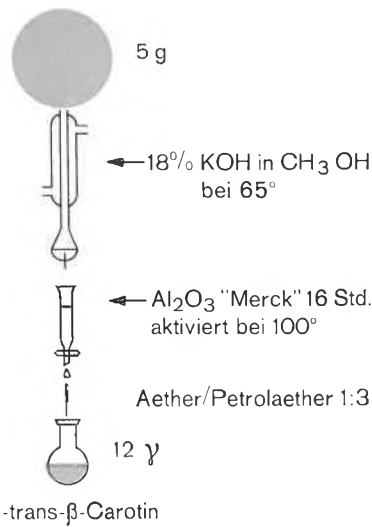
Verseifung

Extraktion

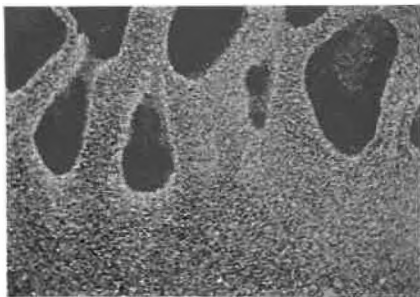
Chromatographie

Einengen

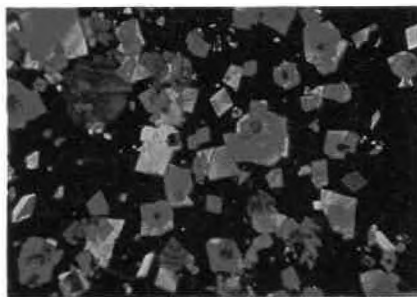
Absorptionsmessung



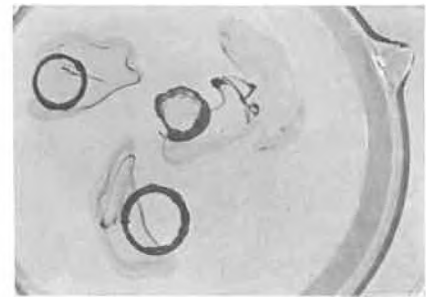
Torularhodinmethylester



β-Carotin: Mikrokristalldispersion in Öl



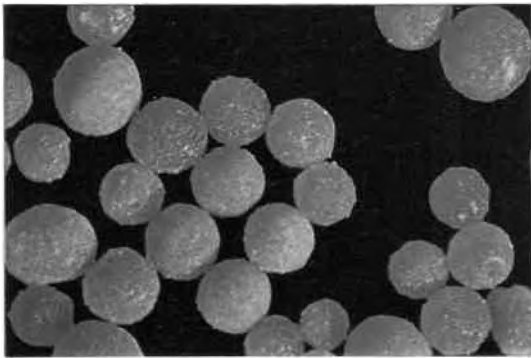
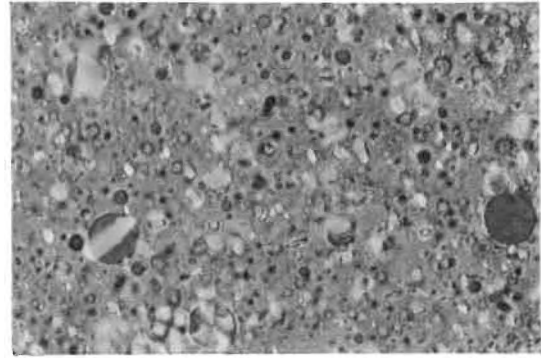
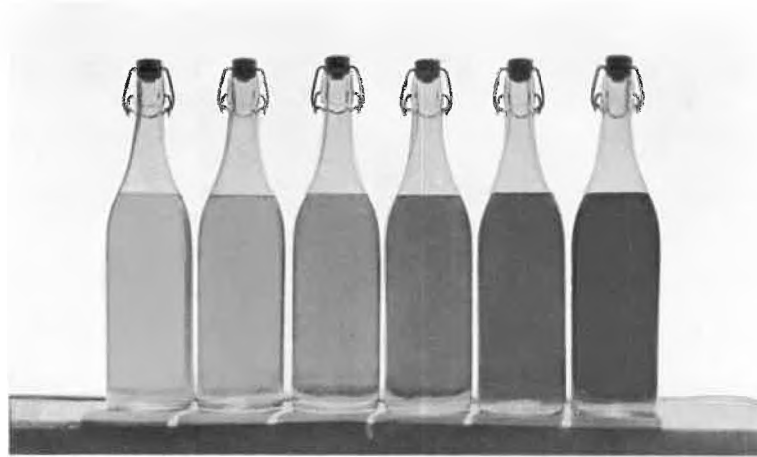
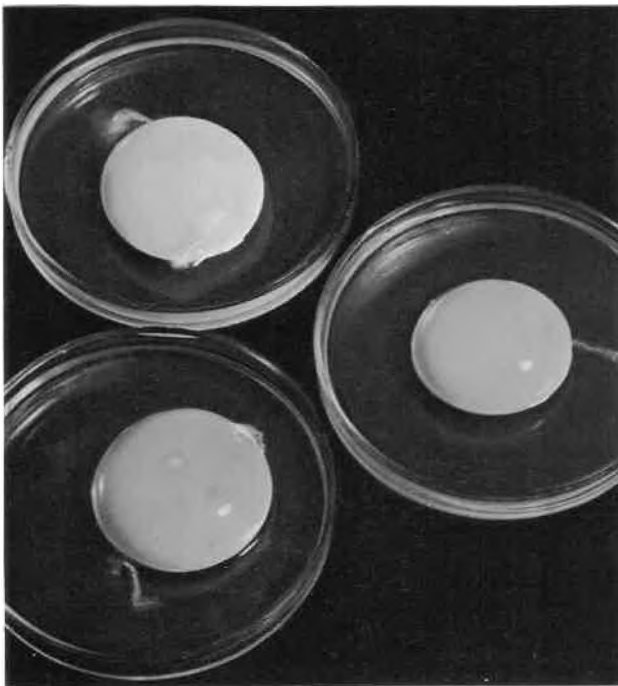
all-trans-β-Carotin: Normales Kristallisat



β-Carotin: Ölfreies Präparat, kolloidal in Wasser

Die Kristallphotos wurden erstmals in *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 249 bzw. 42 (1959) 864 veröffentlicht

Tafel II

 β -Carotin: wasserdispergierbare Form (beadlets) β -Carotin: Öl-in-Wasser-Emulsion (beadlets in Wasser)Färbung wässriger Zuckerlösungen mit β -Carotin und β -Apo-8'-carotinal (C_{30})Eidotterfärbung durch β -Apo-8'-carotinal (C_{30}) als Futterzulage

Pigmentierung von Geflügel durch Canthaxanthin als Futterzulage

Kontrollen ohne Carotinoidzusatz jeweils oben im Bild

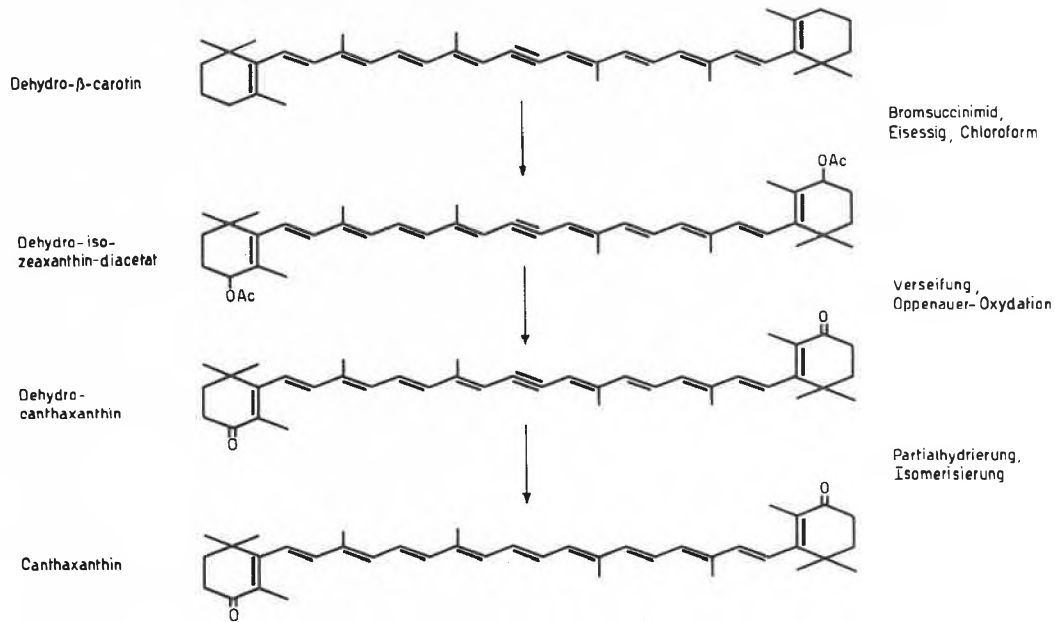


Abb. 8. Technische Canthaxanthin-Synthese

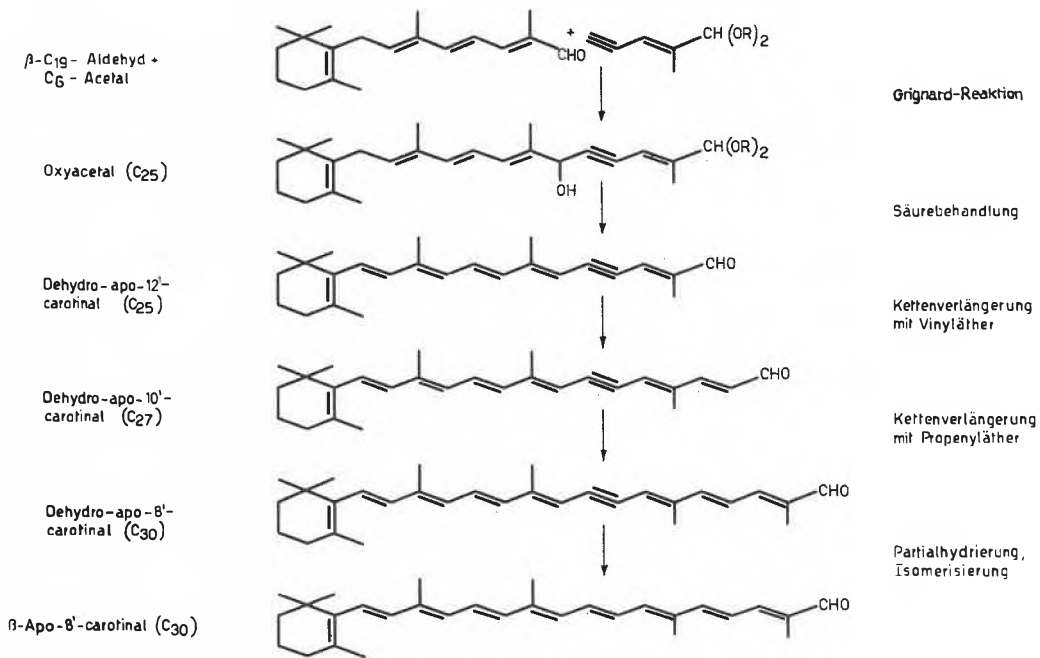


Abb. 9. Technische Synthese von β -Apo-8'-carotinal (C₃₀)

lagerung sowie Acetalisierung leicht zugänglichen «C₆-Acetal» führt nach saurer Wasserabspaltung und Verseifung der Acetalgruppierung zum Dehydro- β -apo-12'-carotinal (C₂₅)³¹. Die Kettenverlängerung um eine Iso-

³¹ Die nachfolgende Partialhydrierung und Isomerisierung liefert das in Tabelle 2 aufgeführte β -Apo-12'-carotinal (C₂₅).

preneinheit durch stufenweises Kondensieren mit Vinyläther und Propenyläther führt über Dehydro- β -apo-10'-carotinal (C₂₇) zum Dehydro- β -apo-8'-carotinal (C₃₀), das durch die übliche Partialhydrierung und Isomerisierung in β -Apo-8'-carotinal (C₃₀) umgewandelt wird. Letzteres kristallisiert in derben Nadeln (Farbtafel I).

Tabelle 2: β -Apocarotinal-Reihe

C-Atome	Strukturformel	mp
C ₂₅		88 - 89°
C ₂₇		97 - 99°
C ₃₀		138 - 139°
C ₃₂		133 - 134°
C ₃₅		146 - 147°
C ₃₇		160 - 161°
C ₄₀		167 - 168°

In analoger Weise haben wir die ganze Reihe der β -Apo-carotinal-Verbindungen mit 25 bis 40 C-Atomen synthetisiert^{5,30} (Tabelle 2).

Der C₂₅-Aldehyd löst sich mit gelber, der C₄₀-Aldehyd mit leuchtend roter Farbe. Im Dünnschichtchromatogramm nach STAHL³² (Farbtafel I) trennen sich die

³² E. STAHL, *Pharmaz. Rdsch.* 2 (1959) 1.

Apocarotinale deutlich in zwei Gruppen. Diejenige mit den größeren R_f -Werten enthält die Aldehyde C₂₅, C₃₅ und C₄₀, diejenige mit den kleineren R_f -Werten die Aldehyde C₂₇, C₃₂ und C₃₇. Ferner sind mit zunehmender Kettenlänge der Verbindungen auf der Platte deutlich die Farbänderungen der Flecken von Gelb über Orange bis Rot sichtbar.

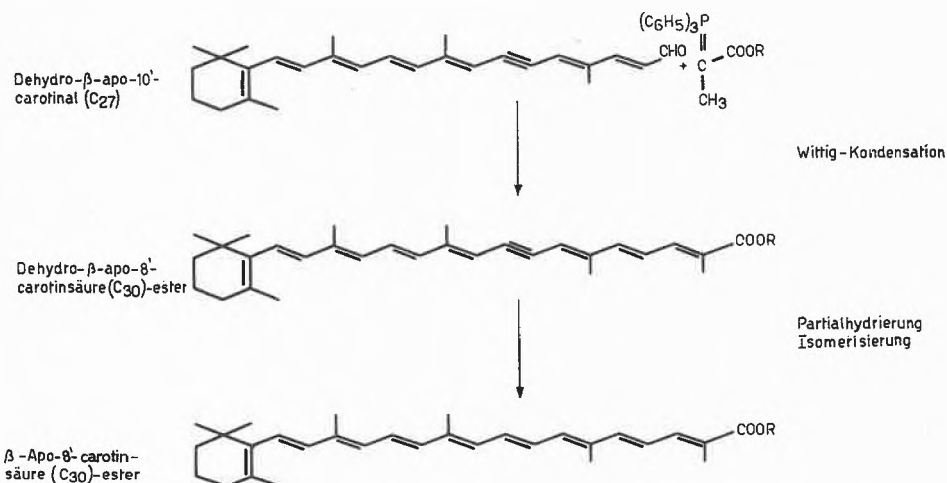


Abb. 10. Synthese von β -Apo-8'-carotinsäure (C₃₀)-ester

Tabelle 3: β -Apocarotinsäure-methylester

C-Atome		Smp
C ₂₇		129–130°
C ₃₀		136–137°
C ₃₂		145–147°
C ₃₅		140–141°
C ₃₇		165–166°
C ₄₀		174–176°

Torularhodin-methylester

 β -Apo-carotinsäure-ester

Analyse

Nachdem uns die Verbindungen der β -Apo-carotinal-Reihe zur Verfügung standen, synthetisierten wir mit Hilfe der Wittig-Reaktion die entsprechenden Apo-carotinsäure-ester³³. Der Synthesegang sei am Beispiel des β -Apo-8'-carotinsäure (C₃₀)-esters erläutert (Abb. 10).

Dehydro- β -apo-10'-carotinal (C₂₇) wird mit dem Phosphoran aus Triphenylphosphin und α -Brompropionsäure-ester zu Dehydro- β -apo-8'-carotinsäure (C₃₀)-ester kondensiert. Nachfolgende Partialhydrierung und Isomerisierung führen zum kristallinen β -Apo-8'-carotinsäure (C₃₀)-ester.

In Tabelle 3 ist die Reihe der so erhaltenen, kristallinen β -Apocarotinsäure-methylester mit 27 bis 40 C-Atomen aufgeführt. Der Methylester der C₄₀-Säure ist mit dem Methylester des aus *Torula rubra* isolierten, roten Hefefarbstoffes Torularhodin identisch³³ und kristallisiert in feinen, zu Büscheln verwachsenen Nadeln (Farbtafel I).

Das auf der Farbtafel I wiedergegebene Dünnschichtchromatogramm zeigt neben dem chromatographischen Verhalten der Verbindungen wiederum eine Farbpalette von Gelb bis Rot.

Ziel unserer Bemühungen ist die industrielle Herstellung reiner Naturfarbstoffe. Wir bevorzugen zur Färbung von Lebensmitteln diejenigen Carotinoide, welche Provitamin-A-Wirkung besitzen, mit anderen Worten, natürliche Lebensmittelfarbstoffe, die in das für den Organismus lebenswichtige Vitamin A gespalten werden können.

Dem analytischen Nachweis von Carotinoiden in Lebensmitteln kommt demzufolge eine große praktische Bedeutung zu. Werden Carotinoidpräparate natürlichen Ursprungs für die Lebensmittelfärbung verwendet, so ist die analytische Erfassung der einzelnen Pigmentkomponenten oft ziemlich kompliziert. Bei der Anwendung von reinen synthetischen Carotinoidpräparaten hingegen ist der quantitativ-analytische Nachweis in Lebensmitteln sehr erleichtert.

Das Farbbild auf Farbtafel I veranschaulicht ein Analysenschema, mit dem 12 γ - β -Carotin, die zur Färbung von 5 g Margarine Verwendung fanden, quantitativ wieder erfaßt werden konnten. Die Margarine wird mit 18prozentigem KOH in Methanol bei 65° gekocht, das Unverseifbare extrahiert und durch Chromatographie an aktiviertem Aluminiumoxyd aufgetrennt. Das mit Äther/Petroläther (1:3) eluierte β -Carotin kann durch Absorptionsmessung quantitativ erfaßt werden.

³³ O. ISLER, W. GUËX, R. RÜEGG, G. RYSER, G. SAUCY, U. SCHWIETER, M. WALTER und A. WINTERSTEIN, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 864.

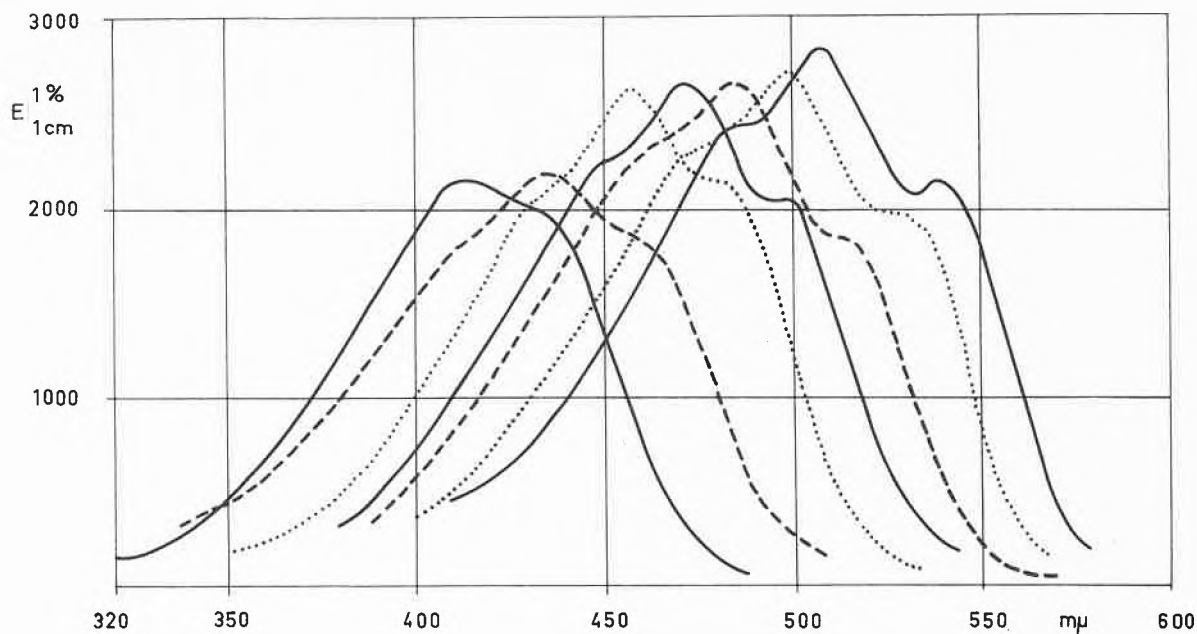


Abb. 11. β -Apo-carotinal-Reihe. Absorptionsspektren in Petroläther

Zur Bestimmung und Identifizierung der Carotinoide leisten Absorptions- und Kernresonanzspektren sowie Röntgenpulverdiagramme ausgezeichnete Dienste. In Abb. 11 sind die Absorptionsspektren der in Tabelle 2 aufgeführten β -Apocarotinalreie wiedergegeben. Das Hauptmaximum der Absorption verschiebt sich erwartungsgemäß von $414\text{ m}\mu$ beim β -Apo-12'-carotinal (C_{25}) parallel der Zunahme der Zahl der konjugierten Doppelbindungen bathochrom bis zu $508\text{ m}\mu$ beim β - C_{40} -Aldehyd³⁰.

Abb. 12 zeigt die Infrarotspektren von synthetischem β -Carotin, Canthaxanthin, β -Apo-8'-carotinal (C_{30}) und Torularhodin-methylester, die sich alle mit den Spektren der entsprechenden natürlichen Verbindungen zur Deckung bringen lassen. Die Bande der *trans*-CH=CH-Deformationsschwingung bei $10,3\text{ }\mu$ ist ein gemeinsames Merkmal der ganzen Gruppe der Carotinoide³⁴.

Auch Kernresonanzspektren werden zur Bestimmung der Struktur von Carotinoiden herangezogen. Am Beispiel von β -Carotin und β -Apo-8'-carotinal (C_{30}) sei gezeigt, wie jedem der verschiedenen Wasserstoffatome des Moleküls die entsprechende Bande zugeordnet werden kann (Abb. 13).

In neuester Zeit konnte WEEDON³⁵ die Struktur einiger Carotinoide mit Hilfe der Kernresonanzspektren sicherstellen.

Kleinste Strukturunterschiede kristalliner Verbindungen treten oft im Röntgenpulverdiagramm deutlicher hervor als in den Infrarotspektren. Auffallend ver-

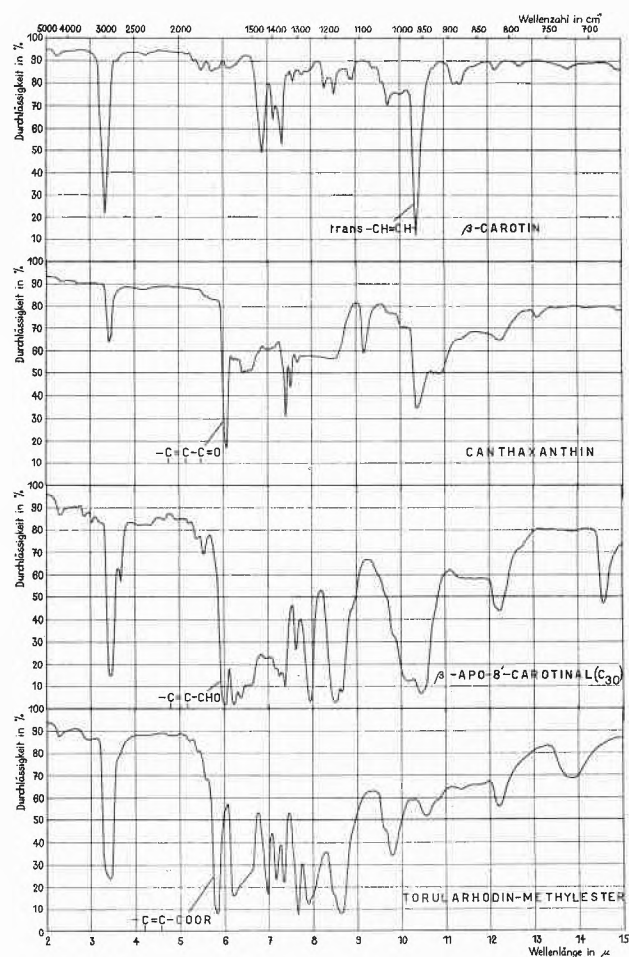


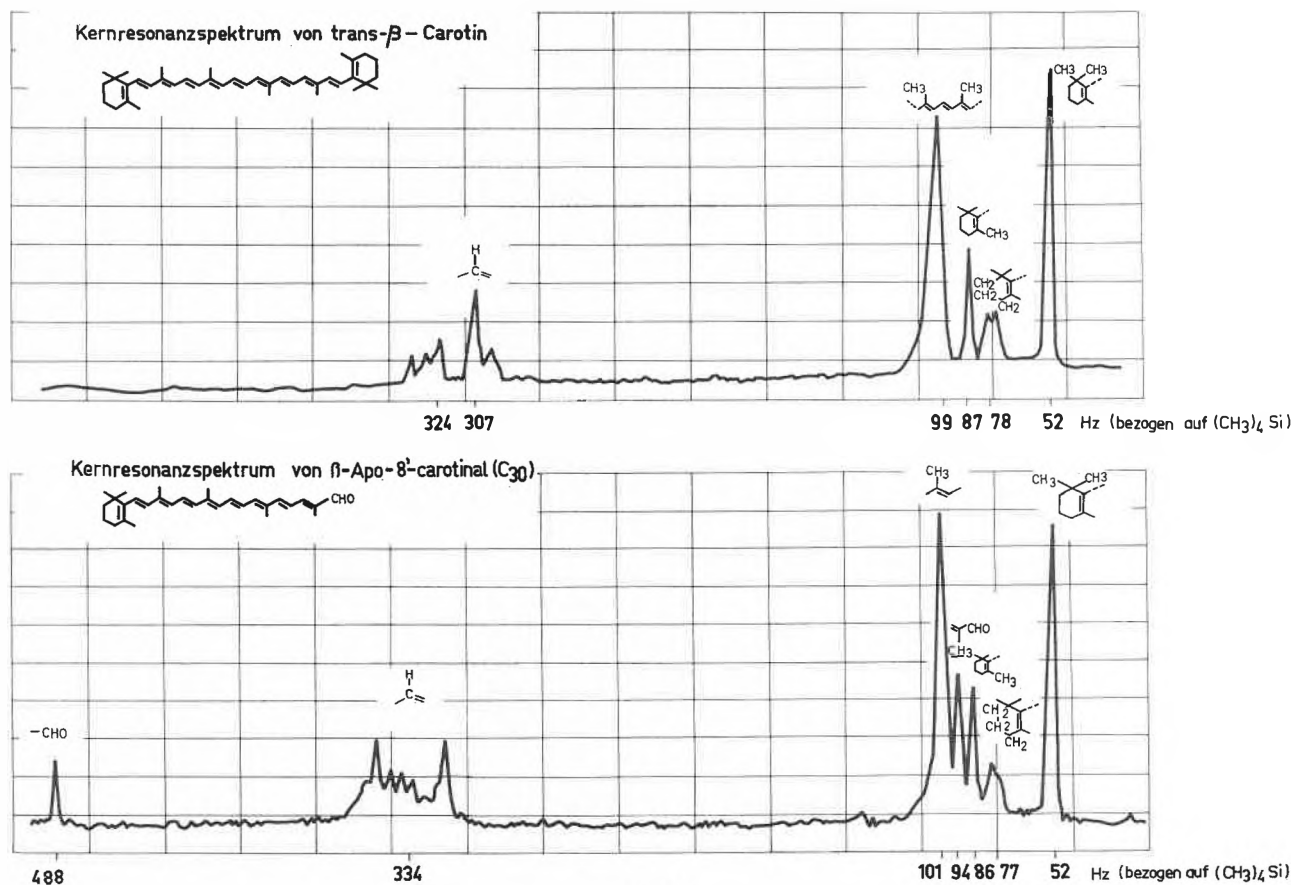
Abb. 12

³⁴ K. LUNDE und L. ZECHMEISTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 1647.

³⁵ M. S. BARBER, L. M. JACKMAN, C. K. WARREN und B. C. L. WEEDON, *Proc. Chem. Soc.* 1960, 19.

schieden sind beispielsweise die Röntgenpulverdiagramme von all-*trans*- β -Carotin und 15,15'-*cis*- β -Carotin, zwei Verbindungen, die sich nur in der Konfiguration der zentralen Doppelbindung unterscheiden (Abb. 14). Die *cis*-Verbindung zeigt an Netzebenen mit 6,9 Å Abstand eine ausgesprochen scharfe Reflexion, die im all-*trans*- β -Carotin vollkommen fehlt. Diese Tatsache läßt sich für die quantitative Bestimmung der *cis*-Form in Handelsprodukten verwenden.

β -Apo-8'-carotinsäure (C_{30})-ester. Alle Präparate werden eingehend an Ratten und zum Teil an Hunden und Kaninchen geprüft. Für sämtliche Verbindungen wurden bisher je etwa 100 Ratten eingesetzt, welche diese Carotinoide als Futterzusätze oder mit der Schlundsonde erhalten. Die während der Versuchsdauer gesamthaft an die Tiere verabreichten Carotinoidmengen gehen aus Tabelle 4 hervor. Beispielsweise wurden bis heute total



Toxizitätsprüfungen

Im Hinblick auf die Verwendung von Carotinoiden in der Lebensmittelindustrie ist es von Wichtigkeit, sie auf ihre chronische Toxizität zu prüfen. Tabelle 4 gibt einen Überblick über den gegenwärtigen Stand der Prüfung der chronischen Verträglichkeit^{36, 37}. In Untersuchung befinden sich fünf verschiedene Carotinoide: β -Carotin, Lycopin, Canthaxanthin, β -Apo-8'-carotinal (C_{30}) und

rund 5 kg β -Carotin verfüttert. Abb. 15 zeigt die Gewichtsentwicklung von vier Rattengenerationen, welche einen Zusatz von 0,1% β -Carotin zum Futter erhalten. Dies entspricht einer täglichen β -Carotin-Aufnahme von etwa 50 mg pro kg Körpergewicht. Aus dem Kurvenbild geht hervor, zu welchem Zeitpunkt die Versuchstiere gepaart und die neuen Generationen in die Versuchsserie aufgenommen wurden. Die Gewichtsentwicklung der « β -Carotin-Ratten» war bei allen vier Generationen ebensogut wie bei den unbehandelten Kontrolltieren. Die Verträglichkeit der untersuchten Carotinoide kann demnach als sehr gut bezeichnet werden.

³⁶ G. ZBINDEN und A. STUDER, *Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch.* 108 (1958) 113.

³⁷ R. E. BAGDON, G. ZBINDEN und A. STUDER, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2 (1960) 225.

Tabelle 4: Chronische Verträglichkeit von Carotinoiden
Stand der Prüfungen am 1. April 1960

Carotinoid	Tierart	Tierzahl		Versuchsdauer Tage	Total verabreichte Carotinoide
		behandelt	Kontrolle		
β -Carotin	Hund	9	3	6-200	2600 g
	Kaninchen	5	0	77-730	1100 g
	Ratte	130	105	350-875	1200 g
Lycopin	Hund	1	0	192	270 g
	Ratte	111	118	210-730	500 g
Canthaxanthin	Hund	2	0	65-130	190 g
	Ratte	98	94	250-730	450 g
β -Apo-8'-carotinal (C_{30})	Ratte	92	94	250-730	450 g
β -Apo-8'-carotinsäure (C_{30})-ester . .	Ratte	174	40	200-430	1600 g

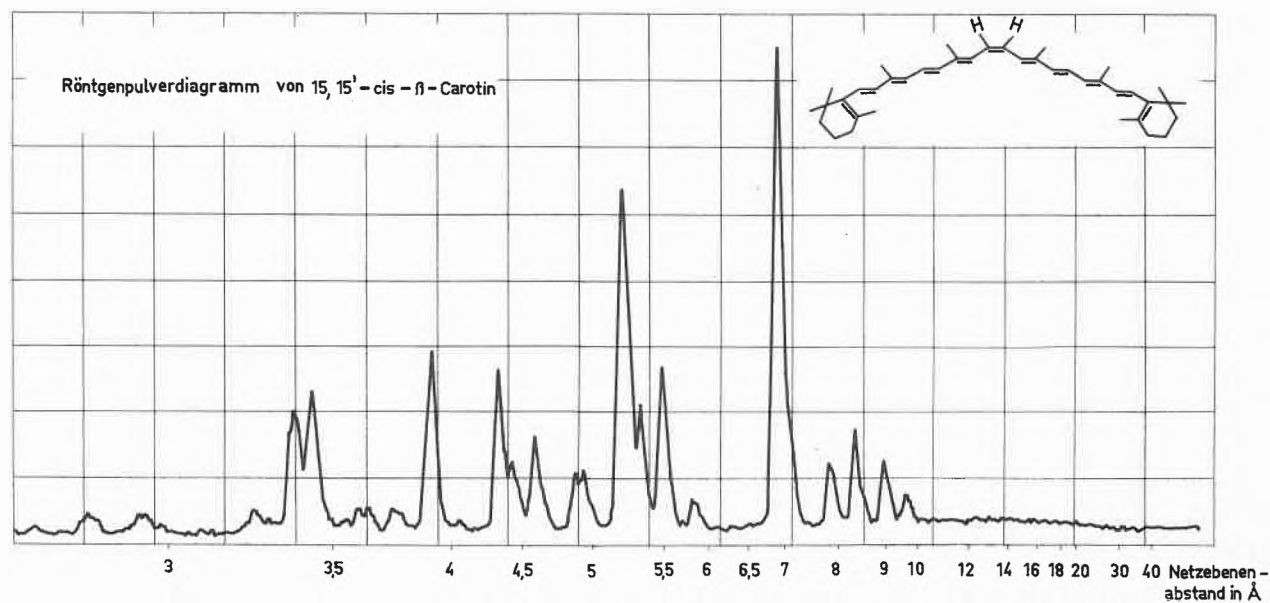
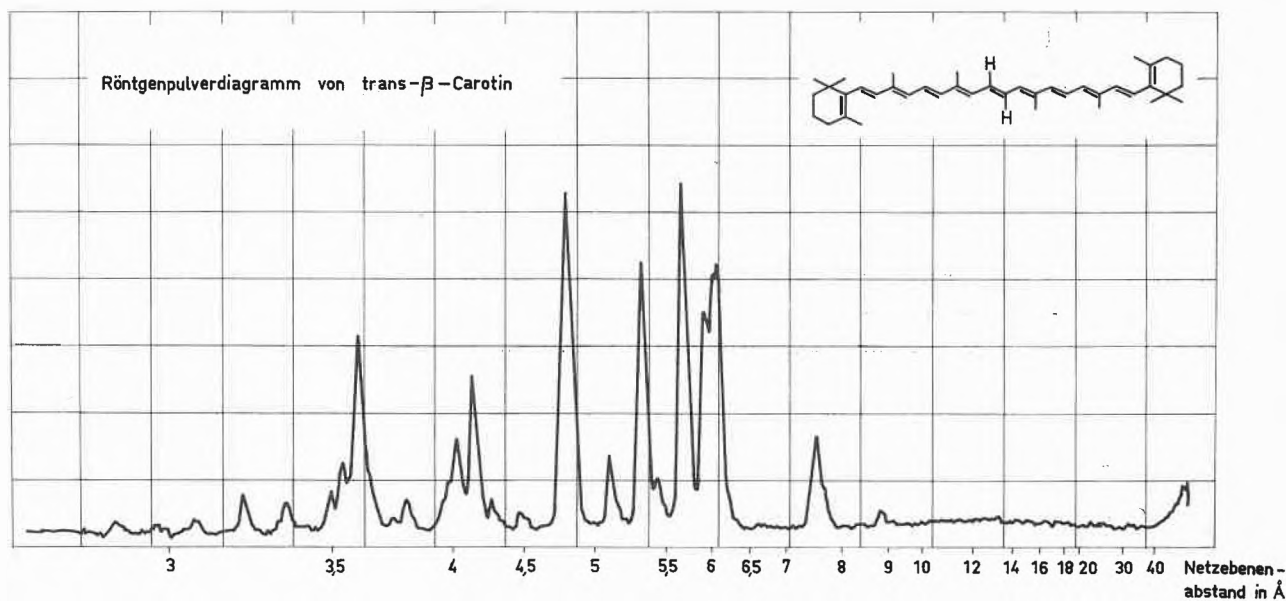


Abb. 14

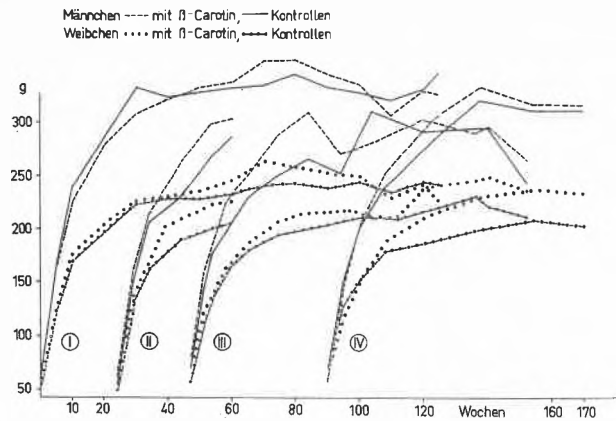


Abb. 15. Durchschnittsgewicht von Ratten mit 0,1% β -Carotin im Futter, vier Generationen

Gebrauchsformen

Die Carotinoide sind im allgemeinen äußerst luftempfindliche Substanzen und in wässrigen Medien praktisch unlöslich. Die reinen, bei der Synthese anfallenden Kristalle lösen sich in Ölen und Fetten nur sehr langsam und in geringer Menge. Für ihre Verwendung in der Lebensmittelindustrie müssen deshalb beständige, leicht verarbeitbare und im zu färbenden Produkt genügend lösliche Gebrauchsformen geschaffen werden.

Die Färbung der Margarine mit β -Carotin erfolgt bei der Fabrikation zweckmäßigerweise in der geschmolzenen Fettphase. Um eine homogene Fettfärbung zu erzielen, ist es unerlässlich, daß sich das zugefügte β -Carotin in kürzester Zeit unter den üblichen Fabrikationsbedingungen vollständig löst. Dies wird erreicht mit einer besonders für die Margarine- und Fettfärbung geschaffenen Anwendungsform, einer Mikrokalldispersion von β -Carotin in Öl oder Fett (Farbtafel I). Mehr als 90% der darin enthaltenen Mikrokalldispersion sind kleiner als 10 μ . Dadurch ist die Oberfläche stark vergrößert und die Lösungsgeschwindigkeit entsprechend erhöht.

Für die Färbung von Butter und Rahm wurde eine noch leichter lösliche Gelform entwickelt³⁸. Zu diesem Zweck wird die Mikrokalldispersion bei 50° mit einem pflanzlichen Öl verrührt, das eine geringe Menge Palmitinsäure enthält. Auf diese Weise entsteht ein bei Raumtemperatur gelierendes Produkt, das sich beim Rühren verflüssigt und leicht mit Butter und Rahm vermischt.

In den erwähnten Anwendungsformen wäre die Luftempfindlichkeit infolge der großen Oberfläche des β -Carotins sehr stark erhöht, wenn die Mikrokalldispersion nicht in Öl dispergiert würden. Aus der Stabilitätsprüfung bei 45° (Abb. 16) geht deutlich hervor, daß die Mikrokalldispersion in Pulverform als Gebrauchsform ungeeignet sind. Der Gehaltsverlust des makrokristallinen β -Carotins beträgt beim Lagern bei 45° nach sechs Wochen 20%, derjenige des Mikrokalldispersionspulvers unter den gleichen Be-

dingungen 70%. Die Suspension der Mikrokalldispersion in Öl (z. B. Arachisöl) hingegen zeigt praktisch keinen Gehaltsverlust und ist somit noch beständiger als β -Carotin in makrokristalliner Form.

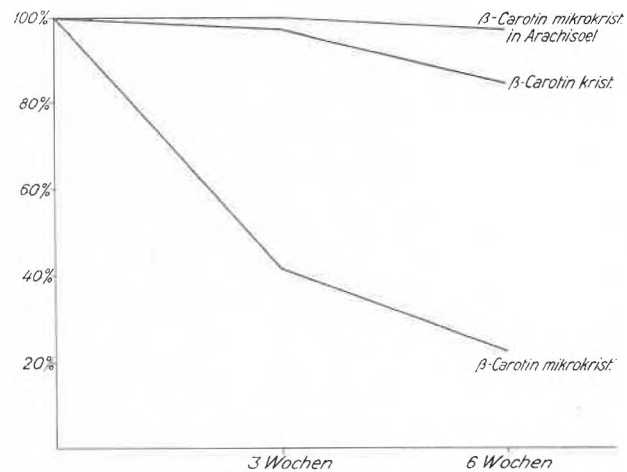


Abb. 16. Stabilität von β -Carotinpräparaten bei 45°

Die Mikrokalldispersion erhöht, wie oben erwähnt, die Lösungsgeschwindigkeit des β -Carotins, dagegen kann die gelöste Substanzmenge pro Volumeneinheit dadurch nicht beeinflusst werden. Eine Erhöhung der Konzentration der gelösten Substanz wird jedoch durch kurzes Erhitzen von β -Carotin in Öl auf über 100° erreicht³⁹. Dabei stellt sich ein Gleichgewicht zwischen all-*trans*- β -Carotin und verschiedenen *cis*-Formen ein. Eine solche Öllösung zeigt eine leichte Farbverschiebung gegen Gelb und eine etwa 10prozentige Verminderung der Provitamin-A-Wirksamkeit.

Für Fruchtsäfte, Suppenprodukte und Dessertmischungen wurde eine wasserdispergierbare Form entwickelt⁴⁰. Zu diesem Zweck wird eine übersättigte, ölige Carotininlösung unter Zusatz von Zucker in Gelatine emulgiert. Durch Versprühen der Emulsion und Auffangen in Stärkepulver erhält man ein Präparat in Form trockener Kügelchen, «beadlets» (Farbtafel II). Diese bilden beim Lösen in Wasser eine feine Emulsion, die dem Auge homogen erscheint, in der man aber unter dem Mikroskop Öltröpfchen erkennt (Farbtafel II).

Ölfreie Präparate, die sich in wässrigem Medium (z. B. Fruchtsäfte) kolloidal lösen, sind zurzeit im Versuchsstadium. Das Farbbild (Farbtafel I) zeigt, wie sich ein derartiges β -Carotinpräparat unter Gelierung kolloidal in Wasser löst.

Die auf der Farbtafel II abgebildete Flaschenreihe enthält reines Zuckerwasser, das nur mit β -Carotin und dem rotstichigeren β -Apo-8'-carotinal (C_{30}) gefärbt wurde. Sie läßt die Mannigfaltigkeit der Farbtöne erkennen, die man mit diesen beiden Provitamin-A-Verbindungen erzielen kann.

³⁸ H. KLÄUI und H. MOOR, Schweiz. Pat. 338350.

⁴⁰ J. C. BAUERNFEIND und R. H. BUNNELL, U.S. Pat. 2861891 vom 13. Dezember 1956.

³⁸ R. H. BUNNELL und J. C. BAUERNFEIND, U.S. Pat. 2916385.

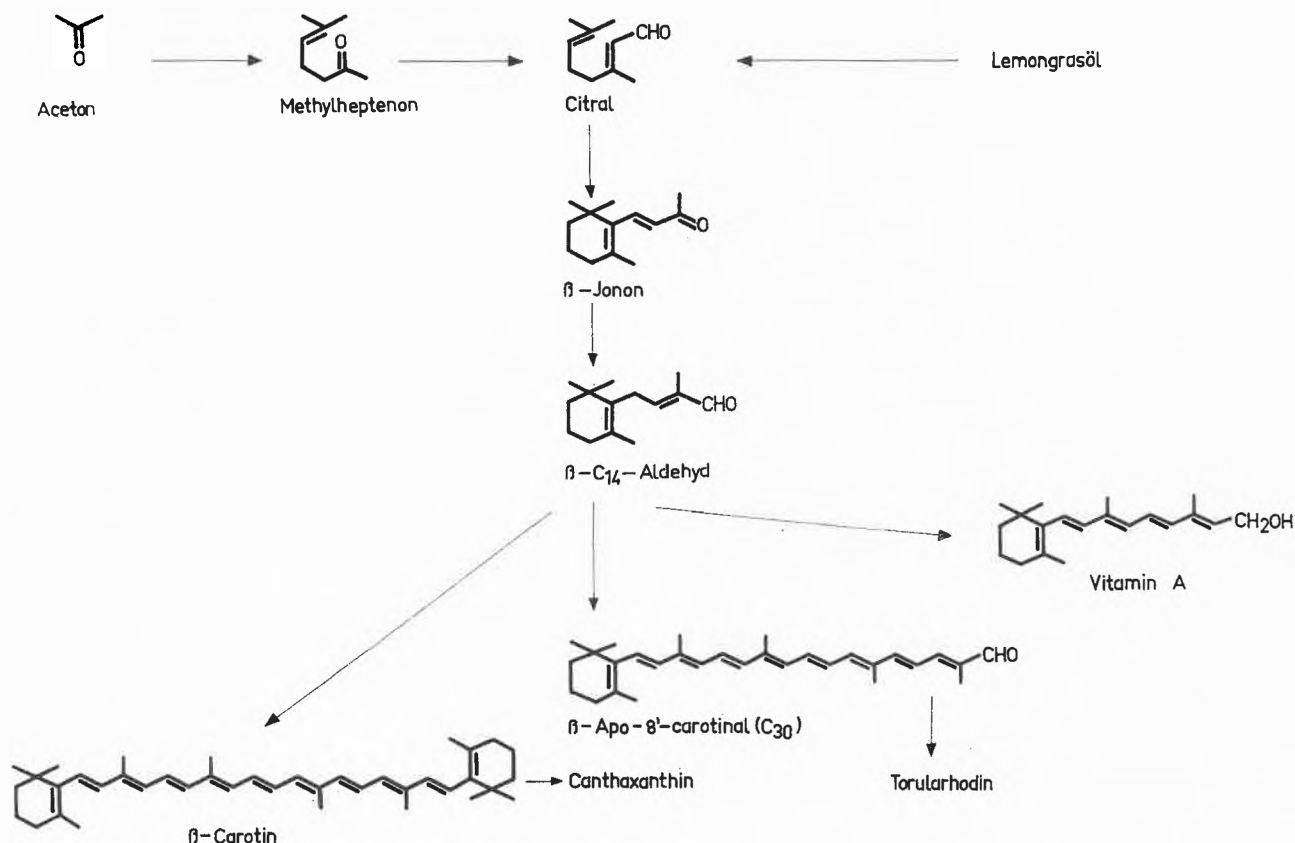


Abb. 17. Industrielle Synthesen

Anwendung von Carotinoiden in der Geflügelhaltung

Seit fünfundzwanzig Jahren ist bekannt⁴¹, daß sauerstoffhaltige Carotinoide, die mit dem Futter aufgenommen werden, für die Färbung von Eigelb, Schnabel und Beinen zahlreicher Vögel verantwortlich sind. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit werden in modernen Geflügelzuchtereien die Tiere statt auf Grünflächen in Käfigen oder auf Tiefstreu gehalten und mit energiereichem, konzentriertem, oftmals Carotinoid-armem Futter ernährt. Bei Intensivhaltung stehen dem Geflügel oft nicht genügende Carotinoidmengen im Futter zur Verfügung, was zu schwach pigmentiertem Eidotter und blasser Hautfarbe der Tiere führt. Um dem entgegenzuwirken, ist es notwendig, das Futter mit Carotinoidzusätzen anzureichern.

Zahlreiche Versuche⁴² ergaben, daß sich von den heute technisch zur Verfügung stehenden Carotinoiden β -Apo-8'-carotinal (C₃₀) und Canthaxanthin am besten eignen. Das Farbbild (Farbtafel II) zeigt oben links das aufgeschlagene Ei einer mit Carotinoid-armen Grundfutter ernährten Henne. Durch Zusatz von β -Apo-8'-carotinal

(C₃₀) zum Intensivfutter (beide Eier unten im Bild) gelingt es, jede beliebige, natürliche Eidotterfärbung zu erzielen.

Zusatz von Canthaxanthin bewirkt eine deutliche Pigmentierung von Haut und Läufen des Geflügels. Das Farbbild (Farbtafel II) zeigt oben ein mit Carotinoid-armem Intensivfutter gemästetes Huhn (blasse Hautfarbe!) im Vergleich zu einem mit demselben Grundfutter, aber zusätzlich mit Canthaxanthin ernährten Tier.

Schlußbemerkungen

Abschließend sei die industrielle Synthese der Biosynthese der Carotinoide gegenübergestellt und die Stellung der Carotinoide in der Naturstoffklasse der terpenoiden Verbindungen aufgezeigt. Die industrielle Synthese (Abb. 17) basiert auf Citral, einem Monoterpen-Aldehyd, der totalsynthetisch oder aus Lemongrasöl gewonnen wird. Sie führt über β -Jonon und β -C₁₄-Aldehyd einerseits zum β -Carotin und Canthaxanthin, andererseits zum β -Apo-8'-carotinal (C₃₀) bzw. β -Apo-8'-carotinsäure (C₃₀)-ester sowie Torularhodin und Vitamin A.

Die Biosynthese dieser Verbindungen geht aus von Acetat (Abb. 18). Über den C₅-Baustein Isopentenylpyrophosphat und die C₂₀-Einheit entsteht Phytoen und

⁴¹ H. BROCKMANN und O. VÖLKER, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* 224 (1934) 193.

⁴² P. STEINEGGER, K. STREIFF und P. ZELLER, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 48 (1957) 445.

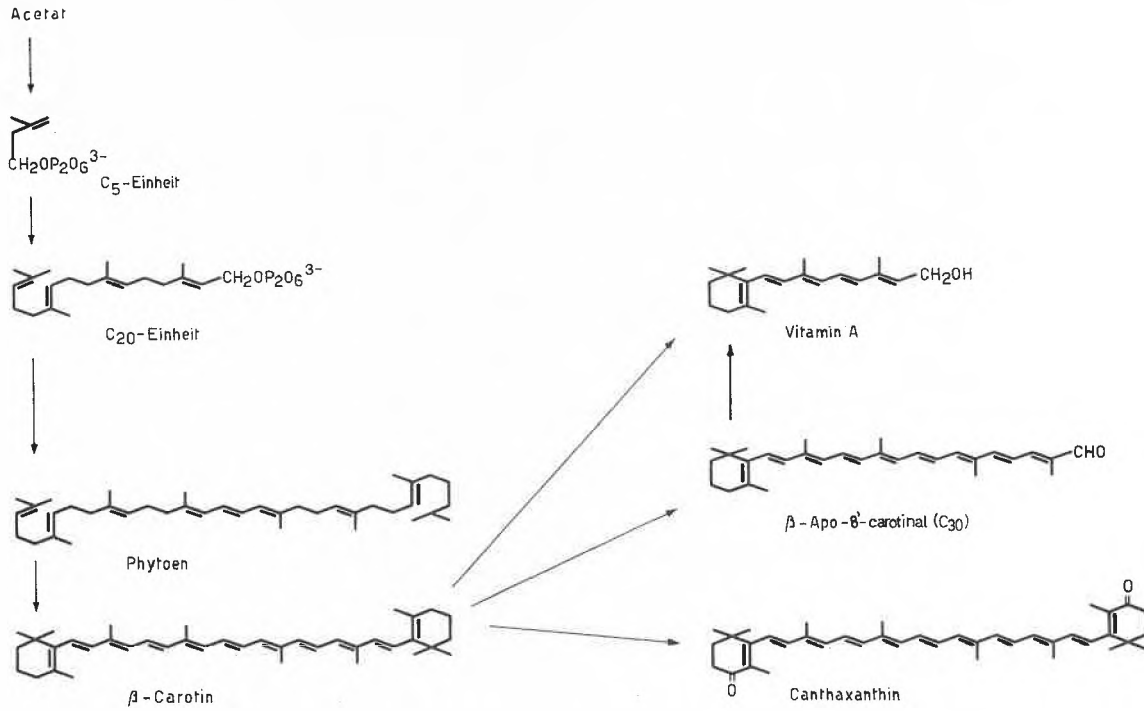


Abb. 18. Carotinoid-Biosynthese

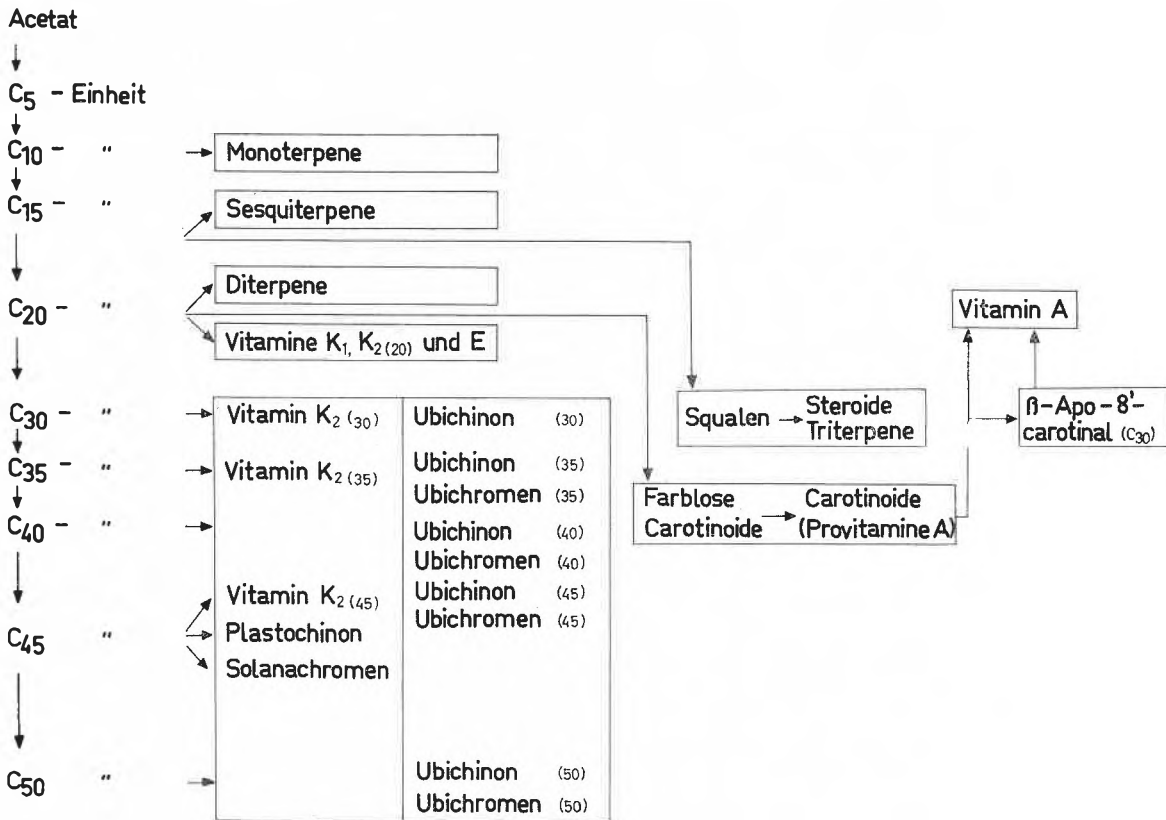


Abb. 19. Biogenese terpenoider Verbindungen

daraus β -Carotin. Durch Oxydation der beiden Allylstellungen des konjugierten Systems der Doppelbindungen von β -Carotin entsteht Canthaxanthin. Einseitiger oxydativer Abbau von β -Carotin ergibt β -Apo-8'-carotinal (C_{30}). Spaltung von β -Carotin in der Mitte und Abbau von β -Apo-8'-carotinal (C_{30}) führen zu Vitamin A.

Abb. 19 veranschaulicht die biogenetische Stellung der Carotinoide innerhalb der Terpenverbindungen. Die Zelle baut sich durch schrittweise Kondensation von Isopren (C_5)-Einheiten die links angegebenen terpenoiden Kohlenstoffketten auf. Durch weitere Umwandlungen derselben entstehen die umrahmt angegebenen Verbindungsklassen. Beispielsweise führt die C_{10} -Einheit zu den Monoterpenen, die C_{15} -Kette zu den Sesquiterpenen. Aus der C_{20} -Komponente leiten sich die Diterpene und durch Kondensation mit aromatischen Komponenten die Vitamine K_1 , $K_{2(20)}$ und E ab. Aus den längeren Terpenketten (C_{30} bis C_{50}) entstehen die Vitamine K_2 ,

die Ubichinone, das Plastochinon (oder Kofferchinon) und deren Umwandlungsprodukte, wie die Ubichromene und das Solanachromen^{43,44}. Squalen, die Muttersubstanz der Steroide und Triterpene, bildet sich durch Verknüpfung von zwei C_{15} -Einheiten. Die Dimerisierung der C_{20} -Kette führt über die Stufen der farblosen Carotinoide zu den Carotinoid-Pigmenten.

Die Realisierung der industriellen Synthese mehrerer Carotinoide ist das Ergebnis jahrelanger Bemühungen, bei denen Naturstoffchemiker, Synthetiker, Verfahrensentwickler, Analytiker, Physiko-chemiker, Biologen und Mediziner zusammenwirkten. Es ist uns ein Bedürfnis, unseren Kollegen und Freunden auch an dieser Stelle für ihren Einsatz und die gute Zusammenarbeit herzlich zu danken.

⁴³ R. RÜEGG, A. LANGEMANN, G. RYSER und O. ISLER, *Chimia* 14 (1960) 129.

⁴⁴ O. ISLER, R. RÜEGG und A. LANGEMANN, *Chem. Weekbl.*, im Druck.

Verzeichnis der Vorträge
Table des matières
Contents

B. PULLMAN: Quelques aspects de la relation entre la structure moléculaire et les spectres ultra-violets	4
G. SCHEIBE: Die energetische Lage angeregter Zustände bei Molekeln und Farbstoffen und ihre Beziehung zu chemischen und photochemischen Eigenschaften	10
H. LABHART: Methoden der Zuordnung von Absorptionsbanden von Farbstoffen zu berechneten Übergängen	20
J. CZEKALLA: Zwei elektro-optische Methoden zur Bestimmung von Dipolmomenten angeregter Moleküle	26
M. PESTEMER: Über die Infrarotabsorptionsspektren von Polymethinfarbstoffen	31
E. HEILBRONNER: Über benzologe Tropylium-Kationen: ein Beitrag zur Kenntnis der Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe aromatischer Systeme	35
U. GUGERLI: Zur Bestimmung relativer Farbstoffstärken auf farbmatischem Wege	39
H. KUHN: Analogiebetrachtungen und Analogrechner zur quantenmechanischen Behandlung der Lichtabsorption der Farbstoffe	53
G. PORTER: The Role of the Triplet State in Dye Photochemistry	63
F. DÖRR: Ursachen der Eigenschaften von Farbstoffen als Faserschädiger und -nichtschrädiger, Modellvorstellungen zur Primärreaktion	63
A. VAN DORMAEL: La dégénérescence mésomérique des colorants polyméthiniques	67
O. RIESTER: Über Neutrocyanine	75
K. DIMROTH: Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Farbe organischer Verbindungen	80
L. G. S. BROOKER: Discussion on the Paper Presented by Professor K. Dimroth	87
R. WIZINGER: Die Inversion der Auxochrome	89
E. B. KNOTT: Merocyanines Derived from 2-Hydroxy- and 2-Mercaptothiazoles. Their Synthesis and Absorption Properties	106
G. E. FICKEN and J. D. KENDALL: The Influence of Bridging on the Colour of Polymethin and Aza-methin Dyes	110
H. LARIVE et R. DENNILAULER: Structure et propriétés chimiques de la «base méthylène» dérivée du 2-méthyl benzothiazole	115
H. WAHL: Nouveaux colorants azoïques dérivés des composés à méthyle réactif	126
S. HÜNIG: Neue Wege in die Azochemie	133
F. SUCKFÜLL und H. DITTMER: Synthese unsymmetrischer Azoverbindungen	137
W. BRADLEY and J. D. THOMPSON: Reactions of Diazonium Salts with Phenols and Amines in Non-Aqueous Media	147
H. NAKATEN: Kontinuierliche Herstellung von Azofarbstoffpigmenten	156
H. BAUMANN und J. DEHNERT: Neue Synthesen für Diazastyrylfarbstoffe	163
J. VOLTZ: Azamethine	168
C. PRESTON and A. S. FERN: The Fixation of Dyes, Containing a Dichloro-s-Triazinyl Group, on Cellulose	177
H. ZOLLINGER: Untersuchungen über den Färbemechanismus von Reaktivfarbstoffen	186
H. HOPFF: Über fluorsubstituierte Farbstoffe	193
R. SUREAU: Relation entre constitution, couleur et solidités à la lumière dans la série des colorants indazoliques basiques	195
H. SCHENKEL: Zur Darstellung der Leukoschwefelsäureester von Küpenfarbstoffen	203
O. ISLER, R. RÜEGG und P. SCHUDEL: Synthetische Carotinoide zur Färbung von Lebensmitteln	208

Cronique Chronik Cronaca

Emile Cherbuliez, 70^e anniversaire

Le 22 janvier, le professeur EMILE CHERBULIEZ a fêté son 70^e anniversaire. Ce jubilé paraît en avance, ans tant cet homme est encore jeune et plein d'énergie. Si l'emprise de l'âge est une défaillance de l'âme, le professeur CHERBULIEZ ne l'a pas connue.

EMILE CHERBULIEZ est né à Mulhouse le 22 janvier 1891. Après ses études de chimie à l'École Polytechnique Fédérale, qu'il termine en 1917 par un doctorat ès sciences, il se rend à Munich où il acquiert le grade de Dr. phil. de l'Université de cette ville, sous la direction de WILLSTÄTTER. Ce grand savant lui donna le goût de la chimie des substances naturelles qui devait prendre dans notre pays un si remarquable essor. Il devint privat-docent de l'Université de Genève en 1920, puis professeur extraordinaire de chimie pharmaceutique en 1925, professeur ordinaire de chimie pharmaceutique et de chimie organique spéciale en 1939 et, finalement, professeur ordinaire de chimie organique et pharmaceutique en 1952.

Les travaux du professeur EMILE CHERBULIEZ exposés dans 164 publications, portent surtout sur deux domaines. Le premier a trait à l'étude des substances naturelles telles que la caséine, ses constituants protidiques, sa transformation en *para*-caséine; le second, qui est la voie où le professeur CHERBULIEZ a fait école, concerne l'étude des esters phosphoriques. Intéressé par l'importance fondamentale des dérivés phosphoriques dans les phénomènes vitaux, il a fait porter ses travaux sur les agents de phosphorylation, l'étude cinétique des hydrolyses d'esters phosphoriques en relation avec les substitutions effectuées dans le reste de la molécule.

Ce qui frappe l'esprit au premier abord chez le savant, c'est l'intelligence très pénétrante, prompte à percevoir et à orienter les problèmes scientifiques, puis son don d'exposition des données acquises et de leurs relations. Sa bienveillance, alliée à un esprit libéral et hospitalier, sont d'autres aspects de la personnalité du professeur EMILE CHERBULIEZ.

Ses dons de savant et ses qualités humaines lui ont valu de devenir en 1948 rédacteur en chef des *Helvetica Chimica Acta* où son activité est très estimée, en 1955, Président du Comité Suisse de la Chimie et en 1960 Président de la Commission Suisse de la Science Atomique.

Nous lui présentons, à l'occasion de cet anniversaire, nos meilleurs vœux de santé et nous espérons qu'il pourra poursuivre longtemps encore sa belle activité.

P. Baudet

Universität Basel. Auf Antrag der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät wurde an Dr. H. SCHWANDER die Venia docendi für Mineralogie-Petrographie erteilt, und auf Antrag der Medizinischen Fakultät erhielt Dr. MATHIS STAEHELIN die Venia docendi für Physiologische Chemie.

Universität Genf. Dr. BERNARD GLASSON, Genf, wurde zum außerordentlichen Professor für *materia medica* und Arzneiverordnungslehre an der Universität Genf ernannt. Dr. GLASSON ist gleichzeitig Professor für biochemische Pharmakologie an der Universität Freiburg.

Universität Zürich. Dr. med. FRANZ BORBELY hat sich für das Gebiet der Toxikologie habilitiert.

Eidgenössische Technische Hochschule. Dr. CHRISTOPH WEHRLI wurde zum Assistenzprofessor für Mechanik, mit Amtsantritt auf den 1. April 1961, ernannt.

Ehrung. Die Universität Besançon verlieh Professor HENRI MUGELI von der Universität Neuenburg, Leiter des Schweizerischen Uhrenforschungslaboratoriums, den Ehrendoktor.

Eidgenössische Kommission für Atomenergie. Der Bundesrat hat vom Rücktritt der Herren Prof. Dr. P. SCHERRER, Prof. Dr. B. BAUER, Nationalrat REICHLING, Dr. E. STEINER, Dr. W. BOVERI, Dr. H. SCHINDLER und Dr. E. WYSS als Mitglieder der eidgenössischen Kommission für Atomenergie, unter Verdankung der geleisteten Dienste, Kenntnis genommen. Für die Amtsdauer 1961 bis 1964 wurden in die Kommission für Atomenergie neu gewählt: H. BÜHLER, Ingenieur, Winterthur, Prof. Dr. P. HUBER, Basel, Direktor R. JURI, Brugg, Direktor Dr. R. SONTHEIM, Baden, und als neues stellvertretendes Mitglied Dr. B. HARDMEIER, Bern.

Materialprüfstelle für Baustoffe. Am Zentralschweizerischen Technikum in Luzern ist eine Materialprüfstelle für Baustoffe eröffnet worden.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Association des Chimistes de Genève. 3, 6 et 7 février : Trois conférences du Professeur J. CATHALA (Directeur de l'Institut du génie chimique de l'Université de Toulouse).

Basler Chemische Gesellschaft. 26. Januar: Prof. Dr. C. D. NENITZESCU (Organisch-Chemische Forschungslaboratorien der Akademie der R.V.R., Bukarest), Über die Cyclobutadienfrage. – 9. Februar: Prof. Dr. A. R. BATTERSBY (Department of Organic Chemistry, University of Bristol), Researches on Alkaloid Biosynthesis.

Berner Chemische Gesellschaft. 27. Januar: Prof. Dr. E. CHERBULIEZ (Organisch-Chemisches Institut der Universität Genf), Altes und Neues über Phosphorsäureester.

Berner Biochemische Vereinigung. 3. Februar: Professeur P. GRABAR (Institut Pasteur, Paris), L'analyse immuno-électrophorétique (principe et exemples d'applications). – 17. Februar: Professeur A. J. NORDMANN (Université de Paris et de Nantes), Variations pathologiques des acides organiques chez l'homme.

Chemische Gesellschaft Zürich. 25. Januar: Prof. Dr. C. D. NENITZESCU (Organisch-Chemische Forschungslaboratorien der Akademie der R.V.R., Bukarest), Über die Cyclobutadienfrage. – 8. Februar: Prof. Dr. A. R. BATTERSBY (Department of Organic Chemistry, University of Bristol), Research on Alkaloid Synthesis.

Photographisches Kolloquium ETH, Zürich. 26. Januar: Dr. W. F. BERG (Research Laboratory, Kodak Ltd., Wealdstone-Harrow), Bericht über die Londoner Tagung «The Ultimate Sensitivity in Photography, Today and Tomorrow». – 9. Februar: Dr. J. POURADIER (Kodak-Pathé S.A., Vincennes), Utilisation des couleurs d'interférence pour l'étude des cristaux minces d'halogénure d'argent – Observations sur la structure des cristaux d'halogénure d'argent.

Vereinigung schweizerischer Betriebsingenieure (ETH) Zürich. 9. Februar: Oberstdivisionär Dr. E. SCHUMACHER, Seelische Voraussetzungen der Zusammenarbeit.

Kernenergie-Katalog. Die europäische Kernenergie-Agentur des Europäischen Wirtschaftsrates (OECE) hat ihren Katalog für Kurse über Kernenergie in den OECE-Staaten neu herausgebracht. Dieser Katalog, der das akademische Jahr 1960/61 umfaßt, bringt Einzelheiten über Schulungskurse auf dem Gebiet der Kernenergie an ungefähr 170 westeuropäischen Universitäten, technischen Hochschulen und Forschungszentren. Er soll Studenten, die ihre Kenntnisse auf dem Gebiet der Atomenergie erweitern wollen, bei der Auswahl der verfügbaren Ausbildungsmöglichkeiten behilflich sein. Der Katalog ist erhältlich bei der Europäischen Kernenergie Agentur der OECE, 38, boulevard Suchet, Paris 16^e.

Konstruktion einer Destilliersäule unter Verwendung eines Analog-Digital-Rechensystems. Im Sommer 1959 begann ein von Redifon Ltd., England, unter dem Namen Radic eingeführtes neues Rechensystem die Kalkulation für die Konstruktion von Großfraktionierungssäulen für die Raffinationsbetriebe einer der großen Erdölgesellschaften. Der Vorteil des Radic-Systems (Redifon-Analog-Digital-Rechensystem) liegt in dem digitalen Speichersystem, mit dem es im Gegensatz zu gewöhnlichen Analogrechnern ausgerüstet ist, und mit dem Teilergebnisse der Rechnung gespeichert werden können. Es stellt eine völlig neue Idee dar, bei der Stabilität, bequeme Eingabe- bzw. Ausgabegeräte und Großspeicherung des Digitalrechners mit der Betriebsgeschwindigkeit, einfachen Programmierungsmöglichkeiten und den niedrigen Erstellungskosten eines Analogrechners in geeigneter Weise verbunden sind. Eine Grundanlage, die später erweitert werden kann, kostet etwa £ 10000. Alle weiteren Auskünfte erteilt: John Hallock, Ltd., 132/4, Fleet Street, London E. C. 4 (England).

Plastimira. Die Zeitschrift *Plastimira* der Dow Chemical International, die im Interesse einer besseren Verwendung von Kunststoffmaterialien publiziert wird, ist jetzt der gesamten Industrie zugänglich. Sie erscheint viermal jährlich in den Sprachen Deutsch, Französisch, Italienisch, Spanisch und Englisch. Alle Firmen, die Kunststoffmaterialien zum Spritzgießen oder Strangpressen verwenden, erhalten *Plastimira* auf Anfrage gratis. Die Bestellungen sollen auf firmeneigenem Briefpapier unter Angabe der gewünschten Sprache an die nachstehende Adresse gerichtet werden: *Plastimira*, Dow Chemical International Limited S. A., Beethovenstraße 32, Zürich 2.

Achema-Jahrbuch 1959/1961. Das im Auftrag der Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, von H. BRETSCHNEIDER herausgegebene *Achema-Jahrbuch 1959/1961* liegt vor. Es dient den Teilnehmern an der Achema-Ausstellungstagung, die vom 9. bis 17. Juni in Frankfurt am Main stattfindet (vgl. *Chimia* 14 [1960] 292), zur Vorbereitung und ist außerdem ein zuverlässiges Nachschlagewerk von bleibendem Wert. Sein im Vergleich zu den früheren Ausgaben wesentlich vergrößerter Umfang machte seine Herausgabe in zwei Bänden erforderlich. Es wird allen namentlich angemeldeten Besuchern der Achema 1961 im Rahmen der Teilnehmergebühren unberechnet zugesandt.

Leipziger Frühjahrsmesse. Die diesjährige Leipziger Frühjahrsmesse findet in der Zeit vom 5. bis 14. März 1961 als Technische Messe und als Mustermesse für Gebrauchs- und Verbrauchsgüter auf einer Ausstellungsfläche von rund 300 000 m² statt. Aus etwa fünfzig Ländern werden rund 9000 Aussteller erwartet.

12. Technische Ausstellung in London. Diese Ausstellung findet vom 15. bis 17. März 1961 statt und wird veranstaltet von der Oil and Colour Chemists' Association, Wax Chandlers' Hall, Gresham Street, London E. C. 2.

Elektrotechnische Ausstellung. Ebenfalls in London findet vom 5. bis 9. April 1961 eine Elektrotechnische Ausstellung statt, veranstaltet von Electrical Engineers' A.S.E.E. Exhibition Ltd., 6 Museum Street, London W.C. 1.

Konferenz der IAEO über Kernelektronik. Die Internationale Atomenergie-Organisation beabsichtigt, im Mai 1961 in Belgrad eine wissenschaftliche Konferenz über Kernelektronik durchzuführen; damit wird auch eine Ausstellung elektronischer Apparate und Einrichtungen in Verbindung stehen.

5. Europäischer Kongreß über Molekularspektroskopie. Dieser Kongreß wird vom 29. Mai bis 3. Juni 1961 in Amsterdam stattfinden. Er wird veranstaltet von der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie, der Königlich-Niederländischen Chemischen Gesellschaft und der Niederländischen Physikalischen Gesellschaft. Nähere Auskunft erteilt: Dr. D. H. ZIJP, Sekretariat des 5. Europäischen Kongresses über Molekularspektroskopie, Nieuwe Achtergracht 123, Amsterdam-C (Niederlande).

5. Internationales Symposium über freie Radikale. Dieses Symposium findet vom 5. bis 7. Juni 1961 in Uppsala (Schweden) statt. Man will besonders die experimentellen Methoden zur Untersuchung der Eigenschaften freier Radikale und der Wechselwirkung von eingeschlossenen Radikalen bei tiefen Temperaturen behandeln. Vortragsanmeldungen sind bis zum 31. Januar 1961 erbeten; die Manuskripte der Vorträge sollten bis zum 1. Mai eingereicht werden. Nähere Auskunft erteilt: Fifth International Symposium on Free Radicals, Institute of Physical Chemistry, Uppsala (Schweden).

Internationales RILEM-Symposium. Die Réunion Internationale des Laboratoires d'Essais et de Recherches sur les Matériaux et les Constructions (RILEM) veranstaltet vom 30. Juli bis 6. August 1961 in Prag ein Symposium über die Dauerhaftigkeit von Beton. Auskunft erteilt: Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Institut für theoretische und angewandte Mechanik, Solinova 7, Praha 6, Dejvice.

18. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie. Das zweite Rundschreiben betreffend diesen Kongreß, der vom 6. bis 12. August 1961 in Montreal stattfinden wird (vgl. *Chimia* 14 [1960] 382), ist erschienen. Verfasser von Beiträgen werden gebeten, den Vordruck «A», der dem Rundschreiben beiliegt, sowie die ausführliche Inhaltsangabe bis spätestens 15. Februar 1961 beim Sekretariat des Zentralkomitees, 18. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie, National Research Council, Ottawa (Kanada), einzureichen. Exemplare des Rundschreibens können von der gleichen Adresse bezogen werden.

Internationales Symposium für mikrochemische Arbeitsmethoden. Unter dem Patronat der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie organisiert die Metropolitan Microchemical Society in The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, vom 13. bis 18. August 1961 ein Internationales Symposium für mikrochemische Arbeitsmethoden, verbunden mit einer Ausstellung über Laboratoriumseinrichtungen und Chemikalien. Es ist vorgesehen, eine besondere Sitzung abzuhalten, in der Teilnehmer neue, nicht im Handel befindliche Apparaturen und Techniken, die sie selber entwickelt haben, vorführen können. Für nähere Auskunft wende man sich an Mr. HOWARD J. FRANCIS jr., Vice Chairman, International Symposium on Microchemical Techniques, c/o Pennsalt Chemicals Corporation, Post Office Box 4388, Philadelphia 18, Pennsylvania (U.S.A.).

Fatipec-Kongreß 1962. Dieser internationale Kongreß findet vom 21. bis 25. Mai 1962 in der Rhein-Main-Halle in Wiesbaden statt. Das Tagungsthema lautet: Die heutigen wissenschaftlichen Grundlagen der Herstellung, Anwendung und Untersuchung von Pigmenten, Bindemitteln, Anstrichstoffen und Druckfarben. Veranstalter ist die Fédération d'Associations de Techniciens des Industries des Peintures, Vernis, Emaux et Encres d'Imprimerie de l'Europe Continentale (Fatipec), Sitz Paris.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Communications de l'Association Suisse des Chimistes
Comunicazioni dell'Associazione Svizzera dei Chimici

**Bericht über die Tätigkeit des Schweizerischen
Chemiker-Verbandes im Jahre 1960**

Der Schweizerische Chemiker-Verband hat ein Jahr ruhiger Entwicklung und fruchtbarer Arbeit hinter sich. Das Hauptgewicht seiner Tätigkeit verlegte er wieder auf das wissenschaftliche Gebiet, was in den drei Tagungen zum Ausdruck kommt. Es darf aber schon hier (besonderer Bericht siehe untenstehend) auch auf die Monatsschrift des Verbandes, die *Chimia* hingewiesen werden, die dank einem guten Ergebnis der letztjährigen ILMAC (die ILMAC II ist für den Herbst 1962 geplant) in erfreulicher Weise ausgebaut werden konnte.

Arbeitstagungen

Die Wintertagung am 30. Januar 1960 in Zürich, verbunden mit der Generalversammlung, war der *Petrochemie* (Petroleumchemie) gewidmet (siehe *Chimia* 14 [1960] 27). Die Sommer-tagung fand in größerem Rahmen als *Symposium über Farbenchemie* vom 24. bis 29. Juni 1960 in Basel statt (siehe *Chimia* 14 [1960] 88). Das Patronat hatten die Basler Farbenfabriken CIBA AG, SANDOZ AG und GEIGY AG unter Mitwirkung des Institutes für Farbenchemie der Universität Basel übernommen. Die Durchführung bei ganz geringen Kosten für den Teilnehmer und namentlich die Veröffentlichung aller Vorträge im vorliegenden Heft der *Chimia* waren nur durch die großzügige Unterstützung der drei Basler Firmen möglich. Dafür, aber auch für die große Arbeit zur Vorbereitung der Vortragsreihe durch das wissenschaftliche Komitee danken wir allen Beteiligten sehr. Die Herbsttagung befaßte sich mit *Pyrochemie* (siehe *Chimia* 14 [1960] 356) und fand bei der Werkzeugmaschinenfabrik Oerlikon, Bühle & Co., Zürich-Oerlikon, statt. Neben den fünf Vorträgen waren auch die Demonstrationen und Filmvorführungen sehr eindrucklich. Die Bereitschaft der Firma sei hier besonders dankbar erwähnt.

Mitgliederbewegungen 1960

Mitgliederbestand am 1. Januar 1960	1084
Eintritte	45
Austritte	31
Gestorben	8
Abgereist	2 . . 41
Zuwachs	4 . . 4
Mitgliederbestand am 1. Januar 1961	1088

Durch den Tod haben wir folgende Mitglieder verloren:

E. VON ALLMEN, Burgdorf
 Prof. Dr. A. BIELER, Zug
 AUGUSTE ROUVE, Genève
 Dr. CH. SCHWEIZER, Gersau
 Prof. Dr. W. TREADWELL, Zollikon
 E. WEYMUTH, dipl. chem., Aarau
 Dr. MAX ZÜRCHER, Zürich
 Dr. CASPAR ZWICKY, Herisau

Gesellschaftliches

Nach der Generalversammlung in Zürich fand das Jahresessen im üblichen Rahmen statt. Anlässlich des Symposiums über Farbenchemie versammelten sich gegen 200 Teilnehmer im Wildtschen Haus zu einem Bankett. Es darf festgestellt werden, daß unsere gesellschaftlichen Veranstaltungen immer

in gediegener Form durchgeführt werden und daß die Teilnehmer davon befriedigt sind. Leider mußten wir uns bis jetzt fast immer mit einer bescheidenen Teilnehmerzahl begnügen.

Die Chemiker-Kammer

Mit der Herausgabe des Berufsbildes *Der Hochschulchemiker* ist eine der wesentlichen Aufgaben, die der Kammer im laufenden Jahr gestellt war, gelöst. Die Vorarbeiten waren schon im letzten Jahr weitgehend abgeschlossen, so daß kein Anlaß bestand, die Kammer im laufenden Jahr einzuberufen. Einzelne Mitglieder haben sich dennoch mit besonderen Problemen im Bereiche der Standesfragen befaßt.

Beziehungen zu andern Organisationen

Die Verbindungen zu einer Reihe in- und ausländischer Institutionen mit ähnlicher Zielsetzung wie der Schweizerische Chemiker-Verband wurden in unveränderter Form gepflegt. An kleineren Veranstaltungen der Europäischen Föderationen für Chemie-Ingenieur-Wesen und Korrosion konnten wir nicht offiziell teilnehmen. Eine regere Kontaktnahme wird anlässlich der Achema, Ausstellungstagung für chemisches Apparatewesen, 9. bis 17. Juni 1961, in Frankfurt am Main möglich sein.

*

Alle Mitarbeiter am Geschehen und Gedeihen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes dürfen des Dankes und der Anerkennung gewiß sein.

Lüthi

Bericht der Geschäftsstelle über das Jahr 1960

Stellenvermittlung

Im wöchentlich erscheinenden Bulletin der Schweizerischen Technischen Stellenvermittlung (STS), welcher der SChV vor bald vier Jahren seine Stellenvermittlung anvertraut hat, sind im Berichtsjahre in 40 Publikationen insgesamt 22 offene Stellen für Chemiker ausgeschrieben worden. Die *Chemische Rundschau* unterstützte diese Ausschreibungen in gewohnter und verdankenswerter Weise durch regelmäßige Veröffentlichung in einer besonderen Rubrik ihres Textteils.

Bei der STS waren in dieser Zeit 3 Mitglieder des SChV eingeschrieben, welche sich verändern wollten, ohne arbeitslos zu sein. Eine passende Vermittlung für sie kam jedoch nicht zustande.

Die etwas schwache Inanspruchnahme der STS durch Mitglieder des SChV im Berichtsjahre muß als konjunkturbedingt angesehen werden und bildet keinen Maßstab für den Wert dieser vorzüglich organisierten und arbeitenden Institution, deren Geschäftsleiter, Ing. E. HABLÜTZEL, über eine mehr als dreißigjährige Erfahrung in der Stellenvermittlung verfügt.

Die Aufsichtskommission der STS, in welcher der SChV durch den Leiter der Geschäftsstelle vertreten war, hielt am 21. Juni 1960 ihre jährliche Sitzung ab und wählte für den nach zehnjähriger Amtsdauer zurücktretenden Ingenieur W. JEGHER als neuen Präsidenten dipl. Architekt PH. BRIDEL.

Arbeitsmarktlage

Die im allgemeinen günstige Arbeitsmarktlage für stellensuchende Chemiker hat im Berichtsjahre in erfreulicher Weise angehalten. Unberührt davon bleibt die immer wieder gemachte Beobachtung, daß Stellensuche oder Stellenwechsel

für über vierzig Jahre alte Chemiker schwierig werden. Immerhin sind uns zwei Mitglieder bekannt, welche im Berichtsjahr noch im Alter von mehr als fünfzig Jahren neue Stellen finden konnten, in einem Falle nach mehrjähriger Arbeitslosigkeit.

Weitere Tätigkeit der Geschäftsstelle

Die Tätigkeit der Geschäftsstelle hielt sich wie bisher in dem ihr vom Vorstand vorgezeichneten Rahmen.

Der Beratungs- und Auskunftsdienst wurde von zahlreichen Mitgliedern und weiteren Kreisen in gewohnter Weise in Anspruch genommen. Bei der Beratung von Mitgliedern standen wie immer die bekannten Probleme des Dienstvertragsrechtes, besonders die Konkurrenzklausel, sowie die Beurteilung von Salärfragen im Vordergrund. E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt

Bericht über die *Chimia* im Jahre 1960

Vom Hinschied von Prof. Dr. W. BUSER (4. Oktober 1959) an bis zum 1. März des Berichtsjahres blieb die *Chimia* ohne Redaktor. Wenn die Zeitschrift während der schweren Krankheit von Professor Buser und in den nachfolgenden fünf Monaten unbeeinträchtigt erscheinen konnte, so nur deshalb, weil Frau THERESE BUSER, die Gattin des Verstorbenen, mit den Redaktionsgeschäften so vertraut war, daß ihr die Überbrückung ohne Schwierigkeiten gelang. Mit dem 1. März übernahm der Unterzeichnete die Redaktion der *Chimia*. Das war ihm nur möglich, weil die Verbandsleitung beschlossen hatte, zur Entlastung des Redaktors ein Redaktionssekretariat zu schaffen und weil Frau BUSER bereit war, ihre langjährige Erfahrung und ihre Arbeitskraft für die Betreuung dieses Sekretariates zur Verfügung zu stellen.

Die Seitenzahl des Jahrganges 1960 liegt mit 434 wiederum etwas höher als im Vorjahr (420). Dennoch ist die Zahl der Originalarbeiten von 76 auf 57 zurückgegangen, woraus hervorgeht, daß die Arbeiten im Durchschnitt etwas länger waren. Von den Originalarbeiten waren 31 (1959: 29) Übersichtsartikel und 26 (1959: 47) «Kurze Mitteilungen». Von den 57 Arbeiten waren 47 in deutscher, 5 in französischer und 5 in englischer Sprache abgefaßt. Es wäre der Wunsch des Redaktors, die Kollegen aus der französisch sprechenden Schweiz stärker als bisher zur Mitarbeit heranziehen zu können. 16 Arbeiten stammen von nichtschweizerischen Autoren mit Wohnsitz im Ausland. Dabei handelt es sich fast durchwegs um Texte von Vorträgen, die in der Schweiz gehalten worden sind. Wenn auch die *Chimia* nicht im eigentlichen Sinne eine internationale Zeitschrift sein kann, so sei doch darauf hingewiesen, daß besonders die Rubrik «Kurze Mitteilungen», soweit es der Platz erlaubt, auch für Einsendungen ausländischer Autoren offensteht. Es ist das Bestreben der Redaktion, wenn möglich alle Vorträge, die an Veranstaltungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes gehalten werden, entweder im vollen Umfang oder wenigstens auszugsweise als Kurzreferate zu bringen. 6 Arbeiten behandeln «Aktuelle Prüfmethoden der EMPA-C» (Sommertagung des Verbandes vom 20. Juni 1959 in St. Gallen). Ferner kamen 12 Vorträge über «Laboratoriums- und Meßtechnik in der Chemie» zum Abdruck, die anlässlich der vom Verband im November 1959 in Basel veranstalteten ILMAC (Internationale Fachmesse für Laboratoriums-, Meßtechnik und Automatik) gehalten wurden. Der Abdruck dieser 12 Vorträge war nur möglich, weil ein Teil der Druckkosten auf die ILMAC-Abrechnung übernommen werden konnte. Die an der Winterversammlung des Verbandes am 30. Januar 1960 in Zürich gehaltenen Vorträge über «Petrochemie» wurden dem *Jahrbuch Chemische Industrie* (Verlag Vogt-Schild AG, Solothurn) zum Abdruck überlassen. Dafür war es möglich, und zwar auch wieder dank finanzieller Hilfe der Veranstalter, eine lückenlose Berichterstattung über das 3. Europäische Peptid-Symposium, abgehalten vom 5. bis 8. September 1960 in Basel, zu bringen (3 Vorträge vollumfänglich, von allen

übrigen Autoreferate). Über den wissenschaftlichen Teil der Versammlungen der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie sowie der Schweizerischen Gesellschaft für Biochemie wurde durch den Abdruck von Autoreferaten Bericht erstattet.

Aus budgetbedingten Gründen ist es leider nicht möglich, den Umfang der *Chimia* dem Zufluß von Manuskripten entsprechend beliebig anschwellen zu lassen. Um Platz für Originalarbeiten zu gewinnen, sehen wir uns leider gezwungen, vom Januar 1961 an die Rubrik «Neue Schweizer Patente» – vorläufig wenigstens – nicht mehr erscheinen zu lassen. Es sei auch hier noch einmal den Herren vom Eidgenössischen Amt für geistiges Eigentum, die die Rubrik als Sachbearbeiter kompetent betreut hatten, für ihre Mitarbeit gedankt.

Druck und Gestaltung der *Chimia* wurden vom Verlag H. R. Sauerländer & Co. in der gewohnten sorgfältigen Weise ausgeführt. Das Jahresregister ist wiederum von A. STEINMANN zusammengestellt worden. Dem neuen Redaktor ist es ein Bedürfnis, nach diesem ersten Jahre der Zusammenarbeit Herrn HEINZ SAUERLÄNDER und seinen Mitarbeitern, besonders Herrn STEINMANN, für die gewährte Unterstützung und die angenehme Weise, wie sich der Verkehr stets abgewickelt hat, zu danken.

Ohne finanzielle Unterstützung aus der Industrie wäre es nicht möglich, die *Chimia* in dem Umfange erscheinen zu lassen, den sie heute erreicht hat. Für die Beiträge von insgesamt 11250 Franken, die auch dieses Jahr wieder dem «Zeitschriftenfonds» überwiesen wurden, sei unsern Gönnerfirmen (CIBA AG, J. R. Geigy AG, Sandoz AG, F. Hoffmann-La Roche & Co., Mosse AG, Lonza AG, Gebrüder Sulzer AG, Dr. A. Wander AG, Aluminium-Industrie AG) der beste Dank der Redaktion und der Verbandsleitung ausgesprochen.

Schließlich sei allen gedankt, die mich bei der Redaktionsarbeit mit Rat und Tat unterstützt haben, ganz besonders Frau THERESE BUSER, welche das Redaktionssekretariat mit großer Zuverlässigkeit und nie erlahmendem Eifer geführt hat. Chronik und Informationen wurden von ihr zusammengestellt.

H. Nitschmann

Neue Mitglieder

von der Crone Jost Dr., Burgstraße 1, Riehen
 Elfa AG, Elektrochemische Fabrik, Rohrerstraße 76, Aarau
 Hemmi Hans Martin Dr., Lange Gasse 42, Binningen BL
 Henzi Ernst Dr., St. Gallerring 161, Basel
 Jaeger Martin, Spécialités pour laboratoires, Vésenaz GE
 Jucker Hans Dr., Alte Landstraße 118, Küsnacht ZH
 Krebsler A. Dr., Schellenberg 7, Riehen BS
 Matter Max Dr., Gurtenweg 71, Muri BE
 Miličević Branimir Dr., Haselrain 37, Riehen
 Müller Fred, dipl. Ing.-Chem., Beckhammer 4, Zürich 6/57
 Nyari Emil, dipl. Ing.-Chem., Bellevue 12, Fontainemelon NE
 Pilnik Walter Dr. sc., Voltastraße 84, Zürich 7/44
 Rhyner Paul Dr., St.-Alban-Anlage 28, Basel
 Ruegg Rosemarie Frl., dipl. Chem., Rheinparkstraße 1, Birsfelden
 Schetty Guido Dr., Hardstraße 115, Basel
 Senn Christoph, Doktorand, Zinnhagweg 1, Arlesheim BL
 Steinemann Willy Dr., Dammerkirchstraße 20, Basel
 Stöckli Hans Rudolf, dipl. Ing.-Chem., Langwattstraße 20, Zollikerberg ZH
 Trautzel Peter Dr., Schützenweg 8, Binningen BL
 Wick Arnold Dr., Unterer Batterieweg 39, Basel
 Zollinger Heinrich Prof. Dr., Boglernstraße 45, Küsnacht ZH

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 9 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Herbsttagung «Pyrochemie» des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, 29. Oktober 1960, in Zürich-Oerlikon

Die Arbeitstagung fand unter sehr starker Beteiligung (etwa 300 Teilnehmer) im Wohlfahrtshaus der Werkzeugmaschinenfabrik Oerlikon, Bührle & Co., unter Leitung des Verbandspräsidenten, Dr. M. LÜTHI, statt. Das Thema lautete: *Pyrochemie*.

Nach einem einführenden Referat von Dr. A. GERBER, Direktor der gastgebenden Firma, folgten Vorträge über aktuelle pyrochemische Probleme der Geschoß- und Raketenherstellung, von denen nachfolgend Auszüge abgedruckt sind. Die Tagung wurde durch eindruckliche Vorführungen im Schießkanal der Fabrik und einige instruktive Filme abgeschlossen.

E. BRANDENBERGER, Prokurist der Werkzeugmaschinenfabrik Oerlikon, Bührle & Co., *Raketentreibstoffe und Triebwerkkonstruktionen auf der Basis der festen Treibstoffe*

Feststofftriebwerke werden als Antriebsaggregate und Starthilfen für Raketen und Flugzeuge, aber auch für zivile Zwecke, wie z. B. zum Antrieb von Generatoren, verwendet.

Das Feststofftriebwerk ist eine geschlossene Einheit, in der Energie in Form einer festen Masse gespeichert ist. Nach der Zündung verbrennt die Masse unter definierten Bedingungen, wobei die Verbrennungsprodukte durch eine Düse ausgestoßen werden. – Die Größen der Treibladungen können von einigen Gramm bis zu mehreren Tonnen variieren (bei der Polaris-Rakete sind es laut Literaturangaben etwa 4,5 t).

Die Treibladungen bestehen vorwiegend aus Mischungen von anorganischen Oxydationsmitteln (Perchlorate, Nitrate) mit Kunststoffen, hauptsächlich Elastomeren (Polybutadien, Polyurethan, Polyester, Silicon-Kautschuk), die direkt als schwerflüssige Gießmasse in die Brennkammer gegossen werden. Dadurch gelingt es, das frühere Pressen der Treibladung zu umgehen, so daß heute der Größe der Feststofftriebwerke kaum noch Grenzen gesetzt sind.

Die Schubleistung eines Feststofftriebwerks ist proportional der pro Sekunde verbrennenden Menge Pulver. Diese ist gegeben durch das Produkt aus Oberfläche, Brenngeschwindigkeit und Dichte des Pulvers. Für Triebwerke, bei denen ein kleiner Schub, aber längere Brenndauer gefordert werden, genügt normalerweise die Stirnfläche. Für Starthilfen (sogenannte *boosters*), die kurzfristig große Schubleistungen abgeben sollen, muß die Brennfläche entsprechend vergrößert werden. Die Brennfläche sollte aber während der ganzen Brenndauer konstant bleiben. Am gebräuchlichsten sind die Anordnungen des Röhrenbrenners und des Innen-Sternbrenners.

Die Leistung eines Pulvers wird charakterisiert durch den sogenannten spezifischen Impuls, das ist der Impuls in kgs, der mit einem kg Pulver erzeugt werden kann. Die spezifischen Impulse der heute gebräuchlichen festen Treibstoffe liegen zwischen 180 und 250 kgs/kg. Sie lassen sich verbessern durch Zusätze von Metallen (Aluminium, Magnesium, Bor), die die Verbrennungswärme heraufsetzen.

Höhere Werte erreicht man mit den sogenannten Hybride-Triebwerken, die jedoch nicht mehr reine Feststofftriebwerke sind. Wohl haben auch sie feste Treibstoffe, wie z. B. ein Gemisch von Aluminium und Polyäthylen, Lithiumhydrid, Lithium-Aluminiumhydrid oder auch Lithiummetall. Als Oxydationsmittel dient jedoch konzentriertes Wasserstoffperoxid. Man erreicht so spezifische Impulse von etwa 300 kgs/kg.

Für die Beurteilung eines Triebwerks ist auch das Massenverhältnis des aktiven und des inaktiven Teils maßgebend. Der Faktor Pulvergewicht dividiert durch Triebwerkgewicht sollte möglichst nahe bei 1 sein. Durch die Einführung von nichtmetallischen Werkstoffen erreicht man heute Massenverhältnisse von 0,85 bis 0,9.

Wohl sind die Feststofftriebwerke einfach gebaut, doch werden auch an sie sehr hohe Anforderungen gestellt. Loslösen der Ladung von der Brennkammerwand oder Risse in der Ladung vergrößern die Oberfläche und beeinflussen dadurch den Verbrennungsprozeß, was unter Umständen zur Zerstörung des Triebwerks führen kann. Vor der Abnahme der Triebwerke werden diese daher eingehend geprüft (Temperaturwechsel, Fallprobe, Vibration, Untersuchung mit Ultraschall und Röntgenstrahlen).

Die Leistungsgrenze der festen Treibstoffe ist heute sicher noch nicht erreicht. Es wäre wünschenswert und erfreulich, wenn die schweizerische chemische Industrie für dieses für unser Land wichtige Entwicklungsgebiet vermehrte Mitarbeit anbieten könnte.

Referat H. Türler

Dr. G. PLATTNER, Direktor der Eidgenössischen Pulverfabrik Wimmis, *Probleme bei der Fabrikation von Treibladungspulver*

Wie auf anderen Gebieten der Technik ist auch die Fabrikation von Treibladungspulver in das Stadium rasch fortschreitender Entwicklung getreten. Während sechs Jahrhunderten diente Schwarzpulver sowohl als Treibmittel wie auch als Sprengstoff. 1848 gelang SCHÖNBEIN in Basel die Herstellung von Nitrocellulose. Die Erlangung der chemischen Stabilität der Nitrocellulose war das Verdienst von ABEL 1865 durch die Einführung des Mahlprozesses im Holländer, und die Eignung als Treibmittel erreichte der französische Chemiker VIEILLE 1885, der die Brisanz der faserigen Nitrocellulose durch Überführen ihrer Struktur mittels flüchtiger Lösemittel in den kolloidalen Zustand herabsetzte und damit die Pulverfabrikation auf eine neue Grundlage stellte (Poudre «B»). Beide Verfahren erhöhten wesentlich die Lagerfähigkeit der Pulver, die nun in sehr verschiedenen Formen – nicht nur pulverförmig – hergestellt werden konnten.

Wenig später (1889) erschienen die Forschungsergebnisse von NOBEL, der das längst bekannte Sprengöl (Nitroglycerin) mit niedrig nitrierter Baumwolle gelatinierte und damit zum Treibpulver «Ballistit» gelangte, während ABEL und DEWAR durch Anwendung von hochnitrierter Nitrocellulose und Nitroglycerin den englischen Cordite herstellten.

Als erste und wichtigste Aufgabe für den Pulverfabrikanten ist die gänzliche Befreiung sowohl der Nitrocellulose als auch des Nitroglycerins von den letzten Säurespuren zur Hintanhaltung des chemischen Abbaues und zur Haltbarmachung des Pulvers für Jahrzehnte. Zur Unterstützung dieser Haltbarkeit müssen wirksame Stabilisatoren (substituierte Harnstoffderivate und Diphenylamin) zugesetzt werden. Die von der Waffen- und Munitionsseite gestellten innerballistischen Probleme bestehen in der Anpassung des Pulvers an Kaliber, nutzbares Laderaumvolumen, Geschoßgewicht, Zug- und Drallverhältnisse usw. Zur Erfüllung der Bedingungen bezüglich Anfangsgeschwindigkeit (V_0 m/s) des Geschosses, Anforderungen über die zulässige V_0 -Streuung, zulässiger Maximalgasdruck, Schußkadenz, Lauferosion, Abwesenheit von Mündungsfeuer und wenig Rauchentwicklung, Vorschriften über maximal zulässige Zündverzögerung speziell bei tiefen Temperaturen (-40°C), möglichst kleiner Temperaturkoeffizient, d. h. möglichst kleine Temperaturabhängigkeit von V_0 und Druck u. a. m., bestehen verschiedene Möglichkeiten. Unter diesen befinden sich: Formgebung und chemische Zusammensetzung des Pulvers, wobei der Kaloriengehalt von maßgebender Bedeutung ist. Eine der wichtigsten Operationen zur Anpassung eines Pulvers an eine bestimmte Waffe ist die Oberflächenbehandlung der Pulverelemente. Infolge der anfänglich sehr großen Oberfläche einer Pulverladung und dem kleinen, bei der Zündung den entstehenden Verbrennungsgasen zur Verfügung stehenden Expansionsvolumen steigt der Gasdruck sehr rasch. Um diesen Druck-

anstieg zu beherrschen, werden die einzelnen Pulverelemente mit Chemikalien, die eine harte Kruste bilden, wie Centralite, Campher, Phthalate usw., überzogen.

Mit der Variation der Größe, Form und Wandstärke der Pulverelemente, der Veränderung der Brenngeschwindigkeit durch die chemische Zusammensetzung, durch Änderung der Dichte des Pulvers und durch Anpassung der Oberflächenbehandlung kann der Gasdruckverlauf in Abhängigkeit des Geschossweges beeinflusst werden. Dadurch wird ferner erreicht, daß nach dem Abbrand der behandelten Schicht das Pulver rascher, progressiver abbrennt.

Die wichtigsten Probleme, die heute gestellt werden, sind rohrschonende Eigenschaften des Pulvers sowie möglichst geringe Abhängigkeit der innerballistischen Eigenschaften des Pulvers im Temperaturbereich von -40 bis $+60^\circ\text{C}$, was bis zu einem gewissen Grade durch Veränderung des Wärmehaltes des Pulvers (cal/g) erreichbar ist.

Bei der Anpassung der Pulverladung bei der Raketenherstellung an gegebene Verhältnisse sind Zusätze, die die Brenneigenschaften beeinflussen, sogenannte Brenbeschleuniger, von größter Wichtigkeit. *Autoreferat*

Dr. K. TRAUTZL, Direktor der Schweizerischen Sprengstoff-Fabrik AG, Dottikon, *Moderne Entwicklungen auf dem Sprengstoffgebiet*

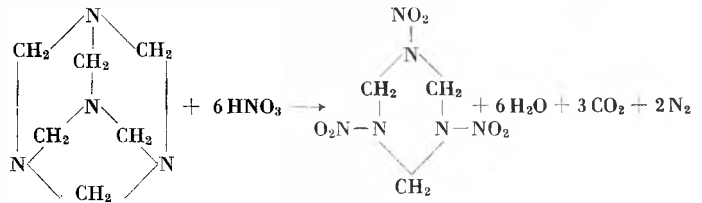
Jahrhundertlang war das Schwarzpulver der einzige Sprengstoff, sowohl für militärische wie für zivile Zwecke. Ihm folgte im letzten Jahrhundert die Schießbaumwolle, welche lange Zeit in gepreßter Form als Ladung für Torpedos und Minen verwendet wurde. Etwa vom Jahre 1888 an wurde in vielen Ländern die Pikrinsäure als militärischer Sprengstoff eingeführt, doch zeigten sich bei ihr schon bald zahlreiche Nachteile. Etwas besser bewährten sich Gemische von Trinitrokresol und Pikrinsäure.

Um die Jahrhundertwende tauchte ein neuer Sprengstoff auf, das Trinitrotoluol (TNT), das dank seinen guten Eigenschaften (Unempfindlichkeit gegen mechanische Beanspruchung bei gleichzeitig hoher Brisanz) noch heute allgemein verwendet wird. - Von den zahlreichen Stoffen, die seither untersucht wurden, konnten sich nur zwei durchsetzen, nämlich Nitropenta (Pentaerythrittrinitrat) und Hexogen (Cyclotrimethylentrinitramin).

Nitropenta erhält man durch Veresterung des Pentaerythrits mit konzentrierter Salpetersäure in einer praktischen Ausbeute von etwa 97%. Pentaerythrit, ein vierwertiger Alkohol, wird aus Formaldehyd und Acetaldehyd synthetisiert. Das reine Nitropenta (PETN) gehört zu den Hochbrisanzstoffen und ist für Geschosfüllungen zu empfindlich. Es wird daher oft zu gleichen Teilen mit Trinitrotoluol gemischt, wobei allerdings die Brisanz herabgesetzt wird. Diese Mischungen sind bekannt unter den Namen *Pentro*, *Pentryl*, *Pentolit*. Günstigere Werte erhält man durch Mischen von Nitropenta mit Wachs, Paraffin oder ähnlichen Stoffen. Der von der Schweizerischen Sprengstoff-Fabrik geschützte *Pentastit* ist eine Mischung von Nitropenta (93%) und Pentaerythrittristearat (7%). Pentastit entspricht trotz hoher Brisanz in der Empfindlichkeit ungefähr dem Pentolit. In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften von Trinitrotoluol und den Nitropenta-Sprengstoffen zusammengestellt:

Sprengstoff	Schmelzpunkt	Vepuffungstemperatur	Dichte	Bleibblock	Detonationsgeschwindigkeit
TNT	$> 80^\circ\text{C}$	$> 300^\circ\text{C}$	1,56	290 cm ³	7000 m/s
PETN	$> 140^\circ\text{C}$	ca. 180°C	1,6	435 cm ³	8400 m/s
Pentro			1,6	360 cm ³	7600 m/s
Pentastit			1,6	400 cm ³	8200 m/s

Hexogen wird aus Hexamethylentetramin durch Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure hergestellt:



Die Nitrierung ist ein langwieriger, gefährlicher und kostspieliger Vorgang. Die Ausbeute beträgt nur etwa 70% der Theorie.

Hexogen ist etwas weniger schlagempfindlich als Nitropenta und wird dank seiner großen Sprengwirkung besonders für kleinkalibrige Geschosse verwendet, z. B. in der Flugzeugabwehr. Durch geeignete Zusätze kann außer der Brisanzwirkung noch eine Brandwirkung hervorgerufen werden. Als Beispiel sei hier das *Hexal* erwähnt, eine Mischung von Hexogen und Aluminium, die sich sehr bewährt hat.

Hexogen und Hexal haben folgende Eigenschaften:

Sprengstoff	Schmelzpunkt	Vepuffungstemperatur	Dichte	Bleibblock	Detonationsgeschwindigkeit
Hexogen	$> 200^\circ\text{C}$	225°C	1,6	420 cm ³	8500 m/s
Hexal		225°C	1,8	420 cm ³	7900 m/s

Referat H. Türler

F. SPRING, Prokurist der Werkzeugmaschinenfabrik Oerlikon, Bührle & Co., *Geschoslaborierung*

Im allgemeinen werden folgende Geschosstypen benutzt:

1. Das Übungsgeschoß. Es ist hinsichtlich Form, Gewicht und ballistischer Eigenschaften den unter 2 und 3 genannten Granaten gleichwertig.
2. Die Sprenggranate bzw. Minengranate. Die Sprenggranate hat eine stärkere Wand und besitzt dadurch größere Splitterwirkung, die Minengranate dagegen enthält möglichst viel Sprengstoff.
3. Die Panzergranate bzw. das Panzergeschoß. Sie besteht aus einem hochwertigen, zähen Werkstoff und besitzt eine Sprengladung, die mit einem Verzögerungszünder erst nach dem Durchschlagen der Panzerung gezündet wird.
4. Die Hohlpanzergranate. Sie schießt beim Auftreffen aus ihrem Hohlraum einen gerichteten Strahl auf die Panzerung. Die Granate als solche dringt nicht durch. Der Strahl wird auf folgende Art gebildet:

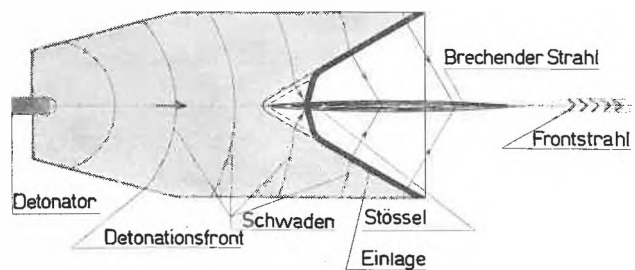


Abb. 1. Detonation einer Hohlladung mit Einlage

Ausgehend vom Detonator, pflanzt sich die Detonation kugelförmig durch den Sprengstoff fort. Die Schwaden treten beim Verlassen des Sprengkörpers senkrecht zur Oberfläche aus. Im Hohlraum überlagern sich die Schwaden zu einem gerichteten Strahl, der sich schematisch unterteilen läßt in

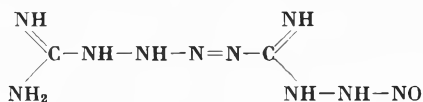
Frontstrahl: Geschwindigkeit etwa 20000 m/s, hat geringe Dichte und ist daher energiearm.

brechender Strahl: Geschwindigkeit etwa 7000 m/s, enthält flüssiges und verdampftes Einlagematerial (Cu) und besorgt den Durchschlag.

Stößel: Geschwindigkeit etwa 500 bis 1000 m/s, enthält 70 bis 80% des Einlagematerials.

Die Durchschlagsleistung einer Hohlpanzergranate durch Stahl beträgt etwa das Fünffache ihres Kalibers.

Die Granaten werden durch die Initialsprengstoffe zur Detonation gebracht. Dazu werden Stoffe mit stark endothermem Molekülbau verwendet, wie Azide und Fulminate. Für unsere Zünder dient Bleiazid als Initialsprengstoff. Bei älteren Munitionstypen wurde auf das Bleiazid ein anstechempfindlicher, knallquecksilberhaltiger Zündsatz aufgepreßt. Die Forderung nach detonatorsicheren Zündern veranlaßte die Chemiker, Initialsatzkompositionen ohne Zündsatzaufladung zu suchen. Sensibilisiertes Bleiazid ist in der Lage, die Rolle sowohl des Zündsatzes als auch des Initialsprengstoffs zu übernehmen. Als Sensibilisator dient 1-Guanyl-4-nitrosaminoguanyltetrazen:



An die Sprengstoffe werden folgende Anforderungen gestellt: hohe Brisanz und damit großer Splittereffekt, starke Gasschlag- bzw. Minenwirkung, gute Brandwirkung gegen Flugzeugtanks, Abschußchocksicherheit und Beschußsicherheit, langjährige Lagerfähigkeit.

Brandsätze haben keine oder nur sehr geringe Sprengwirkung. Ihr Zusatz vermindert deshalb die Splitterwirkung der Granate. Durch Beimengung von Aluminium zu Nitropenta-Sprengstoffen wird deren Lagerfähigkeit stark beeinträchtigt. Sie ist wesentlich besser für Hexogen-Aluminium-Mischungen, die aus diesem Grunde in der Schweizer Armee bevorzugt werden. Durch die Verwendung eines gesprühten Aluminiumpulvers kann der Aluminiumgehalt von 20 auf 30 % gesteigert werden, was sowohl die Standdauer der Flamme als auch die Gasschlagwirkung stark vergrößert. *Referat H. Türler*

Generalversammlung der Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniker (VCT)

Unter starker Beteiligung hielt die VCT Mitte November in Lenzburg ihre 13. ordentliche Generalversammlung ab.

In seinem Jahresbericht konnte der abtretende Präsident, HANS SCHMID, vor allem auf das im Jahre 1960 von der VCT in Verbindung mit dem Schweizerischen Verband für Berufsberatung und Lehrlingsfürsorge publizierte Berufsbild für Technikums-Chemiker hinweisen. Mit Genugtuung nahm die Versammlung zur Kenntnis, daß diese Publikation zur Förderung des Nachwuchses und zur Orientierung über den Berufsstand des Technikums-Chemikers bereits in weiten Kreisen eine sehr gute Aufnahme gefunden hat.

Großem Interesse begegneten die Orientierungen über projektierte Erweiterungsbauten und Lehrplanänderungen an den Fachschulen in Burgdorf und Winterthur. Bezüglich des *Technikums Burgdorf* mußte festgestellt werden, daß eine Vergrößerung der Chemie-Abteilung, trotz dem großen und stets steigenden Bedarf an Technikums-Chemikern, im Rahmen der projektierten Neubauten nicht vorgesehen ist. Die Versammlung nahm mit Erstaunen von dieser Tatsache Kenntnis und beauftragte einstimmig den Vorstand, in Zusammenarbeit mit den zuständigen Instanzen auch in Burgdorf auf die dringend notwendige Vergrößerung der Chemie-Abteilung hinzuwirken. Im Hinblick auf die vorgesehene Lehrplanänderung an der *Abteilung für Textilchemie am Technikum Winterthur* ergab sich, daß anscheinend die vorliegenden Projekte ohne Berücksichtigung aller interessierten Kreise ausgearbeitet worden sind. Nachdem der Versammlung Unterlagen über den dauernden großen Bedarf an Textilchemikern vorgelegt worden sind, kann die scheinbar vorgesehene Aufhebung des Diploms für Textilchemiker nicht verstanden werden. Der Vorstand erhielt einstimmig von der Generalversammlung den Auftrag, alle Bestrebungen für einen weiteren Ausbau der Textilabteilung zu unterstützen und bei den verantwortlichen Stellen für die Beibehaltung des Textilchemiker-Diploms einzutreten.

Zu den Wahlen lag die Demission des Präsidenten vor, an dessen Stelle der bisherige Kassier, O. WEIDLE, neu gewählt wurde.

Vorgängig der Generalversammlung fand eine durch Kurzvortrag und Film ergänzte Besichtigung der Jura-Cement-Fabriken in Wildeggen statt. Die modernen Anlagen mit ihrer riesigen Produktionskapazität und die vorzügliche Führung hinterließen einen ausgezeichneten Eindruck.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die gesamtschweizerischen Exporte/Importe betragen im Monat Oktober bzw. in den Monaten Januar bis Oktober 1960:

Warengruppen	Export		Import	
	Beträge in 1000 Franken			
	Oktober	Total Januar bis Oktober	Oktober	Total Januar bis Oktober
Maschinen und Apparate	165 019	1 445 461	80 642	734 485
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	41 000	366 170	35 844	285 264
Optische, medizinische Instrumente und Apparate	28 032	247 650	11 577	107 158
Diverse Fahrzeuge	5 469	54 846	47 873	702 959
Diverse Metalle	37 709	344 435	138 959	1 078 638
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	30 767	173 625	22 873	191 804
Uhren	128 775	987 312	3 220	24 066
Chemische Erzeugnisse	139 055	1 303 944	87 935	836 790
Textilien	90 260	819 893	87 354	777 329
Erzeugnisse übriger Industrien	100 375	801 355	328 244	3 113 638
Total	766 461	6 544 691	844 521	7 852 131

Die schweizerischen Exporte/Importe chemischer Produkte betragen im Monat Oktober bzw. in den ersten zehn Monaten 1960:

Warenbezeichnung	Kapitel	Export		Import	
		Beträge in 1000 Franken			
		Oktober	Total Jan.-Okt.	Oktober	Total Jan.-Okt.
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	2 616	27 791	10 732	92 591
Organische chemische Erzeugnisse	29	44 871	347 166	29 880	281 760
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	28 072	288 103	3 596	39 286
Düngemittel	31	39	1 894	2 893	32 121
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinten . .	32	35 890	351 044	6 553	58 020
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	4 554	42 758	2 504	20 797
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	3 008	31 983	1 858	17 112
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	610	5 830	741	7 339
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36*	158	846	155	1 395
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke . .	37**	11	118	197	1 775
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	7 203	92 911	4 930	41 180
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktivmassen und Kautschukwaren	39	9 665	90 669	15 429	154 805
Diverse Chemikalien diverser nicht aufgeführter Kapitel	div.	2 358	22 831	8 467	88 609
Total		139 055	1 303 944	87 935	836 790

* Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10

** Nur Position 3708.01

Belgien

Gemäß der belgischen Verordnung vom 6. Juni 1960 über die Herstellung und den Handel mit Medikamenten ist die obligatorische Eintragung von pharmazeutischen Präparaten vorgeschrieben. Die Eintragungen sollen noch vor Ende 1960 abgeschlossen werden, da sie als eine Voraussetzung zur Bereinigung des Marktes für pharmazeutische Produkte angesehen werden. Ferner ist im Gesetzesvorschlag über die wirtschaftliche Expansion, den sozialen Fortschritt und die finanzielle Gesundheit ein Paragraph enthalten, nach welchem die Eintragung pharmazeutischer Produkte von der Entrichtung einer Gebühr abhängig gemacht werden kann. Vorgesehen ist sodann die Stellung einer Kautions, deren Bedingungen durch königliches Dekret festgelegt werden sollen.

Bolivien

Die im September 1959 gegründete bolivianische Investitionsbank ist wieder aufgelöst worden. Die bereits eingezahlten Beträge wurden an die Aktionäre zurückerstattet.

USA

Die US-Zolltarifkommission hat dem Kongreß die seit Jahren vorbereitete revidierte Zolltarifklassifizierung in zehn Bänden vorgelegt. Die Tarifpositionen sind in sieben Gruppen aufgeteilt, die weitgehende Modifizierungen der Zollsätze vorsehen. Vor der Inkraftsetzung des neuen Klassifizierungsgesetzes wird zunächst eine Reihe von Hearings stattfinden und im Senat und Repräsentantenhaus eine eingehende Diskussion erfolgen.

Saudi-Arabien

Die als Staatsbank funktionierende Saudi Arabian Monetary Agency will zu Beginn des im Dezember 1960 anlaufenden Fiskaljahres neue Banknoten herausgeben. Der Rial soll durch den zu 100 % gedeckten Dinar ersetzt werden. Es werden Noten zu 1, 5, 10 und 50 Dinar ausgegeben.

Republik Kongo

Die bisherigen Bestimmungen über die Devisenkontrolle und die Überwachung des Außenhandels, so insbesondere das Devisengesetz vom 12. Januar 1952, sind aufgehoben und durch eine Verordnung vom 3. Oktober 1960 neu geregelt worden. Mit der Lösung der sich hierdurch stellenden Fragen ist die Commission de Change beauftragt. Mit der Durchführung der Bestimmungen werden zwei neu zu errichtende Stellen, das Office de Change und das Office de Licence, betraut werden.

Jugoslawien

Es ist geplant, in nächster Zeit in Prizren eine Polyamid-faserfabrik zu errichten. Die technische Ausrüstung soll durch die italienische Firma Snia Viscosa geliefert werden. Die Jahreskapazität der neuen Fabrik wird mit 3300 t Fasern angegeben.

Burma

Laut Bekanntgabe des Directorate of Imports and Exports werden ab Ende Oktober 1960 Importlizenzen für Chemikalien und Teerfarben ausgegeben. Die Waren müssen bis zum 30. April 1961 verschifft sein. Auf Importlizenzen für Chemikalien dürfen auch eine Reihe chemischer Düngemittel eingeführt werden.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Quantitative Inorganic Analysis. 2. Auflage. Von R. BELCHER und A. J. NUTTEN. X + 390 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1960. Gebunden 35 s. – Das bereits seit der ersten Auflage bekannte Buch von R. BELCHER und A. J. NUTTEN erscheint in der zweiten Auflage etwas ergänzt, im Gesamtaufbau aber unverändert. Es handelt sich um eine praktische Anleitung zur quantitativen Analyse, die sich im wesentlichen auf die klassischen Vorschriften beschränkt, d. h. 1. auf die ältere gravimetrische Analyse (ohne den Einbau der neueren Methoden zur Fällung aus homogener Lösung); 2. die Standardverfahren zur Titration und 3. die Kolorimetrie einiger Spurenmetalle in Stahl. Bei den Titrationen ist die Komplexometrie nur kurz erwähnt, und von instrumentellen Methoden findet lediglich die Potentiometrie eine etwas ausführlichere Beschreibung. Als Nachschlagewerk für Arbeitsvorschriften ist das Werk zu empfehlen.

E. Schumacher

Chemische und biologische Laboratorien. Planung, Bau, Einrichtung. 2. Auflage. Von W. SCHRAMM. 353 Seiten Text + 91 Seiten Bezugsquellenverzeichnis, Anzeigeteil und Firmenregister. Verlag Chemie, Weinheim 1960. Gebunden DM 60.–. – Bei der Planung und dem Bau von Laboratorien treffen wohl meist zwei Gruppen verschiedener Fachleute zusammen: die mit dem Labor und seinen Funktionen vertrauten Wissenschaftler, meist als Exponenten der Bauherrschaft, und die beauftragten Baufachleute. Das Buch von SCHRAMM macht sich zur Aufgabe, beiden Gruppen die ersten Schritte zum gemeinsamen Ziel zu erleichtern. Trotzdem es unmöglich ist, das sehr weitläufige Gebiet in einem kompakten Werk erschöpfend zu behandeln, gelingt es dem Autor, eine Fülle wertvoller Hinweise und Anregungen zu geben. Der Stoff ist geschickt aufgeteilt, das Wesentliche vom weniger Wesentlichen gesondert, und vor allem sind die behandelten Probleme durch Beispiele aus modernen deutschen und schweizerischen Laboratorien bestens illustriert (Pläne und Photos). Daß das an sich begrüßenswerte Bezugsquellenregister vor allem deutsche Firmen berücksichtigt, ist begreiflich. – Alle jene, die, sei es als Labor- oder Baufachleute, an einen Laborneubau herantreten, sollten es sich nicht entgehen lassen, bei ihren Planungen das Buch von SCHRAMM zu Rate zu ziehen.

P. Kistler

Principles of Chemistry. Von L. A. HILLER und R. H. HERBER. XVI + 735 Seiten. McGraw-Hill Publishing Comp., London 1960. Gebunden 60 s. – Dieses Lehrbuch wurde für Studenten der Ingenieurwissenschaften, der Physik und verwandter Gebiete geschrieben, für die der Lehrplan eine allgemeine Chemievorlesung vorschreibt. Die Disposition des Buches läßt keinen Zweifel aufkommen, daß eine Darstellung angestrebt wurde, die das Tatsachenmaterial den theoretischen Prinzipien rigoros unterordnet. Nach einem kurzen Abriss über Atombau wird bereits die kovalente Bindung erläutert und gleich darauf in etwa fünfzig Seiten die organische Chemie «erledigt». Es folgen die Abschnitte «Ionische Bindung, Anorganische Verbindungen und ihre Reaktionen, Der feste Zustand, Kinetische Gastheorie, Zustandsänderungen, Eigenschaften der Metalle». Im zweiten Teil des Buches soll das Verständnis für die Dynamik des chemischen Geschehens geweckt werden. Er umfaßt die Einführung in Gleichgewichtslehre und Thermodynamik, was etwa einen Drittel des Buches ausmacht, die Kapitel «Chemische Kinetik und Katalyse» und schließlich «Radiochemie und Kerneigenschaften». Eine Reihe Fragen und Aufgaben auch quantitativer Art ergänzen jeden einzelnen Abschnitt. – Man muß mit dem Prinzip der Gliederung des gebotenen Stoffes einverstanden sein; eine andere Frage ist es, ob dem Studierenden bei der Lektüre wirklich die Beziehung zwischen Tatsachen und Interpretation klar wird oder ob er eine vorweggenommene Interpretation durchaus als unabhängiges Faktum empfindet und sich somit einer eigenartigen Heterogenität in der dargelegten Information gegenüber sieht. – Die Ausstattung des Buches mit graphischen Darstellungen, Tabellen verschiedenster Daten am richtigen Ort und einer ausgewählten Bibliographie zu jedem Kapitel machen es aber zu einem abgeschlossenen Ganzen im Rahmen der erwähnten Zweckbestimmung.

W. Schneider

Handbuch der Papierchromatographie, Band II: *Bibliographie und Anwendungen*. Herausgegeben von I. M. HAIS und K. MACEK. XXIV + 726 Seiten. Verlag Gustav Fischer, Jena 1960. Gebunden DM 44.–. – Der vorliegende 2. Band (1. Band vgl. *Chimia* 13 [1959] 207) enthält die weit verstreute Literatur über das gesamte Gebiet der Papierchromatographie, über Allgemeines, Theoretisches, Metho-

disches und über Anwendungen auf Stoffgruppen und einzelne Substanzen. Die 10290 Zitate sind nur ein Auszug aus dem Schrifttum der Jahre 1943 bis 1956, der Periode des Aufkommens und der stürmischen Entwicklung der Papierchromatographie. Weggelassen wurden hauptsächlich Arbeiten, die technisch nichts Neues bringen, oder solche, die ganz unzugänglich sind. Die Bibliographie ist nach Inhalt der Arbeiten in Kapitel und Abschnitte eingeteilt, die in großen Zügen der Anordnung des 1. Bandes entsprechen. Kreuzhinweise am Schluß der Abschnitte erfassen Arbeiten, die in verschiedene Kapitel eingereiht werden könnten. Zur Orientierung des Lesers dient die Überschrift der Publikation, die Einteilung in ein bestimmtes Kapitel und hier und da ein Stichwort. Das Zurechtfinden in der Fülle des Materials geschieht mit Hilfe des Inhaltsverzeichnis, des 100 Seiten starken Autorenregisters und der fast ebenso langen Liste der chromatographierten Verbindungen (Sachregister). Großer Wert wird auf korrekte Wiedergabe der Autoren- und Zeitschriftennamen gelegt, und eine Tabelle erläutert Schreibweise und Aussprache zumal der slawischen Worte. Den Verfassern gebührt Anerkennung und Dank für die geleistete Riesenarbeit, hoffentlich ergänzen sie das für Forschung und Praxis wertvolle Standard- und Nachschlagewerk, das in keinem Laboratorium fehlen sollte, bald durch einen dritten, das Schrifttum ab 1956 enthaltenden Band.

Gertrud Bußmann

Projektierung und Vorkalkulation in der chemischen Industrie. Von H. KÖLBEL und J. SCHULZE. XVI + 491 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960. Gebunden DM 61.50. – Die Eigenart der großtechnischen, chemischen Produktionsweise, für jedes Verfahren eine spezielle Produktionsapparatur mit minimalen Umstellungs-Elastizitäten zu verlangen, haben die Projektierung und Vorkalkulation neuer Anlagen zu Aufgabenschwerpunkten ersten Ranges werden lassen. Lange Zeit ist dieses Arbeitsgebiet die Domäne des Betriebspraktikers geblieben, und erst in den letzten 10 bis 15 Jahren ist hierin eine Wandlung eingetreten, besonders durch die in den USA vorangetriebenen Diskussionen über *project engineering* und *chemical engineering cost estimation*. Trotz des Vorhandenseins einer ausgedehnten chemischen Industrie, von Apparatebauanstalten und Projektierungsfirmen ist bis vor kurzem in Europa eine ähnliche breite Entwicklung vermißt worden. In der *Dechema-Monographie* 34 (1959) 59 haben H. KÖLBEL und J. SCHULZE angezeigt, daß ihre Arbeiten auf diesen Gebieten auf breiter Basis publiziert werden sollen. Diese Arbeit liegt nun vor als Standardwerk von etwa 450 Seiten und einem Literaturverzeichnis, das 15 Sammelwerke und über 770 Einzelreferenzen umfaßt. – Die Vorkalkulation und Projektierung stellen ein Grenzgebiet zwischen Chemie, Maschinen- und Apparatebau und Betriebswirtschaft dar, und deshalb wird auch der Leserkreis in den Reihen der Chemiker, Verfahrenstechniker, Maschinenbau- und Apparateingenieure, Kaufleute und Bauplaner – speziell in den größeren Industriefirmen – zu finden sein. – Das Werk ist in vier Hauptabschnitte gegliedert; im ersten Abschnitt ist der Begriff der Projektierung und das Wesen der Vorkalkulation herausgearbeitet und auch die Stellung und Aufgaben der Forschung klar umrissen worden. In einem zweiten Hauptabschnitt werden die Grundlagen der Projektierung diskutiert, wobei ausgezeichnete Kapitel u. a. über Stöchiometrie, Thermodynamik, Kinetik, Reaktionsgeschwindigkeiten usw. vorliegen. Damit stehen in engem Zusammenhang Darlegungen über die Betriebsform und Betriebsweise (diskontinuierlicher, kontinuierlicher und halbkontinuierlicher Betrieb) und die Formgebung der Reaktoren. Kapitel über Verfahrensfließbilder, Material- und Energiebilanzen sowie Methoden zur Ermittlung optimaler Betriebsgrößen sind weitere Teile dieses Abschnittes. In einem dritten Hauptabschnitt über Organisationsprobleme in der Projektierung und im vierten Teil über die eigentliche Vorkalkulation der zu erstellenden Anlagen geben die Verfasser umfangreiche Richtpreis-Diagramme, die unter Mitwirkung bekannter Firmen und mehrjährigen statistischen Erhebungen erarbeitet wurden. Umrechnungsverfahren ermöglichen die Berücksichtigung anderer Anlagegrößen, den Einfluß der Teuerung abzuschätzen usw. – Es ist unmöglich, hier auf alle Aspekte dieses Werkes einzugehen. Das Studium desselben vermittelt allen, die sich mit dem Bau chemischer Anlagen zu befassen haben, grundlegende Erkenntnisse; es wird sich seinen Platz nicht nur in zahlreichen Bibliotheken, sondern auch auf dem Pult von Chemikern, Ingenieuren und Kaufleuten erobern.

E. Tagmann

Enzyklopädie der elektrischen Isolierstoffe. Klassifikation, Vergleichstabellen, Übersichtsblätter. 84 Seiten. Herausgegeben vom Schweizerischen Elektrotechnischen Verein (SEV), Zürich 1960. Broschiert Fr. 22.-. – Das FK 15 des Comité électrotechnique suisse (CES), ein Kollegium von gut zwei Dutzend der namhaftesten Fachleute aus der schweizerischen Industrie und den schweizerischen technischen Hochschulen, hat hier die Grundlage zu einem Sammelwerk geschaffen, das bis heute in dieser oder einer ähnlichen Art nicht existierte. Eingeteilt nach ihrer Erscheinungs- bzw. Anwendungsform sind etwa 400 Isolierstoffe namentlich aufgeführt und in 40 Tabellen anhand ihrer hauptsächlichsten Eigenschaften, wobei den dielektrischen Eigenschaften notgedrungen die größere Wichtigkeit beigemessen wurde, charakterisiert. Das vorliegende Werk – das später durch etwa 400 spezielle Eigenschaftstabellen ergänzt werden wird – erlaubt Isolierstoffe einer gleichen Tabelle sowie aus ähnlichen Tabellen miteinander zu vergleichen. Solches Abwägen der Eigenschaften gegeneinander wird stark erleichtert durch die gewählte graphische Darstellung der Eigenschaftswerte. Die Qualifizierung der Mitarbeiter dieser Enzyklopädie bietet Gewähr dafür, daß die angegebenen Zahlenwerte möglichst zuverlässig dem heutigen Wissen entsprechen. Die vorliegende deutsche Ausgabe ist eine Übersetzung (durch das FK 15) des französischen Originals. Bei der Drucklegung sind gewisse Unzulänglichkeiten der ersten französischen Ausgabe verbessert worden, so daß im besprochenen Band Darstellung und Schriftzeichen durchweg klar und gut lesbar sind. Die Tabelle Einteilung und das Stichwortverzeichnis erlauben es, sich leicht und schnell in diesem Werk zurechtzufinden. Die Mehrzahl der elektrischen Isolierstoffe sind Kunststoffe, so daß jedermann, der sich mit diesen oder jenen zu beschäftigten hat, Wertvolles aus dieser Enzyklopädie schöpfen kann. Das Werk ist auch in französischer, englischer und polnischer Sprache erhältlich.

J. Schrade

Organosilicon Compounds. Von C. EABORN. X + 530 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1960. Gebunden 80s. – Die Literatur, die sich mit siliciumorganischen Verbindungen befaßt, ist in den letzten Jahren (vornehmlich in Form von Einzeldarstellungen) gewaltig angewachsen. Dabei mögen die große technische Bedeutung, insbesondere der hochpolymeren siliciumorganischen Verbindungen, und das rein wissenschaftliche Interesse an dieser neuen interessanten Verbindungsklasse in gleichem Maße beteiligt sein. Das vorliegende Werk behandelt Herstellung, Reaktionsweise und Bindungsverhältnisse siliciumorganischer Verbindungen, und zwar vorwiegend der niedermolekularen Typen. Inhaltlich gliedert sich das Buch in drei Teile. Zuerst werden die Bindungsmethoden der Si-C-Bindung (grundsätzliche Synthesemöglichkeiten) und die generellen Bindungszustände (Elektronenkonfiguration, Bindungsenergien und Stereochemie) besprochen. Der Hauptteil befaßt sich mit den einzelnen Verbindungstypen bezüglich Herstellung und Reaktionsfähigkeit. Als wichtigste Gruppe seien genannt die Halogenide und Hydride, die Verbindungen mit Si-O-Bindung (Silanole und Siloxane), Verbindungen mit Si-S-, Si-N- und Si-Metall-Bindungen, zyklische siliciumorganische Verbindungen und endlich Verbindungen mit funktionellen Gruppen im Kohlenwasserstoff-Substituenten am Silicium (z. B. Vinylsiloxane). In einem letzten Abschnitt werden die physikalischen Daten (Schmelz- und Siedepunkte, Molekülspektren usw.) sowie die Analysemethoden siliciumorganischer Verbindungen beschrieben. Jede der erwähnten Hauptgruppen ist unterteilt in einzelne Kapitel mit einem sehr ausführlichen und vollständigen Literaturverzeichnis als Abschluß. Damit wird das Studium auch eines kleinen abgegrenzten Spezialgebietes sehr erleichtert. – C. EABORN richtet sich an Chemiker, die bereits auf dem Gebiet siliciumorganischer Verbindungen tätig sind oder aber diese neue, interessante chemische Verbindungsklasse von Grund auf kennenlernen wollen. Der Verfasser hat es verstanden, in etwa 500 Seiten ein außerordentlich umfangreiches und komplexes Versuchsmaterial klar und systematisch darzustellen und die heute bekanntesten Zusammenhänge über den Chemismus der siliciumorganischen Verbindungen zusammenzufassen. In diesem Sinne kann das vorliegende Buch allen, die sich in irgendeiner Form mit siliciumorganischen Verbindungen befassen, bestens empfohlen werden.

F. Held

X-Ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry. Spectrochemical Analysis with X-Rays. Von H. A. LIEBHAFSKY, H. G. PFEIFFER, E. H. WINSLOW und P. D. ZEMANY. X + 357 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1960. Gebunden \$ 13.50. – Geschrieben hauptsächlich für den chemischen Analytiker, der sich über die zunehmend an Bedeutung gewinnenden, weit in sein Arbeitsgebiet hineinreichenden Nutzenwendungen der Röntgenstrahlung orientieren will, erfüllt das Buch dieses Vorhaben weitgehend.

Nach einer Einführung über Erzeugung und Eigenschaften der Röntgenstrahlung und die Messung ihrer Intensität gliedert sich der Stoff in die Hauptgebiete: Absorptometrie mit ihrer wichtigsten Anwendung der Schichtdickenmessung, Röntgenemissions-Spektrographie mit dem Hauptgewicht auf den Fluoreszenzverfahren und schließlich die Beschreibung von Geräten zur Handhabung der geschichteten Röntgenmethoden, letztere mitunter eher skizzenhaft an Hand einer mehr oder weniger willkürlichen Auswahl von handelsmäßig erhältlichen Apparaten. Diese Stoffgliederung ist innerhalb des Buches räumlich nicht streng durchgeführt, sondern öfters als ein mosaikartiges Ineinanderspielen verschiedener der genannten Belange in ein und demselben Kapitel anzutreffen, dies wohl als Folge der Abfassung durch die ungewöhnliche Zahl von gleich vier verschiedenen Autoren. Interessant ist eine Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile von Röntgen- und optischer Spektralanalyse, obwohl die erstere darin zweifellos zu gut wegkommt. Wertvoll für den vornehmlich chemisch geschulten Analytiker ist ein Kapitel über die statistische Bewertung der Zählergebnisse der Röntgenanalyse und den Einfluß der letzteren auf die Analysengenauigkeit. Ein Anhang bringt Tabellenwerke, u. a. über die Absorptionskanten der K- und L-Strahlung der Elemente, die Wellenlängen ihrer K- und L-Spektren, die Massenabsorptionskoeffizienten der Elemente in Abhängigkeit von der eingestrahlten Wellenlänge, die Beziehung zwischen Wellenlänge und Diffraktionswinkel der üblichen Monochromatorkristalle sowie eine Bibliographie über die Bestimmung der Elemente bis zum Jahre 1957.

H. Preis

Experimentelle Studien über die Distanzeffekte in bestrahlten vielzelligen Organismen. Von F. LUDWIG. *Die Anwendung radioaktiver Isotope in der chemischen Forschung.* Von A. H. ATEN jr. Heft 78 der Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen. 88 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1959. Broschiert DM 9.20. – Es handelt sich um die Referate der beiden Vorträge, welche anlässlich der 78. Sitzung der Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen am 12. März 1958 in Düsseldorf gehalten worden sind. Im ersten Beitrag referiert F. LUDWIG über Tierversuche (besonders an tumortragenden Ratten), in denen das Auftreten von sogenannten «Distanzeffekten» messend verfolgt worden ist. Diese kommen dadurch zustande, daß die am Orte der Strahleneinwirkung gebildeten Primär- oder Sekundärprodukte, sogenannte «Radiotoxine», auf humoralem Weg in unbestrahlte Körperpartien transportiert werden und dort Effekte erzeugen, welche mittelbar auf den Bestrahlungsvorgang zurückzuführen sind. Ein elegantes Versuchsobjekt stellt für diese Fragestellung auch das Parabiose-Experiment der Ratte dar, auf das vom Autor im Rahmen dieses Vortrages speziell eingegangen wurde. Nach einer langatmigen Begrüßung und einer propädeutisch-chemischen Einleitung werden im zweiten Referat einige Anwendungsmöglichkeiten der Radionuclide aus dem Arbeitsgebiet des Autors beschrieben. Es handelt sich um die Aufklärung von Reaktionsmechanismen in der anorganischen und der organischen Chemie, wie z. B. die Bildung von Diphenyl-iodonium-Ionen aus Iodosobenzol und Iodbenzol, Darstellung von Dithionat aus Sulfid und Pyrosulfat. Nach weiteren, kurzen Exkursen in das Gebiet der Biochemie und der Strahlenchemie schließt das Referat mit der Beschreibung eines Demonstrationsversuches, was dem Autor die Gelegenheit gibt, auf den Parallelismus zwischen dem Effekt ionisierender Strahlen und H₂O₂- bzw. OH-Radikalwirkung hinzuweisen.

H. Aebi

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Oxide Ceramics. Physical Chemistry and Technology. Von E. RYSHKEWITCH. VIII + 472 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden \$ 16.00.

Cost Engineering in the Process Industries. Von C. CHILTON. XIV + 475 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1960. Gebunden 85 s 6d.

Use of Non-Aqueous Solvents in Inorganic Chemistry. Von C. C. ADDISON. Lectures, Monographs and Reports, 1960, Nr. 2. 26 Seiten. Herausgegeben vom Royal Institute of Chemistry, London 1960. Broschiert.

Regelkreise der verfahrenstechnischen Praxis. Graphische Methoden. Von G. K. TUCKER und DORIS M. WILLS. Deutsche Bearbeitung von H. J. PRIEUR. XVI + 360 Seiten. Verlag Oldenbourg, München 1960. Gebunden DM 24.-.

Organic Chlorine Compounds. Herausgegeben von der Union Carbide Chemicals Company, New York 1960. 44 Seiten. Broschiert.

- Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1960. Broschiert.*
- Nr. 807: *Darstellung fluoridierter Campanverbindungen.* Von M. LIPP und K. H. M. TILLWICH. 51 Seiten. DM 15.-.
- Nr. 842: *Motorabgase und ihre Reinigung. Versuche zur Erzielung voll ausgebrannter Diesellabgase.* Von C. KRÖGER. 78 Seiten. DM 20.60.
- Nr. 858: *Herstellung von Schmelzphosphat-Dünger bei hygienischer Aufbereitung und Vernichtung von Stadtmüll.* Von W. TRIEBEL und R. NOWAK. 40 Seiten. DM 11.50.
- Nr. 863: *Das elektrische und Wärme-Leitvermögen von Glasmengen und Glasschmelzen.* Von C. KRÖGER. 59 Seiten. DM 17.80.
- Nr. 866: *Eine neuartige Apparatur zur Hochspannungs-Papier-elektrophorese.* Von F. MICHEL und H. HEINEMANN. 15 Seiten. DM 6.70.
- Nr. 880: *Die Festigkeit thermoplastischer Kunststoffe in Abhängigkeit von den Verarbeitungsbedingungen.* Von K. H. HELLEWEGE und W. KNAPPE. 63 Seiten. DM 18.90.
- Nr. 884: *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung von Schwefeldioxyd auf die Vegetation.* Von H. VAN HAUT und H. STRATMANN. 64 Seiten. DM 18.80.
- Physical Methods of Organic Chemistry, Part III. Vol. I of «Technique of Organic Chemistry».* Dritte, neubearbeitete und erweiterte Auflage. Herausgegeben von A. WEISSBERGER. XII + 836 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1960. Gebunden \$ 24.50.
- Isotope Effects on Reaction Rates.* Von L. MELANDER. VI + 181 Seiten. The Ronald Press Company, New York 1960. Gebunden \$ 6.00.
- Röntgenographische Chemie. Möglichkeiten und Ergebnisse von Untersuchungen mit Röntgen- und Elektroneninterferenzen in der Chemie.* Chemische Reihe, Band 2. Von E. BRANDENBERGER und W. EPPRECHT. Zweite, erweiterte Auflage. 272 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1960. Gebunden Fr. 32.-.
- Le Gaz en Europe 1960. Production, Disponibilités, Consommation.* Etude préparée par le Comité du Gaz de l'O.E.C.E. 118 Seiten. Herausgegeben von der O.E.C.E., Paris 1960. Broschiert.
- Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. XII.* Von D. D. ELEY, P. W. SELWOOD and P. B. WEISZ. X + 324 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden 79 s.
- Toxic Phosphorus Esters. Chemistry, Metabolism and Biological Effects.* Von R. D. O'BRIEN. XII + 434 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden \$ 14.50.
- Electrolyte Solutions.* Second Edition. Von R. A. ROBINSON und R. H. STOKES. XVI + 560 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1959. Gebunden 65 s.
- Radioactivation Analysis. Proceedings of the Radioactivation Analysis Symposium, Vienna 1959.* Herausgegeben von der International Atomic Energy Agency. 141 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1960. Gebunden 30 s.
- Inorganic Chemistry.* Von C. A. WOOD und A. K. HOLLIDAY. VIII + 393 Seiten. Butterworths, London/Toronto/Sidney/Wellington/Durban 1960. Gebunden.
- Organic Chemistry.* Von C. W. WOOD und A. K. HOLLIDAY. XXII + 321 Seiten. Butterworths, London/Toronto/Sidney/Wellington/Durban 1960. Gebunden.
- Physical Chemistry.* Von C. W. WOOD und A. K. HOLLIDAY. VIII + 322 Seiten. Butterworths, London/Toronto/Sidney/Wellington/Durban 1960. Gebunden.
- Japanese Potassium Symposium. Seven Papers Read at the Second Japanese Potassium Congress, Tokyo 1958.* Herausgegeben vom Internationalen Kali-Institut, Bern. 110 Seiten.
- Source Material for Radiochemistry.* Nuclear Science Series, Report Number 27 (rev. 1). VI + 39 Seiten. Publication 825. National Academy of Science, National Research Council, Washington 1960. Broschiert.
- Toxicology, Vol. I: Mechanisms and Analytical Methods.* Von C. P. STEWART und A. STOLMAN. XVIII + 774 Seiten. Academic Press/New York/London 1960. Gebunden \$ 22.00.
- The Chemistry of Nucleic Acids.* Von D. O. JORDAN. X + 358 Seiten. Butterworths, London 1960. Gebunden 60 s.
- Activation Analysis Handbook.* Von R. C. KOCH. X + 219 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden \$ 8.00.
- Einführung in die theoretische organische Chemie, Band 1.* Von G. OLAH. VIII + 345 Seiten. Akademie-Verlag, Berlin 1960. Gebunden DM 35.-.
- Mises au Point de chimie analytique pure et appliquée et d'analyse bromatologique. 8^e série.* Publiées sous la direction de J. A. GAUTIER. 148 Seiten. Masson & Cie., Paris 1960. Broché NF 26.
- Chemische Technologie, Band 4: Organische Technologie II. 2. Auflage.* Von K. WINNACKER und L. KÜCHLER. XXIV + 1153 Seiten. Verlag Carl Hanser, München 1960. Gebunden DM 124.-.
- Lehrbuch der anorganischen Chemie, Band I* von H. REMY. 10., neubearbeitete Auflage. XXVI + 1076 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1960. Gebunden DM 32.-.
- Mineral Use Guide. Diagrams.* Von R. H. S. ROBERTSON. 44 Seiten. Cleaver-Hume Press, London 1960. Kartoniert 21 s.
- Kinetics Equilibria and Performance of High Temperature Systems. Proceedings of the First Conference, Los Angeles (California) 2 to 5 November 1959.* Herausgegeben von G. S. BAHN und E. E. ZUKOSKI. X + 255 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1960. Gebunden 80 s.
- Das Licht im Grundsystem des Kohlehydratstoffwechsels.* Ein Beitrag zur Chemie des angeregten Wasserstoffes. Von R. SCHENCK. Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 67. XIII + 136 Seiten. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1960. Gebunden DM 38.-.
- Biological Activities of Steroids in Relation to Cancer.* Von G. PINCUS und E. P. VOLLMER. XVI + 530 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden 107 s 6d.
- Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 12. Band. Dritte, völlig neu gestaltete Auflage.* Herausgegeben von W. FOERST. XII + 800 Seiten. Verlag Urban & Schwarzenberg, München/Berlin 1960. Gebunden DM 128.-.
- Histochemische Methoden, Lfg. XVIII.* Herausgegeben von W. LIPP. 24 Seiten. Verlag Oldenbourg, München 1960. Broschiert DM 6.-.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

Katalysator RB CIBA ist ein flüssiger, wasserlöslicher Katalysator und Emulsionsvermittler für die Hydrophobierung von Textilien mit ® Phobotex FT bzw. Phobotex FTS mit folgenden Vorteilen: vereinfachte Zubereitung der Phobotex-Emulsion, Möglichkeit der unverdünnten Zugabe zur Phobotex-Emulsion, nur ein einziger Zusatz bei der Emulsionsherstellung notwendig, Möglichkeit der Weiterverdünnung der Phobotex-Emulsion mit heißem oder kaltem Wasser nach Zugabe von Katalysator RB CIBA – vor allem ein Vorteil für die Kombinationen mit Kunstharzausrüstungen –, keine Geruchsbildung von Katalysator RB CIBA, sehr gute Stabilität der Emulsionen, Erzielung sehr guter Hydrophobiereffekte.

® *Cibacronbrillantblau C4GP*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein Reaktivfarbstoff für native Cellulosefasern; für regenerierte Cellulosefaserstoffe wird der Farbstoff nicht empfohlen. Färbungen und Drucke von Cibacronbrillantblau C4GP sind hervorragend lichtecht, vorzüglich kochwasch-, wasser- und schweißecht sowie gut chloro-echt. Sie eignen sich für PVC-Beschichtungen und Trubenizing*, ebenso für Kunstharzausrüstungen, sofern zur Verminderung von

Phototropieerscheinung nachgewaschen wird. Die Färbungen sind mit Küpenätze reinweiß ätzbar.

Ein besonderer Vorzug des Farbstoffes liegt in der leichten Auswaschbarkeit des nichtfixierten Farbstoffanteils, was namentlich für den Druck von großer Bedeutung ist. Zum Färben von Wolle ist der Farbstoff nicht geeignet.

® *Cibacronscharlach 4GP*, ein Originalprodukt der CIBA, ergibt auf natürlichen Cellulosefaserstoffen nach allen Foulardverfahren, auf regenerierten Cellulosefaserstoffen nach Foulard- und Ausziehverfahren gelbstichige, brillante Scharlachöne von guter Licht-, Kochwasch-, Wasser- und Schweißechtheit. Die Färbungen sind trockenreinigungs- und trubenizingecht* sowie für Gummierungs-zwecke, PVC-Beschichtung und Kunstharzappreturen geeignet. Der Farbstoff ist auch in satten Färbungen reinweiß ätzbar und ermöglicht daher die Herstellung lichter Rottöne für den Ätzdruck. Nichtfixierte Farbstoffanteile lassen sich sehr leicht auswaschen. Cibacronscharlach 4GP ist auch zum Färben von Wolle sowie für den Druck auf Cellulosefaserstoffen, Wolle und Naturseide geeignet.

* Trubenizing Process Corporation, New York (USA).

Kinetik und Mechanismen elektrophiler aromatischer Substitutionen durch Wasserstoffionen

Von A. V. WILLI, Bern*

In dieser Arbeit wird an einigen Beispielen versucht zu zeigen, wie man mit Hilfe ausgedehnter kinetischer Messungen zu sicheren Ergebnissen in bezug auf den Reaktionsmechanismus gelangen kann. Dabei wird eine Gruppe von organischen Reaktionen behandelt, für deren Mechanismen gerade im Laufe der letzten zwei Jahre entscheidende Resultate erhalten worden sind. In allen diesen Fällen hat man sich zunächst auf die Beantwortung der folgenden beiden Fragen beschränkt: Über welche Zwischenstufen verläuft die Reaktion? Welcher von mehreren Teilschritten ist der langsamste und damit der geschwindigkeitsbestimmende?

Inhaltsverzeichnis

A. Einleitung	239
B. Aromatischer H-Isotopenaustausch	240
1. Allgemeines	240
2. Der kinetische Isotopeneffekt auf den Isotopenaustausch	240
3. Der Mechanismus des Austausches in wässriger Säurelösung	241
4. Die Zwischenstufe	242
C. Desilylierung und verwandte Reaktionen	243
D. Aromatische Decarboxylierung und Decarboxylierung	244
1. Reaktionen von Carbonsäuren mit Elektronenakzeptorgruppen	245
2. Reaktionen von Carbonsäuren mit Elektronendonorguppen	246
3. Decarboxylierung von Aldehyden und Ketonen	249
E. Denitrierung, Desulfonierung und Dehalogenierung	250

A. Einleitung

Die Gesetzmäßigkeiten der aromatischen Substitutionsreaktionen haben schon ziemlich früh das Interesse der Chemiker erregt. Schon im Jahre 1909 faßte HOLLEMANN¹ die Orientierungsregeln zusammen. Die erste kinetische Untersuchung einer Nitrierungsreaktion² war bereits im Jahre 1904 durchgeführt worden. In den zwanziger Jahren begann INGOLD, sich mit den theoretischen Zusammenhängen der Reaktivität aromatischer Verbindungen eingehend zu befassen. Die Entwicklung erreichte ihren Höhepunkt mit der vollständigen Aufklärung des Mechanismus der aromatischen Nitrierung

durch INGOLD und seine Schule³ in der Zeit von 1945 bis 1950*.

Reaktionen, in denen ein bereits vorhandener Substituent durch ein H-Atom (als Proton) ersetzt wird, haben erst ziemlich spät stärkere Beachtung gefunden. INGOLD⁴ stellte im Jahre 1934 Ähnlichkeiten zwischen der Deuterierung aromatischer Verbindungen und anderen aromatischen Substitutionen fest. KHARASCH⁵ wies zum ersten Male auf die Zusammenhänge zwischen der säurekatalytischen Spaltung aromatischer Quecksilberverbindungen und anderen aromatischen Substitutionen hin (1938). Die erste kinetische Studie der säurekatalytischen Spaltung von Diphenylquecksilber⁶ fand erst im Jahre 1947 statt. Etwa seit 1953 wurden umfassendere Untersuchungen an aromatischen Substitutionen durch Protonen mit Hilfe kinetischer Messungen durchgeführt, und zwar vor allem an der Desilylierung (Abspaltung von SiR₃), der Decarboxylierung, der Decarboxylierung und schließlich an der einfachsten Reaktion dieser Art: dem aromatischen H-Isotopenaustausch. Heute sind die Mechanismen von einigen dieser Reaktionen aufgeklärt, und damit ist ein Stadium erreicht, in dem eine Zusammenfassung der bisher erhaltenen Resultate sinnvoll erscheint.

Bei elektrophilen Substitutionen durch Wasserstoffionen muß die angreifende Partikel nicht erst in der eigentlichen Reaktion vorgelagerten Schritten gebildet werden (wie z. B. bei der Nitrierung³), und daher ist die Kinetik meist nicht allzu kompliziert. Weiterhin ist es von Anfang an klar, an welcher Position des aromatischen Ringes die Substitution stattfindet, so daß man keine Bestimmungen von Isomerenverhältnissen in den Produkten auszuführen braucht. Aus diesen Gründen eignen sich diese Reaktionen besonders gut zum Studium von Mechanismus und Reaktivität. Schließlich

* Adresse des Autors: PD Dr. A. V. WILLI, Neubrückstraße 92, Bern.

¹ HOLLEMANN, *Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern*, Leipzig 1910.

² H. MARTINSEN, *Z. physik. Chem.* 50 (1905) 385, 59 (1907) 605.

* Siehe hierzu auch: JACK HINE, *Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie* (übersetzt von E. BENZING und V. VOSSIUS), Stuttgart 1960. H. ZOLLINGER, *Experientia* 12 (1956) 165.

³ C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca (N. Y.) 1953.

⁴ C. K. INGOLD, C. G. RAISIN und C. L. WILSON, *J. Chem. Soc.* 1936, 1637.

⁵ M. S. KHARASCH, H. PINES und J. H. LEVINE, *J. Org. Chem.* 3 (1938) 347.

⁶ A. H. CORWIN und M. A. NAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 1004.

sind sie vom Standpunkt der Kinetik aus besonders interessant, weil zumindest in einigen von ihnen die Wasserstoffionenübertragung von H_3O^+ auf die aromatische Verbindung den langsamen und geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bildet. Für einen solchen Fall sind bis heute nur sehr wenige gut untersuchte Beispiele bekannt.

B. Aromatischer H-Isotopenaustausch

1. Allgemeines

INGOLD, RAISIN und WILSON⁴ haben im Jahre 1934 gefunden, daß man in Benzol und in substituierte Benzole Deuterium einführen kann, indem man sie mit deuterierter wässriger Schwefelsäure schüttelt. Wie bei anderen aromatischen Substitutionen ist dabei Toluol reaktionsfähiger als Benzol und Anisol reaktionsfähiger als Toluol. Ebenso bevorzugt das Deuterium die *ortho*- und die *para*-Stellung. Messungen der H-Isotopenaustauschgeschwindigkeit an einfachen Benzol-Derivaten in homogener Phase sind erst vor wenigen Jahren von GOLD, SATCHELL und Mitarbeitern⁷ durchgeführt worden, und zwar ausgehend von in bestimmter Position deuterierten Verbindungen. Danach verläuft der Deuteriumverlust des Benzolderivates in wässriger Säurelösung als Reaktion erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante wächst mit steigender Säurekonzentration. Sowohl in Schwefelsäure als auch in Salzsäure besteht dabei eine lineare Beziehung zwischen $\log k$ und der Hammettschen Aciditätsfunktion H_0 . Elektronendonorsubstituenten erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit und Elektronenakzeptorsubstituenten erniedrigen sie. Bei *p*-substituierten *o*-Deuterophenolen wachsen die Geschwindigkeitskonstanten in der Reihenfolge: $p\text{-NO}_2 < p\text{-Cl} < p\text{-CH}_3$. Daten für relative Reaktivitäten von substituierten Benzolen bei 25° sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1: Relative Isotopenaustauschgeschwindigkeiten⁷

Verbindung	k_{rel}
D-Benzol	1
<i>o</i> -D-Toluol	83
<i>m</i> -D-Toluol	1,9
<i>p</i> -D-Toluol	83
<i>o</i> -D-Anisol	23 000
<i>m</i> -D-Anisol	0,25
<i>p</i> -D-Anisol	55 000

Von anderen Autoren ausgeführte Experimente an aromatischen Verbindungen mit leichtem H in $D_2O\text{-CF}_3\text{COOH}$ -Lösung⁸ sowie Rückaustauschexperimente in wässriger Perchlorsäure⁹ ergeben etwas ab-

⁷ V. GOLD und D. P. N. SATCHELL, *J. Chem. Soc.* 1955, 3609, 3619, 3622, 1956, 2743. D. P. N. SATCHELL, *J. Chem. Soc.* 1956, 3911, 1958, 1927, 3904, 3910, 1959, 463.

⁸ W. M. LAUER, G. W. MATSON und G. STEDMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 6433, 6437, 6439. W. M. LAUER und C. B. KOONS, *J. Org. Chem.* 24 (1959) 1169.

⁹ G. V. D. TIERS, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 4165.

weichende Zahlen, die jedoch den gleichen Gang mit den Substituenten wie in Tabelle 1 zeigen¹⁰. Sehr reaktionsfähig in bezug auf H-Isotopenaustausch sind auch mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe, für die vor allem Meßresultate von Lösungen in wasserfreien stark sauren Lösungsmitteln wie $CF_3COOH + H_2SO_4$ und $HF + BF_3$ vorliegen¹¹.

Nach KRESGE und CHIANG¹² ist die Reaktivität von 1,3,5-Trimethoxybenzol-2-*t* so hoch, daß der säurekatalytische Isotopenaustausch sogar in wässrigen Acetatpuffern messend verfolgt werden kann. Dabei erhält man für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$v = k_H [ArT] [H_3O^+] + k_{CH_3COOH} [ArT] [CH_3COOH]. \quad (1)$$

Es tritt also allgemeine Säurekatalyse durch Essigsäure auf.

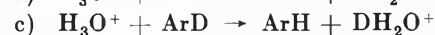
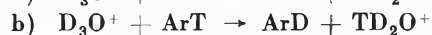
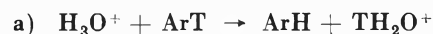
2. Der kinetische Isotopeneffekt auf den Isotopenaustausch

Da der Wasserstoff insgesamt drei Isotope besitzt, ist es möglich, auch den Isotopeneffekt auf eine Isotopenaustauschreaktion zu messen. So haben MELANDER, OLSSON und ÖSTMAN¹³ die Geschwindigkeiten des D- und des T-Verlustes von Benzol, Toluol und Thiophen in 80prozentiger Schwefelsäure miteinander verglichen. Tabelle 2 enthält die gefundenen Quotienten der Bruttogeschwindigkeitskonstanten erster Ordnung.

Tabelle 2: Isotopeneffekt auf den Austausch bei 25°

Verbindung	$k_H^{(T)}/k_H^{(D)}$
Benzol- <i>x</i>	0,65
Toluol-2- <i>x</i>	0,53
Toluol-3- <i>x</i>	0,59
Toluol-4- <i>x</i>	0,52
Thiophen-2- <i>x</i>	0,51
Thiophen-3- <i>x</i>	0,59

GOLD, LAMBERT und SATCHELL¹⁴ vergleichen die Bruttogeschwindigkeitskonstanten der folgenden drei Reaktionen des *o*-D(T)-*p*-Kresols miteinander:



Sie erhalten in 4N wässriger Salzsäure bei 25°:

$$k_a/k_b = 0,62 \text{ und } k_a/k_c = 0,40.$$

¹⁰ Weitere Daten zum aromatischen H-Austausch siehe bei: R. BRESLOW, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 1762. A. E. COMYNS, R. A. HOWOLD und J. E. WILLARD, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 3989. C. EABORN und R. TAYLOR, *Chem. & Ind.* 1959, 949.

¹¹ E. L. MACKOR, P. J. SMIT und J. H. VAN DER WAALS, *Trans. Faraday Soc.* 53 (1957) 1309. G. DALLINGA, A. A. V. STUART, P. J. SMIT und E. L. MACKOR, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 61 (1957) 1019.

¹² A. J. KRESGE und Y. CHIANG, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 5509.

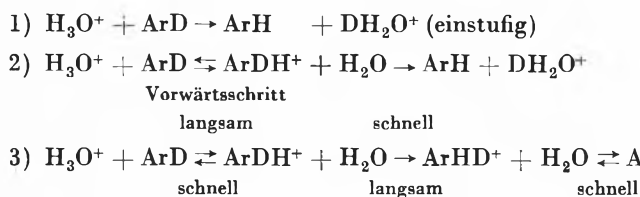
¹³ L. MELANDER und S. OLSSON, *Acta Chem. Scand.* 10 (1956) 879. S. OLSSON, *Ark. Kemi* 14 (1959) 85, 15 (1960) 259. B. ÖSTMAN und S. OLSSON, *Ark. Kemi* 15 (1960) 275.

¹⁴ V. GOLD, R. W. LAMBERT und D. P. N. SATCHELL, *J. Chem. Soc.* 1960, 2461.

3. Der Mechanismus des Austausches in wässriger Säurelösung

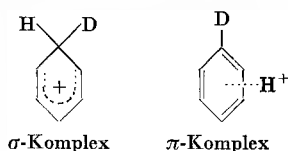
Es besteht kaum Zweifel darüber, daß beim säurekatalytischen H-Austausch aromatischer Verbindungen sowohl das eintretende als auch das austretende H-Isotop in Form eines positiven Ions vorliegt. Die Reaktion ist also sicher eine elektrophile Substitution. Die Vermutung liegt nahe, daß sie ebenso wie der Umsatz von NO_2^+ mit ArH bei der Nitrierung in zwei Schritten abläuft. Die Konzentration der aus der aromatischen Verbindung und dem angelagerten Wasserstoffion gebildeten Zwischenstufe muß im Normalfall klein sein, da fast alle aromatischen Kohlenwasserstoffe und ihre einfachen Derivate – abgesehen von einigen besonders stark aktivierten – in wässriger Säurelösung noch keine merklichen basischen Eigenschaften (an den C-Atomen) aufweisen.

Im ganzen sind die folgenden drei Mechanismen möglich:



Bei Mechanismus 3 sind in der Zwischenstufe, die in schneller Reaktion gebildet wird, D und H ungleichartig gebunden⁷, denn sonst müßte die Lockerung von D^+ in der nächsten Stufe ebenfalls schnell verlaufen. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt kommt dann nur eine Umlagerung in die entsprechende andere Zwischenstufe in Frage, in welcher H fest und D locker gebunden ist.

Für die nähere Struktur der Zwischenstufe, sofern eine solche auftritt, kann man sowohl einen σ -Komplex¹⁵ als auch einen π -Komplex¹⁵ oder Ladungsübertragungskomplex¹⁶ zur Diskussion stellen. Im σ -Komplex ist ein π -Elektronenpaar zur Bildung einer kovalenten σ -Bindung zum angreifenden Wasserstoffion verwendet worden. Das eintretende und das austretende H-Isotop sind gleichartig gebunden. Das C-Atom 1 des



Ringes besitzt aliphatischen Charakter. Im π -Komplex existiert dagegen nur eine lockere Bindung zwischen dem Wasserstoffion und dem π -Elektronensystem des aromatischen Ringes. Man darf wohl annehmen, daß der π -Komplex in einer ziemlich schnellen Reaktion gebildet

wird, während dagegen die Bildung des σ -Komplexes eher langsam abläuft, da das Elektronensystem stark deformiert werden muß. Somit ist als Zwischenstufe für Mechanismus 2 der σ -Komplex zu bevorzugen. Andererseits kommt als Zwischenstufe für Mechanismus 3 nur der π -Komplex oder irgendeine ähnliche Partikel in Frage, die die Bedingung der ungleichen Bindung des eintretenden und des austretenden H-Isotops erfüllt⁷.

GOLD, LAMBERT und SACHELL ziehen die Mechanismen 2 und 3 in die engere Wahl. Sie haben bisher Mechanismus 3 etwas bevorzugt^{7,14}, und zwar vor allem auf Grund der Proportionalität von $\log k$ zu H_0 . Jedoch ist kürzlich von verschiedenen Seiten darauf hingewiesen worden, daß auf diese Weise die Möglichkeit der geschwindigkeitsbestimmenden H^+ -Übertragung (Mechanismus 2) nicht ausgeschlossen werden kann^{17,18}.

Bei der Reaktion zwischen H_3O^+ und ArT gilt im Fall von Mechanismus 3:

$$v = k [\text{ArT}] [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{k_u}{K} [\text{ArT}] [\text{H}_3\text{O}^+]. \quad (2)$$

$$1/K = [\text{ArT} \cdots \text{H}^+]/[\text{ArT}] [\text{H}_3\text{O}^+]. \quad (3)$$

Der Lösungsmittelisotopeneffekt setzt sich dann aus zwei Faktoren zusammen:

$$\frac{k_a}{k_b} = \frac{k_H}{k_D} = \frac{K_D}{K_H} \cdot \frac{k_u^H}{k_u^D}. \quad (4)$$

Für Aciditätskonstanten organischer Säuren liegt K_H/K_D gewöhnlich in der Nähe von 3¹⁹. Dieser Faktor ist zum größten Teil darauf zurückzuführen, daß die Nullpunktsenergie-differenz der OH- und OD- (bzw. NH- und ND-) Streck-schwingungen in der organischen Säure größer ist als im Hydroxonium-Ion²⁰. In der von GOLD und Mitarbeitern postulierten Zwischenstufe ist das saure Proton entweder als π -Komplex oder auf irgendeine andere Art verhältnismäßig locker gebunden, und man darf kaum annehmen, daß die Kraftkonstante auch nur annähernd den gleichen Wert wie diejenige einer OH- oder NH-Streckschwingung erreicht. Somit müßte hier K_H/K_D erheblich kleiner als 3 sein. Für eine Schätzung von k_u^H/k_u^D sind gar keine Anhaltspunkte gegeben.

Gleichung (4) wird gar nicht benötigt, wenn man den Isotopeneffekt abschätzt durch Vergleich der gesamten Nullpunktsenergie-differenz zwischen H_3O^+ und D_3O^+ mit der Summe der Nullpunktsenergie-differenzen zwischen H_2O und D_2O und zwischen dem H^+ - und dem D^+ -haltigen Übergangszustand des Umlagerungsschrittes. In diesem Übergangszustand ist das wandernde H^+ (D^+) kaum fester gebunden als in einer kovalenten CH-Bindung, zudem fällt ja die Nullpunktsenergie des Schwingungsfreiheitsgrades weg, der der Reaktionskoordinate entspricht. Man darf also eher erwarten, daß hier die Nullpunktsenergie-differenz zwischen H_3O^+ und D_3O^+ größer ist. Dann gilt annähernd für den Isotopeneffekt: $k_H/k_D \gtrsim 1$.

Im Fall von Mechanismus 2 befindet sich die Zwischenstufe im stationären Zustand, und die Bruttogeschwindigkeitskonstante k setzt sich gemäß Gleichung (5) aus den Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Teilschritte zusammen:

$$k = k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2). \quad (5)$$

¹⁷ F. A. LONG und M. A. PAUL, *Chem. Rev.* 57 (1957) 935.

¹⁸ L. MELANDER und P. C. MYHRE, *Ark. Kemi* 13 (1959) 507.

¹⁹ O. REITZ in G. M. SCHWAB, *Handbuch der Katalyse*, Band II, 1940.

²⁰ R. P. BELL, *The Proton in Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca (N. Y.) 1959, S. 187.

¹⁵ H. C. BROWN und J. D. BRADY, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 3570.

¹⁶ R. D. BROWN, *J. Chem. Soc.* 1959, 2224, 2232.

Daraus folgt für die Isotopeneffekte¹³:

$$k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = k_a/k_b = \frac{k_1^{\text{H}}}{k_1^{\text{D}}} \cdot \frac{1 + (k_{-1}^{\text{D}}/k_2^{\text{T}})}{1 + (k_{-1}^{\text{H}}/k_2^{\text{T}})} \quad (6)$$

$$k_{\text{H}}^{(\text{T})}/k_{\text{H}}^{(\text{D})} = k_a/k_c = \frac{1 + (k_{-1}^{\text{H}}/k_2^{\text{D}})}{1 + (k_{-1}^{\text{H}}/k_2^{\text{T}})} \quad (7)$$

$k_{-1}^{\text{H}}/k_2^{\text{T}}$, $k_{-1}^{\text{D}}/k_2^{\text{T}}$ und $k_{-1}^{\text{H}}/k_2^{\text{D}}$ sind die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten für die Ablösung der bezeichneten H-Isotopen-Ionen von der Zwischenstufe. Sofern diese Zwischenstufe aus dem σ -Komplex mit dem eintretenden und dem austretenden H-Isotop in gleichwertigen Positionen besteht, sind diese Konstantenverhältnisse im wesentlichen durch Nullpunktsenergieunterschiede bestimmt.

Setzt man nach MELANDER und OLSSON¹³ $k_{-1}^{\text{H}}/k_2^{\text{D}} = 6$ und $k_{-1}^{\text{H}}/k_2^{\text{T}} = 13$, dann ergibt sich $k_a/k_c = 0,50$. Ausgehend von den Maximalwerten für die Nullpunktsenergieunterschiede der CH-, CD- und CT-Streckschwingungen ($\nu_{\text{CH}} = 2900 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CH}}/\nu_{\text{CD}} = \sqrt{2}$, $\nu_{\text{CH}}/\nu_{\text{CT}} = \sqrt{3}$) erhält man bei 25°: $k_{-1}^{\text{H}}/k_2^{\text{D}} = 7,75$, $k_{-1}^{\text{H}}/k_2^{\text{T}} = 19$, $k_{-1}^{\text{D}}/k_2^{\text{T}} = 2,47$ und $k_a/k_c = 0,44$. Die bisher bekannten experimentellen Werte für den aus den Bruttogeschwindigkeiten der T⁺-Ablösung und der D⁺-Ablösung gebildeten Quotienten k_a/k_c liegen zwischen 0,40 und 0,65. k_a/k_c ist übrigens um so kleiner, je reaktionsfähiger die betreffende Verbindung ist (Tabelle 2).

Für den Lösungsmittelisotopeneffekt erhält man theoretisch aus den im vorhergehenden angenommenen Maximalwerten: $k_a/k_b = 0,17 \cdot k_1^{\text{H}}/k_1^{\text{D}}$. Bei Einsetzen des experimentellen Wertes für k_a/k_b ergibt sich daraus $k_1^{\text{H}}/k_1^{\text{D}} = 3,6$. Das ist ein plausibles Resultat für den kinetischen Lösungsmittelisotopeneffekt auf eine langsame Wasserstoffionenübertragung vom Hydroxonium-Ion aus²¹.

So sind die gemessenen kinetischen Isotopeneffekte gut verträglich mit Mechanismus 2 und mit der σ -Komplex-Zwischenstufe. Mechanismus 3 kann man zwar nicht mit vollkommener Sicherheit ausschließen, doch besteht auf Grund der experimentellen Daten wenig Wahrscheinlichkeit für ihn. Da $k_a/k_b (= 0,62)$ wesentlich kleiner als 1 ist, darf der einstufige Mechanismus 1 als widerlegt betrachtet werden, denn nach allem, was man bis heute darüber weiß, müssen D₂O-Lösungsmittelisotopeneffekte auf einstufige Wasserstoffionenübertragungsreaktionen entweder nahe bei 1 oder sehr deutlich größer als 1 sein. (Es wäre interessant, k_a/k_b auch für Benzol und Toluol zu bestimmen. Für die erste Stufe der Reaktion, der H⁺-Übertragung von H₃O⁺ aus, sollte dann ein nichtlinearer Übergangszustand sehr unwahrscheinlich sein, und die untere Grenze für $k_a/k_b = k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ im Fall von Mechanismus 1 müßte dann sogar bei 1,6 liegen²¹.)

So zeigen die experimentellen Ergebnisse für k_a/k_b , daß im Mechanismus des H-Isotopenaustausches eine Rückreaktion von einer Zwischenstufe aus vorkommt. Wie zu erwarten, spielt diese eine relativ größere Rolle, wenn in der Bruttoreaktion H⁺ und nicht D⁺ eintreten soll.

²¹ A. V. WILLI, *Chimia* 14 (1960) 20, und bisher unveröffentlichte Arbeit.

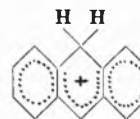
Sichere Evidenz für eine geschwindigkeitsbestimmende H⁺-Übertragung, die auf parallelen Wegen von H₃O⁺ aus und von CH₃COOH aus ablaufen kann, wird durch die beobachtete allgemeine Säurekatalyse [Gleichung (1)] geliefert¹². Diese schließt nun Mechanismus 3 mit Bestimmtheit aus.

Somit darf man heute wohl Mechanismus 2 als den am besten begründeten betrachten. Andererseits mag es notwendig sein, durch weitere Untersuchungen zu prüfen, wie weit über die bisher eingehend studierten Reaktionen hinaus dieser Mechanismus wirklich zutrifft.

4. Die Zwischenstufe

OLAH und Mitarbeiter²² haben versucht, Salze mit dem σ -Komplex als Kation präparativ darzustellen. Durch Umsatz eines aromatischen Kohlenwasserstoffs (Toluol, *m*-Xylol, Mesitylen oder Isodurool) mit HF und BF₃ bei Temperaturen von -20° bis -80° erhielten sie gelb bis orange gefärbte, kristallisierte Verbindungen der Bruttozusammensetzung ArH₂BF₄, die bei Erwärmen auf Raumtemperatur wieder zerfielen. Leider sind bisher keine zur Bestätigung der Struktur geeigneten physikalischen Messungen (IR, Kernresonanz) durchgeführt worden.

Nach GOLD und LONG²³ löst sich Anthracen in Schwefelsäure-Wasser-Mischungen unter Gelbfärbung, wobei die Löslichkeit mit der Acidität der Lösung (H₀-Funktion) steigt. Vermutlich entsteht in der Lösung des Kation:



MACKOR und Mitarbeiter berichten ebenfalls über die Bildung von Kationen aus aromatischen Kohlenwasserstoffen in wasserfreien, stark sauren Lösungsmitteln²⁴ (HF, HBF₄, CF₃COOH + H₂SO₄ oder andere) und in einem Fall sogar über die Beobachtung von Protonenresonanzlinien, die der CH₂-Gruppe (des σ -Komplexes) zuzuschreiben sind²⁵.

Wenn die aromatische Verbindung durch Elektronendonorsubstituenten hinreichend aktiviert ist, dann kann schon in schwach saurer wässriger Lösung ein Proton an ein Ring-C-Atom gebunden werden. Wie KÖHLER und SCHEIBE²⁶ durch Vergleich von UV-Spektren festgestellt haben, ist die einfach positive konjugierte Säure des

²² G. A. OLAH und S. J. KUHN, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 6535, 6541. G. A. OLAH, A. E. PAVLATH und J. A. OLAH, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 6540.

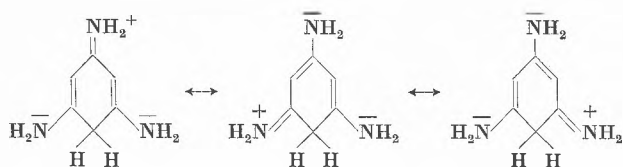
²³ V. GOLD und F. A. LONG, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 4543.

²⁴ E. L. MACKOR, A. HOFSTRA und J. H. VAN DER WAALS, *Trans. Faraday Soc.* 54 (1958) 66, 186. W. I. AALBERSBERG, G. J. HOIJTINK, E. L. MACKOR und W. P. WEIJLAND, *J. Chem. Soc.* 1959, 3049, 3055.

²⁵ C. MAC LEAN, J. H. VAN DER WAALS und E. L. MACKOR, *Molecular Physics* 1 (1958) 247.

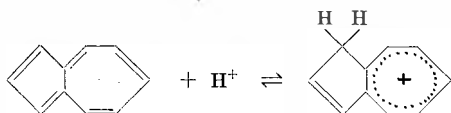
²⁶ H. KÖHLER und G. SCHEIBE, *Z. anorg. allg. Chem.* 285 (1956) 221.

s-Triaminobenzols kein Ammonium-Ion, sondern hat die folgende Struktur*:



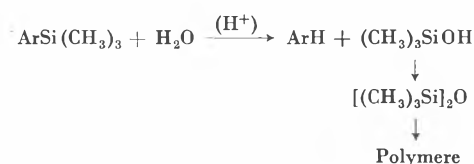
Bei Anlagerung weiterer Protonen tritt jedoch wieder Umlagerung ein, wobei Di- und Tri-Ammonium-Ionen entstehen. Die entsprechenden Erscheinungen lassen sich beim zweifach negativen Ion des Phloroglucins beobachten, dem ebenfalls eine σ -Komplex-Struktur zuzuschreiben ist.

Ein aromatisches System besonderer Art stellt das Azulen dar. Azulene und alkylierte Azulene lösen sich in 36prozentiger wässriger Salzsäure unter Umschlag der blauen Farbe in Gelb. Dabei entstehen durch H^+ -Anlagerung positive Ionen, die offenbar deshalb so stabil sind, weil sie dem Tropylium-Ion ähneln (PLATTNER, HEILBRONNER und Mitarbeiter²⁷). Auf Grund wellenmechanischer Berechnungen ist der beobachtete hypsochrome Effekt nur mit einer Addition des Protons an die 1-(3-) Stellung verträglich.



C. Desilylierung und verwandte Reaktionen

Eines der besten Beispiele für die aromatische Substitution durch H^+ ist die säurekatalytische Spaltung von Aryltrimethylsilan (Desilylierung), mit der sich die Arbeitsgruppen von EABORN und von BENKESER sehr ausführlich befaßt haben:



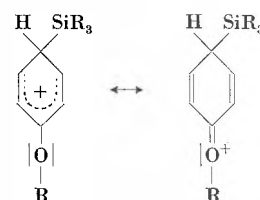
In Gegenwart von HCl entsteht statt des Hydroxides und Oxides das Chlorid $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$.

In Methanol-Wasser-Perchlorsäure-Mischungen beobachtet man eine Reaktion erster Ordnung bezogen auf die Konzentration des Silans. Die Geschwindigkeits-

* Daß die drei NH_2 -Gruppen die Basizität des Ring-C-Atoms wirklich so stark erhöhen können, läßt sich durch eine Abschätzung mit Hilfe der Hammett-Regel zeigen. Wenn man sowohl für die *ortho*- als auch für die *para*- NH_2 -Gruppen $\sigma^+(p\text{-NH}_2) = -1,3$ setzt, erhält man: $3 \cdot \rho \sigma^+ = 3 \cdot (-4) \cdot (-1,3) = 15,6$. Aus $pK = 5,5$ für *s*-Triaminobenzol ergibt sich dann $pK = -10$ für Benzol. Eine wesentliche Protonisierung des Benzols müßte danach erst in 100prozentigem H_2SO_4 ($H_0 = -10,6$) oder in noch stärker sauren Lösungsmitteln möglich sein, was ja den experimentellen Tatsachen nicht widerspricht.

²⁷ P. A. PLATTNER, E. HEILBRONNER und S. WEBER, *Helv. Chim. Acta* 35 (1952) 1036. E. HEILBRONNER und M. SIMONETTA, *Helv. Chim. Acta* 35 (1952) 1049. L. H. CHOPARD-DIT-JEAN und E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 35 (1952) 2170.

konstante wächst mit der Säurekonzentration. Dabei²⁸ ist $\log k$ proportional zur Aciditätsfunktion H nach BRAUDE²⁹. Die Reaktion verläuft sehr wahrscheinlich auch über eine σ -Komplex-Zwischenstufe. Man weiß jedoch nicht, ob die Bildung der Zwischenstufe oder ihre Spaltung in $\text{ArH} + \text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ geschwindigkeitsbestimmend ist. Auf jeden Fall aber sollte die Struktur des Übergangszustandes derjenigen der Zwischenstufe stark ähneln. Ebenso wie bei anderen elektrophilen aromatischen Substitutionen wird auch hier sowohl die Zwischenstufe als auch der Übergangszustand durch mesomeriefähige Elektronendonorguppen sehr stark stabilisierend beeinflusst²⁸. Dabei wird ein einsames Elektronenpaar der aktivierenden Gruppe (in diesem Fall Alkoxy) zum aromatischen Ring hin verschoben:



So eignet sich die Desilylierung sehr gut zum Studium der Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität in aromatischen Systemen.

Durch Verwendung einer Mischung von Eisessig mit wässriger Schwefelsäure als Lösungsmittel können sowohl sehr reaktionsträge (bei hohen H_2SO_4 -Konzentrationen) als auch sehr reaktionsfähige Verbindungen (bei

Tabelle 3: Relative Geschwindigkeitskonstanten für die Desilylierung^{30,31}

Verbindung	k_{rel}
<i>p</i> -NO ₂ -phenyltrimethylsilan	$1,22 \cdot 10^{-4}$
<i>p</i> -N(CH ₃) ₃ ⁺	$3,84 \cdot 10^{-4}$
<i>p</i> -COOH	$1,48 \cdot 10^{-3}$
<i>m</i> -Cl	$1,20 \cdot 10^{-2}$
<i>p</i> -Br	$1,04 \cdot 10^{-1}$
<i>p</i> -J	$1,01 \cdot 10^{-1}$
<i>p</i> -Cl	$1,90 \cdot 10^{-1}$
<i>m</i> -C ₆ H ₅	$3,3 \cdot 10^{-1}$
<i>m</i> -CH ₃ O	$3,8 \cdot 10^{-1}$
<i>p</i> -F	0,95
<i>p</i> -C ₆ H ₅	2,83
<i>o</i> -C ₆ H ₅	5,85
<i>p</i> -CH ₃	18,0
<i>p</i> -CH ₃ O	1010
3-Thienyltrimethylsilan	115
2-Thienyltrimethylsilan	5000
α -Naphthyltrimethylsilan	8,1
β -Naphthyltrimethylsilan	2,16

²⁸ C. EABORN, *J. Chem. Soc.* 1953, 3148, 1956, 4858.

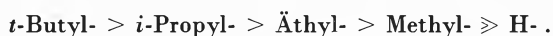
²⁹ E. A. BRAUDE, *J. Chem. Soc.* 1948, 1971.

³⁰ F. B. DEANS und C. EABORN, *J. Chem. Soc.* 1959, 2299, 2303. F. B. DEANS, C. EABORN und D. E. WEBSTER, *J. Chem. Soc.* 1959, 3031. C. EABORN und R. C. MOORE, *J. Chem. Soc.* 1959, 3640.

³¹ C. EABORN, Z. LASOCKI und D. E. WEBSTER, *J. Chem. Soc.* 1959, 3034.

kleinen H_2SO_4 -Konzentrationen) kinetisch untersucht werden. Die von EABORN und Mitarbeitern³⁰ bestimmten relativen Geschwindigkeitskonstanten (bezogen auf Phenyltrimethylsilan) bei 50° erstrecken sich fast über acht Zehnerpotenzen von $1,22 \cdot 10^{-4}$ für *p*-Nitrophenyltrimethylsilan bis 5000 für 2-Thienyltrimethylsilan (Tabelle 3).

Die Resultate von BENKESER und Mitarbeitern^{32, 33} sind mit den Daten der Tabelle 3 nicht direkt vergleichbar, da sie sich auf eine Mischung von Eisessig und wässriger Salzsäure als Lösungsmittel beziehen. Die aktivierenden Wirkungen der Alkylsubstituenten folgen dabei der Rangordnung³²:



Es tritt also kein Baker-Nathan-Effekt (Hyperkonjugation) in Erscheinung.

Weiterhin ist es besonders interessant, daß 2,6-Dimethylphenyltrimethylsilan etwa doppelt so schnell reagiert wie 2,4-Dimethylphenyltrimethylsilan³². Offenbar enthält die 2,6-Dimethylverbindung sterische Spannung, die bei Bildung des Übergangszustandes teilweise erleichtert wird. Die dadurch gewonnene Energie erniedrigt dann den Betrag der zur Bildung des Übergangszustandes zuzuführenden Energie. Die höhere Reaktivität von α -Naphthyltrimethylsilan im Vergleich zur β -Verbindung^{31, 33} läßt sich auf die gleiche Weise erklären, da im Anfangszustand die $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe und das H-Atom in *peri*-Stellung sich gegenseitig behindern. Somit dürfen die erwähnten beiden Beobachtungen als experimentelle Evidenz für einen Übergangszustand gewertet werden, in dem die $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe sich nicht mehr in der Ebene des Ringsystems befindet. Dadurch wird die Ähnlichkeit des Übergangszustandes mit einer σ -Komplex-Zwischenstufe bestätigt, in der die Valenzwinkel am Ring-C-Atom in 1-Stellung tetraedrisch sein müssen.

In einer neueren Arbeit berichten EABORN und PANDE³⁴ über die Kinetik der säurekatalytischen Spal-

Tabelle 4: Relative Geschwindigkeitskonstanten für die saure Spaltung in Äthanol-Wasser-Perchlorsäure bei 50°

Verbindung	k_{rel}	Elektro- negativität von M	Mittlere CM-Bindungs- energie
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1	1,8	60 kcal
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	36	1,7	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$3,5 \cdot 10^5$	1,7	54 kcal
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$2 \cdot 10^8$	2,4	31 kcal

³² R. A. BENKESER und H. R. KRYSIAK, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 4528, 76 (1954) 6353. R. A. BENKESER, R. A. HICKNER und D. I. HOKE, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2279. R. A. BENKESER, R. A. HICKNER, D. I. HOKE und O. H. THOMAS, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 5289.

³³ R. A. BENKESER, W. SCHROEDER und O. H. THOMAS, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2283.

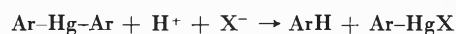
³⁴ C. EABORN und K. C. PANDE, *J. Chem. Soc.* 1960, 1566.

tung von Verbindungen des Typs $\text{ArM}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ mit $\text{M} = \text{Si, Ge, Sn und Pb}$. In dieser Reihe wächst die Reaktionsfähigkeit stark mit steigender Ordnungszahl des Elements M (Tabelle 4).

Es wäre zu erwarten, daß eine Zunahme der Elektronendonoreigenschaft von $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ sowohl die Fähigkeit des Ring-C-Atoms in 1-Stellung zur Anlagerung von H^+ als auch die Leichtigkeit der Abspaltung von $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ erhöhe. Jedoch geht die Elektronegativität des Elements M diesen Reaktivitätsdaten gar nicht parallel. Die Zunahme der Reaktionsfähigkeit von $\text{M} = \text{Si}$ bis $\text{M} = \text{Pb}$ entspricht aber (qualitativ) der Abnahme der mittleren CM-Bindungsenergie in der gleichen Reihenfolge.

Von diesen Reaktionen liegen bisher keine zur Begründung bestimmter Mechanismen ausreichenden Daten vor. EABORN und PANDE³⁴ vermuten, daß beim Übergang vom Ge zum Sn ein Wechsel des Mechanismus eintritt, indem bei der Sn-haltigen und der Pb-haltigen Verbindung der Angriff von H_2O auf das Metallatom eine größere Rolle spielt. Die Möglichkeit eines Vierzentren-Übergangszustandes (gleichzeitiger Angriff von H^+ auf C und von H_2O auf M) kann nicht völlig ausgeschlossen werden.

Hieran anschließend sei auch auf die bereits erwähnte säurekatalytische Spaltung von Diarylquecksilber eingegangen:



In HClO_4 -haltiger Wasser-Äthanol- oder Wasser-Dioxan-Lösung gilt nach CORWIN und Mitarbeitern die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung:

$$v = k_2 [\text{ArHgAr}] [\text{H}^+], \quad (8)$$

die mit der Bildung einer σ -Komplex-Zwischenstufe vereinbar ist^{6, 35}. In einer wasserfreien Dimethylsulfoxid-Dioxan-HCl-Lösung folgt die Reaktion der Geschwindigkeitsgleichung³⁶:

$$v = k_2 [\text{ArHgAr}] \cdot c_{\text{HCl}}. \quad (9)$$

Elektronendonorsubstituenten erhöhen die Geschwindigkeitskonstante. DESSY und JIN-YOUNG KIM³⁷ schlagen für diese Reaktion mit HCl bei Abwesenheit von Wasser einen Vierzentrenmechanismus mit gleichzeitigem Angriff von H^+ auf C und von Cl^- auf Hg vor. Im allgemeinen hat man die Spaltung von Diarylquecksilber bisher verhältnismäßig wenig untersucht. Endgültige Schlußfolgerungen zur Frage des Mechanismus können also auch hier noch nicht gezogen werden.

D. Aromatische Decarboxylierung und Decarboxylierung

Decarboxylierungsreaktionen sind ziemlich häufig kinetisch untersucht worden^{38, 39}. In diesem Rahmen interessieren uns jedoch nur Abspaltungen von Carboxylgruppen von aromatischen oder heteroaromatischen Ringen. Während Benzoesäure selber sehr stabil ist,

³⁵ F. KAUFMAN und A. H. CORWIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 6280.

³⁶ R. E. DESSY, G. F. REYNOLDS und JIN-YOUNG KIM, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 2683.

³⁷ R. E. DESSY und JIN-YOUNG KIM, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 686.

³⁸ B. R. BROWN, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 5 (1951) 131.

³⁹ H. SCHENKEL und M. SCHENKEL-RUDIN, *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 1221, 29 (1946) 436, 31 (1948) 514, 924.

werden solche aromatischen Carbonsäuren leicht decarboxyliert, die entweder Gruppen mit besonders starker Elektronenakzeptorwirkung oder Gruppen mit besonders starker Elektronendonatorwirkung enthalten. Das läßt sich nur dadurch erklären, daß zumindest zwei verschiedene Mechanismen im Spiele sind.

1. Reaktionen von Carbonsäuren mit Elektronenakzeptorgruppen

Vor allem VERHOEK⁴⁰ hat sich mit der Kinetik der Decarboxylierung von 2,4,6-Trinitrobenzoesäure befaßt. Nach seinen Resultaten reagieren in Alkohol das Na-Salz und das Li-Salz viel schneller als die freie Säure. Wenn man den Lösungen der freien Säure schwache Basen (z. B. Anilin) zusetzt, dann wächst die Reaktionsgeschwindigkeit in dem Maße, in welchem die Säure in das Anion überführt wird. In Wasser-Dioxan-Gemischen mit kleinen Dioxan-Gehalten, in denen die 2,4,6-Trinitrobenzoesäure fast vollständig dissoziiert ist, verläuft die Decarboxylierung als Reaktion erster Ordnung. Bei hohen Dioxan-Gehalten, wenn die Säure nur schwach dissoziiert ist, beträgt die Reaktionsordnung $\frac{1}{2}$ in bezug auf die stöchiometrische Gesamtkonzentration der Säure. Aus allen diesen Beobachtungen geht hervor, daß gemäß der Geschwindigkeitsgleichung:

$$v = k_1 [\text{ArCOO}^-] \quad (10)$$

ein unimolekularer Zerfall des Anions stattfindet. Dabei bildet sich zunächst unter CO_2 -Abspaltung das Anion $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2^-$, das dann in einem schnellen Folgeschritt ein Proton aus der Lösung aufnimmt. Die Abgabe von CO_2 im ersten Schritt wird durch die Erniedrigung der Elektronendichte am C-Atom in 1-Stellung unter dem Einfluß der NO_2 -Gruppen erleichtert. Es handelt sich also um eine elektrophile Substitution erster Ordnung (S_E1).

Diese Schlußfolgerung wird erhärtet durch das Vorhandensein eines kinetischen C-Isotopeneffektes⁴¹ bei Markierung der Carboxylgruppe ($k_{12}/k_{13} = 1,036$ in H_2O bei 50°) sowie durch die Abwesenheit eines D_2O -Lösungsmittelisotopeneffektes⁴² auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die starke Zunahme der Decarboxylierungsgeschwindigkeit mit abnehmender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels sollte auf eine stärkere Verteilung der negativen Ladung im Übergangszustand zurückzuführen sein⁴². (Im Trinitrobenzoat-Ion befindet sich diese hauptsächlich auf der COO^- -Gruppe, im Übergangszustand ist sie vermutlich bereits etwas über die NO_2 -Gruppen [Mesomerie!] verteilt.)

In N-heteroaromatischen Verbindungen geht vom Heteroatom eine starke elektronenanziehende Wirkung aus, die durch die höhere Elektronegativität des N-Atoms verursacht wird. Sie beeinflusst die Reaktions-

fähigkeit einer funktionellen Gruppe (z. B. die Geschwindigkeit der basischen Esterhydrolyse) und läßt sich mit Hilfe der Hammett-Regel quantitativ formulieren⁴³. Die Elektronenakzeptorwirkung ist noch höher, wenn sich ein Proton auf dem Hetero-N-Atom befindet⁴³. Demzufolge sollte also eine heteroaromatische Carbonsäure nach dem S_E1 -Mechanismus leichter decarboxylierbar sein als die entsprechende isozyklische Verbindung.

Tatsächlich werden Picolinsäure sowie Chinolin- und Isochinolin-carbonsäuren bei Erwärmen in Lösung unter CO_2 -Abspaltung zersetzt. Allerdings muß man dabei auf Temperaturen von 150° und mehr erhitzen, um gut meßbare Reaktionsgeschwindigkeiten zu erhalten. Diese Verbindungen enthalten ja auch nur eine aktivierende Gruppe.

Findet die Decarboxylierung von Picolinsäure oder von einer Chinolin- bzw. Isochinolin- α -carbonsäure in Gegenwart eines Aldehyds oder Ketons statt, dann tritt die Hammick-Reaktion⁴⁴ ein. Dabei entsteht mit einem Aldehyd ein sekundärer Alkohol oder mit einem Keton ein tertiärer Alkohol. So wird z. B. bei der Decarboxylierung von Picolinsäure in Gegenwart von Acetophenon Phenyl-2-pyridyl-methyl-carbinol gebildet. Diese Erscheinung kann als Hinweis auf das Auftreten eines Carbeniat-Ions als erstes Produkt der Decarboxylierung gewertet werden. Im Folgeschritt lagert sich das Carbeniat-Ion an das C-Atom der Carbonylgruppe an.

Auf Grund der Untersuchungen von BROWN und HAMMICK⁴⁵ wird die Decarboxylierungsgeschwindigkeit von Chinolin-2-carbonsäure durch Chinolin-hydrochlorid-Zugabe zur Chinolin-Lösung erhöht. Dabei wächst allerdings die Geschwindigkeit der Reaktion nicht linear mit der Hydrochlorid-Konzentration, sondern mit bei größer werdender Konzentration abnehmender Steigung. Das Methyl-Betain der Chinolin-2-carbonsäure wird unter sonst gleichen Bedingungen 60 mal so schnell decarboxyliert wie die freie Säure. Das Natriumsalz der Säure in Äthylenglykol-Lösung zersetzt sich selbst bei 184° nicht merklich.

Für den Mechanismus kann man aus diesen Beobachtungen folgern, daß die Reaktion nicht durch Spaltung von ArCOOH in $\text{Ar}^{(-)}$ und COOH^+ zustande kommen kann, denn diese müßte noch langsamer ablaufen als die Spaltung von ArCOO^- in $\text{Ar}^{(-)}$ und CO_2 , die auf Grund des Experimentes hier schon unmeßbar langsam ist. Die hohe Decarboxylierungsgeschwindigkeit des Betains begründet die Annahme, daß die Decarboxylierung der Säure über das tautomere Zwitterion als reaktionsfähige Zwischenstufe verläuft⁴⁵. Das Zwitterion muß deshalb viel leichter spaltbar sein, weil in ihm die Car-

⁴³ H. H. JAFFÉ, *J. Chem. Physics* 20 (1952) 1554. *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 4445.

⁴⁴ P. DYSON und D. L. HAMMICK, *J. Chem. Soc.* 1937, 1724. M. R. F. ASHWORTH, R. P. DAFFERN und D. L. HAMMICK, *J. Chem. Soc.* 1939, 809. B. R. BROWN und D. L. HAMMICK, *J. Chem. Soc.* 1949, 173.

⁴⁵ B. R. BROWN und D. L. HAMMICK, *J. Chem. Soc.* 1949, 659.

⁴⁰ F. H. VERHOEK, *J. Amer. Chem. Soc.* 61 (1939) 186. D. TRIVICH und F. H. VERHOEK, *J. Amer. Chem. Soc.* 65 (1943) 1919.

⁴¹ P. RIESZ und J. BIGELEISEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 6187.

⁴² R. E. GLICK, *Chem. & Ind.* 1955, 716.

boxylgruppe bereits ionisiert ist und weil außerdem das protonierte (ebenso wie das quaternisierte) N-Atom viel stärker aktivierend wirkt. Das Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit bei Erhöhung der H^+ -Konzentration der Lösung durch Chinolin-hydrochlorid-Zugabe befindet sich damit in Einklang.

Es ist noch die Möglichkeit zu diskutieren, daß eine Form der Chinolin-2-carbonsäure mit einer H-Brücke von der COOH-Gruppe zum N-Atom die reaktionsfähige Zwischenstufe darstellen könnte. Eine solche H-Brücke müßte jedoch gewinkelte Struktur besitzen und kann daher nicht stabil sein. Zudem verläuft die Decarboxylierung von Picolinsäure in der Lösung eines Phenols, in der eine intermolekulare H-Brücke zum N-Atom möglich sein sollte, eher langsamer als in Gegenwart anderer Lösungsmittel⁴⁶. Danach kommt also die H-Brücken-Form als Zwischenstufe kaum in Frage.

Interessanterweise wird 3-Methylpicolinsäure etwa 5- bis 7mal so schnell decarboxyliert wie die anderen Methylpicolinsäuren⁴⁶. Anscheinend tritt auch hier sterische Entspannung bei der Bildung des Übergangszustandes ein.

Nach dem S_E1 -Mechanismus werden ferner auch die Thiazolcarbonsäuren decarboxyliert³⁹.

2. Reaktionen von Carbonsäuren mit Elektronendonorguppen

Die Vermutung ist naheliegend, daß die Decarboxylierung aromatischer Carbonsäuren mit Elektronendonorguppen dadurch zustande kommt, daß ein Proton das C-Atom angreift, das die COOH- oder COO-Gruppe trägt. Auf die Möglichkeit dieses S_E2 -Mechanismus haben SCHENKEL und SCHENKEL-RUDIN³⁹ erstmals hingewiesen. Sie erwähnen die Zersetzung der Anthracen-9-carbonsäure als Beispiel, wo die hohe Elektronendichte am C-Atom in *meso*-Stellung die Anlagerung des Protons begünstigt.

Nach den Messungen von SCHUBERT und Mitarbeitern⁴⁷ steigt die Decarboxylierungsgeschwindigkeit der 2,4,6-Trialkylbenzoesäuren und der 2,4,6-Trimethoxybenzoesäure in Schwefelsäure-Wasser-Mischungen mit wachsender Schwefelsäurekonzentration. Jedoch wird im Fall der Trialkylbenzoesäuren bei einem Gehalt von 85% H_2SO_4 ein Maximum erreicht, und bei noch höheren Gehalten sinkt die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung wieder. Mit Hilfe von spektrophotometrischen Messungen läßt sich zeigen, daß in den übersauren Lösungen aus der organischen Säure die Ionen $ArCOOH_2^+$ und schließlich $ArCO^+$ gebildet werden, – wenn es auch nicht möglich ist, allzu genaue Gleichgewichtskonstanten (unter Anwendung der H_0 -Skala) zu bestimmen. Das Absinken von k_1 bei hohen H_2SO_4 -Gehalten ist wenigstens zum Teil auf die Bildung der nichtdecarboxylierbaren Ionen $ArCO^+$ zurückzuführen. Bei der Mesitoesäure sind die kinetischen Daten mit Gleichung (11) besser verträglich als mit Gleichung (12):

$$v = k_{H_2SO_4} [ArCOOH] [H_2SO_4] (+ k_H [ArCOOH] [H_3O^+]). \quad (11)$$

$$v = k_1' [ArCOOH_2^+] = k_2' [ArCOOH] \cdot (H^+). \quad (12)$$

(Die Wasserstoffionenaktivität wird mit Hilfe der H_0 -Funktion gemessen.)

Anscheinend muß also einem bimolekularen Mechanismus der Vorzug gegeben werden, in dem die H^+ -Übertragung von der Säure H_2SO_4 oder H_3O^+ auf das C-Atom in 1-Stellung von $ArCOOH$ im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt stattfindet, – und nicht einem unimolekularen Mechanismus mit dem Zerfall von $ArCOOH_2^+$ bzw. der tautomeren Form $Ar \begin{matrix} H^+ \\ \diagdown \\ COOH \end{matrix}$ als langsamem Schritt. Andererseits tritt aber bei der Decarboxylierung von in der COOH-Gruppe markierter Mesitoesäure ein kinetischer C-Isotopeneffekt auf⁴⁸ ($k_{12}/k_{13} = 1,037$ in 86prozentiger H_2SO_4 bei 61°), der dafür spricht, daß die C-C-Bindungsspaltung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vollzogen wird, – oder daß vielleicht beide Stufen der Reaktion die Gesamtgeschwindigkeit beeinflussen.

Die Substitution der 4-Methylgruppe der Mesitoesäure durch Äthyl oder Isopropyl ändert die Decarboxylierungsgeschwindigkeit nicht wesentlich. 2,4,6-Triisopropylbenzoesäure wird jedoch viel schneller decarboxyliert als Mesitoesäure, was wiederum auf Erleichterung der starken sterischen Spannung der Triisopropylverbindung bei Bildung des Übergangszustandes zurückzuführen ist. 2,4,6-Trimethoxybenzoesäure⁴⁷ reagiert viel schneller als Mesitoesäure, weil die Methoxygruppen eine höhere Elektronendonorkwirkung ausüben als die Methylgruppen. Ferner wird die Decarboxylierungsgeschwindigkeit von in 3-Stellung substituierten Mesitoesäuren⁴⁹ in 82prozentiger Phosphorsäure durch Elektronendonorguppen (Alkyl) erhöht und durch Elektronenakzeptorguppen (*m*-Hydroxyl) erniedrigt. (Die OH-Gruppe wirkt von der *meta*-Stellung aus als Elektronenakzeptor, jedoch durch ihren mesomeren Effekt von der *para*-Stellung aus als Elektronendonor.)

BROWN, HAMMICK und SCHOLEFIELD⁵⁰ haben die Decarboxylierungskinetik von Salicylsäure, 2,4-Dihydroxybenzoesäure und 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure in Lösung von geschmolzenem Resorcin im Bereich von 110° bis 240° studiert. Die Umsetzungen folgen dem Zeitgesetz für eine Reaktion erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten steigen stark mit zunehmender Zahl der OH-Gruppen in den *ortho*- und *para*-Stellungen, während gleichzeitig die Aktivierungsenergien abnehmen. Diese Beobachtungen weisen wiederum auf die Begünstigung der Reaktion durch Elektronendonorsubstituenten hin und sprechen daher für den S_E2 -Mechanismus. Dabei muß das angreifende Proton ursprünglich von der Carboxylgruppe abgespalten worden sein.

Viel klarere Verhältnisse findet man in rein wässrigen Lösungen, da dort die Lage des Ionisationsgleich-

⁴⁶ N. H. CANTWELL und E. V. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 5967, 75 (1953) 4466.

⁴⁷ W. M. SCHUBERT, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 2639. W. M. SCHUBERT, J. DONAHUE und J. D. GARDNER, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 9. W. M. SCHUBERT, R. E. ZAHLER und J. ROBINS, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 2293.

⁴⁸ A. A. BOTHNER-BY und J. BIGEISEN, *J. Chem. Physics* 19 (1951) 755. W. H. STEVENS, J. M. PEPPER und M. LOUNSBURY, *J. Chem. Physics* 20 (1952) 192.

⁴⁹ F. M. BERINGER und S. SANDS, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 3319.

⁵⁰ B. R. BROWN, D. L. HAMMICK und A. J. B. SCHOLEFIELD, *J. Chem. Soc.* 1950, 778.

gewichtetes der Carboxylgruppe gut bestimmbar ist. 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure in stark verdünnter Lösung (10^{-4} M, spektrophotometrische Verfolgung der Reaktion) wird bei konstantem pH in einer Reaktion Pseudoerster-Ordnung decarboxyliert^{51, 52}. In wässriger HClO_4 -Lösung wächst k_1 mit steigender Konzentration der starken Säure, um sich schließlich einer oberen Grenze anzunähern. In einer sehr gründlichen Arbeit haben SCHUBERT und GARDNER⁵¹ bei jeder kinetischen Meßreihe aus dem Anfangsspektrum im UV (zur Zeit $t = 0$) den Dissoziationsgrad α_A der 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure bestimmt. Es hat sich dabei gezeigt, daß ein linearer Zusammenhang zwischen k_1 und α_{HA} , dem nicht ionisierten Anteil der organischen Säure, besteht:

$$k_1 = k_{HA} \cdot \alpha_{HA} \quad (13)$$

$$\alpha_{HA} = 1 - \alpha_A = [\text{ArCOOH}] / ([\text{ArCOOH}] + [\text{ArCOO}^-]) \quad (14)$$

Diese Beziehung gilt im ganzen Bereich von 0,14% bis 38% Perchlorsäure in Wasser. Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung lautet also:

$$v = k_{HA} [\text{ArCOOH}] = k_H^A [\text{ArCOO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (15)$$

Allein auf Grund dieser Gleichung kann zwischen einem unimolekularen Zerfall von ArCOOH und einer bimolekularen Reaktion von ArCOO^- mit H_3O^+ nicht entschieden werden, da man ja $[\text{ArCOOH}]$ mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes durch $[\text{ArCOO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / K_1$ substituieren kann. Dabei ist:

$$k_H^A = k_{HA} / K_1 \quad (16)$$

In einer weiteren Gruppe von Arbeiten⁵³⁻⁵⁵ wird über die Decarboxylierungskinetik substituierter Salicylsäuren in verdünnten wässrigen Salzsäurelösungen (10^{-3} N – $2 \cdot 10^{-2}$ N) bei der konstanten Ionenstärke 0,1 N (KCl) berichtet. Aus den bei gleicher Temperatur und Ionenstärke bestimmten Konzentrations-Aciditätskonstanten der betreffenden organischen Säuren lassen

⁵¹ W. M. SCHUBERT und J. D. GARDNER, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 1401.

⁵² B. R. BROWN, W. W. ELLIOT und D. L. HAMMICK, *J. Chem. Soc.* 1951, 1384.

⁵³ A. V. WILLI und J. F. STOCKER, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 1113.

⁵⁴ A. V. WILLI, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 1053, 43 (1960) 644; *Trans. Faraday Soc.* 55 (1959) 433.

⁵⁵ A. V. WILLI, *Z. Naturforsch.* 13a (1958) 997.

sich für jede H_3O^+ -Konzentration die α_{HA} -Werte berechnen. In Übereinstimmung mit Gleichung (15) ergibt sich auch aus den experimentellen Daten dieser Arbeiten die Beziehung:

$$k_1 = k_{HA} / (1 + K_1 / [\text{H}_3\text{O}^+]) = k_{HA} \alpha_{HA} \quad (13a)$$

Tabelle 5 enthält die Resultate für Geschwindigkeitskonstanten und Arrhenius-Parameter der Decarboxylierung der untersuchten Säuren. Die k_H^A -Werte bei 50° der in 4-Stellung substituierten Salicylsäuren folgen der Hammett-Beziehung mit $\rho = -4,38$ (Anwendung der σ^+ -Werte).

Bei Ablauf der Decarboxylierung in Pufferlösungen (konstanter Ionenstärke) hat man für 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure⁵², 4-Aminosalicylsäure⁵⁴ und 2-Hydroxynaphthoesäure-1⁵⁴ allgemeine Säurekatalyse durch substituierte Anilinium- oder Pyridinium-Ionen oder durch undissoziierte Essigsäure beobachtet:

$$v = k_H^A [\text{ArCOO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{BH}^A [\text{ArCOO}^-] [\text{BH}^+] \quad (17)$$

Es bestehen lineare Zusammenhänge zwischen $\log k_{BH}^A$ und den pK -Werten der betreffenden allgemeinen Säuren (Brönsted-Regel). Bei der graphischen Darstellung erhält man eine Gerade für die substituierten Anilinium-Ionen und eine andere Gerade für die substituierten Pyridinium-Ionen. Auch der Punkt für 2-Picolinium-Ion liegt auf der Geraden. Der Punkt für 2,6-Lutidinium-Ion befindet sich 0,25 Einheiten unterhalb der Geraden⁵⁴. Die α -ständigen Methylgruppen des Katalysators erzeugen offenbar nur sehr wenig sterische Spannung im Übergangszustand der Reaktion.

Wichtig zur Beurteilung des Mechanismus ist der kinetische Lösungsmittelisotopeneffekt auf die H_3O^+ -katalysierte Reaktion. In D_2O -Lösung verläuft die Decarboxylierung von 2,4-Dihydroxybenzoesäure viel langsamer als in H_2O -Lösung⁵⁵:

$$(k_{HA})_{\text{H}_2\text{O}} / (k_{DA})_{\text{D}_2\text{O}} = 6,3 \text{ (bei } 50^\circ \text{)}.$$

Da die organische Säure bei 50° in H_2O 3,6 mal so stark ist wie in D_2O , kann man vom obigen Resultat den Faktor 3,6 abspalten und erhält dann für den Isotopeneffekt auf die säurekatalytische Konstante:

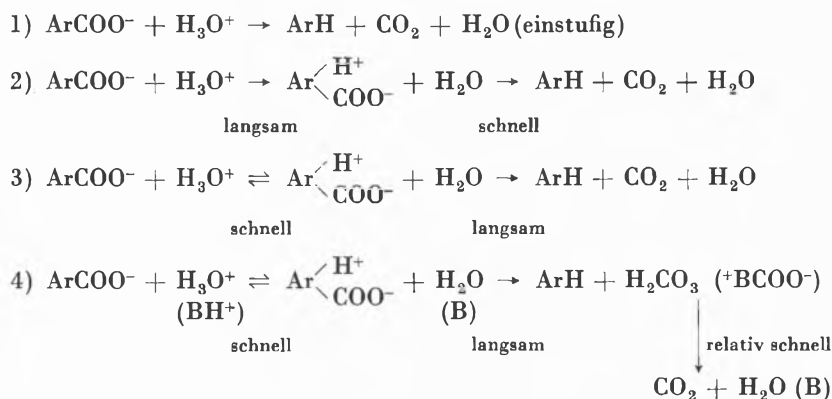
$$k_H^A / k_D^A = 1,76.$$

Tabelle 5: Decarboxylierung substituierter Salicylsäuren⁵⁴

Verbindung	$k_{HA} (50^\circ)$ [s ⁻¹]	$k_H^A (50^\circ)$ [s ⁻¹ mol ⁻¹ l]	log A	E_a
			(bezogen auf k_H^A)	
4-Methylsalicylsäure	$1,00 \cdot 10^{-8}$	$8,9 \cdot 10^{-6}$	15,28	30,0 kcal
4-Methoxysalicylsäure	$9,07 \cdot 10^{-7}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$	14,00	25,2 kcal
2,4-Dihydroxybenzoesäure	$1,53 \cdot 10^{-6}$	$1,97 \cdot 10^{-3}$	13,06	23,3 kcal
4-Aminosalicylsäure	$1,30 \cdot 10^{-4}$	$4,30 \cdot 10^{-1}$	13,22	20,05 kcal
2,4,6-Trihydroxybenzoesäure ⁵¹	$2,22 \cdot 10^{-3}$			
2-Hydroxynaphthoesäure-1	$1,53 \cdot 10^{-4}$	$1,29 \cdot 10^{-1}$	12,79	20,25 kcal
2-Hydroxynaphthoesäure-3	$< 10^{-6}$	$< 10^{-5}$		

Zu Beginn der Diskussion des Mechanismus stellt sich die Frage, ob die hohe Reaktionsfähigkeit der Salicylsäuren etwa darauf zurückzuführen ist, daß die *ortho*-ständige Hydroxylgruppe im Übergangszustand irgendeine besondere Rolle spielt. Diese Frage kann negativ beantwortet werden, da 4-Aminobenzoesäure⁵⁶ sogar etwas schneller decarboxyliert wird als 4-Methoxysalicylsäure (Vergleich von k_H^A , siehe unten). Der mesomere Elektronendonoreffekt von *o*-OH reicht also aus zur Erklärung der verhältnismäßig leichten Decarboxylierbarkeit der Salicylsäuren. Allerdings muß man noch die Tatsache berücksichtigen, daß infolge der H-Brücke von der OH- zur COO-Gruppe die Salicylsäuren viel stärkere Säuren sind als z. B. die entsprechenden *o*-Methoxybenzoesäuren. Das wirkt sich zwar nicht auf k_H^A , wohl aber auf k_{HA} ($= k_H^A \cdot K_1$) und damit auf die direkt beobachtete Geschwindigkeitskonstante k_1 aus.

Sowohl der k_{HA} -Wert als auch der k_H^A -Wert liegt um so höher, je stärker die Elektronendonorfähigkeit des 4-Substituenten ist. Folglich muß im Übergangszustand die Bildung der neuen Bindung zum angreifenden H⁺ größere Bedeutung haben als die Lockerung der alten Bindung zu COOH bzw. COO⁻. Die unimolekulare Spaltung von ArCOOH kommt also als Mechanismus nicht in Frage. Dann bleiben die folgenden vier Möglichkeiten übrig:



Die Zwischenstufe $\text{Ar} \begin{array}{l} \text{H}^+ \\ \diagdown \\ \text{COO}^- \end{array}$ soll hier die Struktur eines σ -Komplexes besitzen.

Der Mechanismus 3 mit dem vorgelagerten Gleichgewicht scheidet aus wegen der beobachteten allgemeinen Säurekatalyse. Die Konzentration der Zwischenstufe im Gleichgewicht wäre ja bereits durch den pH-Wert der Pufferlösung bestimmt und könnte gar nicht mehr von der Pufferkonzentration abhängig sein, sofern nur pH und Ionenstärke konstant blieben.

Im Mechanismus 4 soll der Angriff von H₂O auf das Carboxylat-C-Atom der Zwischenstufe den geschwindig-

keitsbestimmenden Schritt bilden. Bei der durch eine allgemeine Säure katalysierten Reaktion müßte dann ein nucleophiler Angriff der konjugierten Base auf das Carboxylat-C-Atom stattfinden⁵⁷. Ein solcher Mechanismus sieht nicht sehr wahrscheinlich aus, jedoch hat man bei der Esterhydrolyse von Phenylacetat eine nucleophile Katalyse unter Angriff der Base auf das Carboxylat-C-Atom des Esters beobachtet⁵⁸. Dabei entsteht die acylierte Base als zweite Zwischenstufe. Man geht daher am sichersten, wenn man hier Mechanismus 4 auf Grund experimenteller Tatsachen ausschließen kann.

Nach den Messungen von H. C. BROWN und Mitarbeitern⁵⁹ enthalten die Verbindungen von BF₃ mit 2-Picolin und mit 2,6-Lutidin sterische Spannung im Betrag von mehreren kcal. Wenn man nun in BF₃ das B-Atom durch ein C-Atom und zwei F-Atome durch O-Atome sowie das dritte F-Atom durch den (protonisierten) aromatischen Rest ersetzen könnte, dann müßten die entsprechenden Verbindungen mit 2-Picolin und mit 2,6-Lutidin, wenn sie existenzfähig wären, mindestens ebenso viel sterische Spannung enthalten. Ein Teil davon sollte sich bereits in den Übergangszuständen des Angriffs der Base auf das C-Atom bemerkbar machen und die betreffenden Reaktionen um Zehnerpotenzen verlangsamen.

Tatsächlich aber macht sich im experimentellen k_{BH}^A -Wert für die allgemeine Katalyse in 2,6-Lutidin-Puffern nur sehr wenig sterische Spannung bemerkbar. Bei der allgemeinen Katalyse in 2-Picolin-Puffern scheint sterische Spannung sogar völlig abwesend zu sein. Folglich kann Mechanismus 4 nicht zutreffen.

Die beobachtete allgemeine Säurekatalyse muß also wirklich auf eine geschwindigkeitsbestimmende Protonenübertragung zurückzuführen sein (Mechanismus 1

⁵⁷ Diese Möglichkeit ist zum ersten Male von SCHENKEL und SCHENKEL-RUDIN (Ref.³⁹) diskutiert worden.

⁵⁸ M. L. BENDER und B. W. TURNQUEST, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 1656. M. L. BENDER, *Chem. Rev.* 60 (1960) 53.

⁵⁹ H. C. BROWN, D. GINTIS und L. DOMASH, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 5390.

⁵⁶ A. V. WILLI, *Z. physik. Chem.*, Neue Folge (im Druck).

oder 2)*. Zu der gleichen Schlußfolgerung führt der kinetische Isotopeneffekt auf die säurekatalytische Konstante. Der Fall: $k_H^A/k_D^A > 1$ ist auf andere Weise nicht zu deuten. Bei einem vorgelagerten Protonenanlagegleichgewicht (Mechanismus 3 oder 4) müßte $k_H^A/k_A^D < 1$ sein, weil dann unter sonst gleichen Bedingungen in D₂O-Lösung die Konzentration der reagierenden Zwischenstufe höher wäre, da gewöhnlich in D₂O alle Säuren schwächer dissoziiert sind.

Man hat somit nur noch die Wahl zwischen den Mechanismen 1 und 2. Mechanismus 2 ist der wahrscheinlichere, denn in allen Fällen, wo bisher bei aromatischen elektrophilen Substitutionen eine experimentelle Entscheidung dieser Frage möglich war, hat man tatsächlich kinetische Evidenz für das Auftreten einer Zwischenstufe gefunden⁶⁰.

Die viel höhere Decarboxylierungsgeschwindigkeit von 2-Hydroxynaphthoesäure-1⁵⁴ im Vergleich zu 2-Hydroxynaphthoesäure-3 steht im Einklang mit einem Übergangszustand, der einer σ -Komplex-Zwischenstufe ähnelt, in dem die COO⁻-Gruppe unter Erleichterung der sterischen Spannung aus der Ringebene herausgetreten ist.

Wenn im zweistufigen Mechanismus die Bildung des σ -Komplexes den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, dann kann bei Markierung der Carboxylgruppe kein kinetischer C-Isotopeneffekt auftreten. Die Abwesenheit eines solchen ist bisher nur bei der Decarboxylierung von *o*-Aminobenzoessäure⁶¹ festgestellt worden.

Die Geschwindigkeiten der Decarboxylierung von *ortho*- und *para*-Aminobenzoessäure in ungepufferter wässriger Lösung liegen in der gleichen Größenordnung⁶². Aus dem Gang der Reaktionsgeschwindigkeit der *p*-Aminobenzoessäure mit dem pH-Wert der Lösung (bei konstanter Ionenstärke) ergibt sich die Geschwindigkeitsgleichung⁵⁶:

$$v = k_{H_2A} [H_2A^+] + k_{HA} [HA] = k_H^{HA} [HA] [H_3O^+] + k_H^A [A^-] [H_3O^+] \quad (18)$$

Bei 70° ist k_H^A etwas größer als der entsprechende Wert für 4-Methoxysalicylsäure. Die Arrhenius-Parameter

* Die Abhängigkeit von k_1 von der Pufferkonzentration war in allen durchgeführten Experimenten gut innerhalb der Fehlergrenzen linear, und es traten auch nicht bei den höchsten Pufferkonzentrationen irgendwelche Anzeichen für eine Abkrümmung der Geraden in Erscheinung. Daraus ist zu schließen, daß die Protonenübertragung wirklich praktisch allein geschwindigkeitsbestimmend ist. Im Fall des zweistufigen Mechanismus muß also die basenkatalytische Rückreaktion von der Zwischenstufe aus viel langsamer ablaufen als die unkatalysierte Vorwärtsreaktion des zweiten Schrittes. (Der Autor dankt Herrn Professor Dr. H. SCHMID, Zürich, für die Anregung, auch hier auf die Frage der partiellen oder totalen Geschwindigkeitsbestimmung einzugehen.)

⁶⁰ W. M. SCHUBERT und P. C. MYHRE, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 1755. Dort weitere Referenzen.

⁶¹ W. H. STEVENS, J. M. PEPPER und M. LOUNSBURY, *Canad. J. Chem.* 30 (1952) 529.

⁶² L. McMASTER und R. L. SHRINER, *J. Amer. Chem. Soc.* 45 (1923) 751.

für k_H^A betragen: $\log A = 12,5$ und $E_a = 22,8$ kcal, sie liegen also im gleichen Bereich wie die Daten für die substituierten Salicylsäuren (Tabelle 5). Man darf wohl annehmen, daß in dieser Teilreaktion auch der gleiche Mechanismus wirksam ist wie bei den Salicylsäuren.

Die Arrhenius-Parameter für k_H^{HA} betragen: $\log A = 10,3$ und $E_a = 21,7$ kcal. Der gefundene kinetische Lösungsmittelisotopeneffekt⁵⁶ auf die Reaktion zwischen ArCOOH und H₃O⁺ ($k_H^{HA}/k_D^{HA} = 1,7$) ist ebenfalls nur mit einer geschwindigkeitsbestimmenden H⁺-Übertragung vereinbar. Diese zusätzliche Reaktion zwischen ArCOOH und H₃O⁺ spielt bei der Decarboxylierung der Salicylsäuren kaum eine Rolle, nur im Fall der 4-Aminosalicylsäure⁵³ sind schwache Anzeichen für sie vorhanden. Warum diese Reaktion gerade bei der *p*-Aminobenzoessäure so bedeutend ist, dafür kann hier keine Erklärung gegeben werden.

Nach allen diesen Ergebnissen ist eine aromatische Säure um so leichter über den S_E2-Mechanismus decarboxylierbar, je mehr die Geschwindigkeit der H⁺-Anlagerung durch Elektronendonorsubstituenten erhöht wird. Andererseits muß eine starke Aktivierung auch die Abspaltung der COO⁻-Gruppe erschweren. Das kann sich aber nicht auf die Bruttogeschwindigkeit auswirken, solange die erste Stufe geschwindigkeitsbestimmend bleibt. Dafür sollte aber bei der Decarboxylierung besonders stark aktivierter Verbindungen die Konzentration der Zwischenstufe im stationären Zustand ziemlich hoch liegen.

Über 2,4,6-Triaminobenzoessäure wird bezeichnenderweise in der Literatur fast gar nichts berichtet. Diese Säure muß ja auch sehr wenig stabil sein. 2,6-Diaminobenzoessäure⁶³ läßt sich gewinnen durch Reduktion der Nitroverbindung in absolutem Methanol (H₂, Raney-Nickel). Wenn etwas Wasser in die Lösung hineinkommt, dann tritt sofort Verfärbung und schließlich Zersetzung unter CO₂-Abspaltung ein.

3. Decarbonylierung von Aldehyden und Ketonen

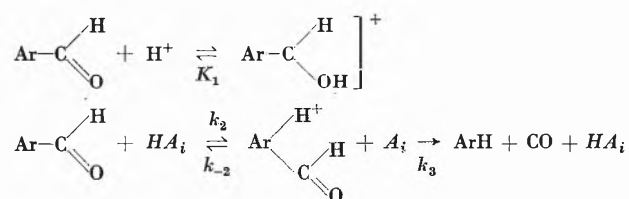
Zur Kinetik der Abspaltung der funktionellen Gruppe von aromatischen Aldehyden und Ketonen bei Erwärmen mit starker Säure liegen Resultate von SCHUBERT und Mitarbeitern^{60, 64, 65} vor. 2,4,6-Trialkylbenzaldehyde in H₂SO₄-H₂O-Mischungen werden bei 80° in die entsprechenden Trialkylbenzole und CO zerlegt. Auf Grund UV-spektrophotometrischer Messungen bildet der Aldehyd in der übersauren Lösung zunächst seine konjugierte Säure. Die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung für die Decarbonylierung steigt anfänglich mit wachsender H₂SO₄-Konzentration, um bei hohen Kon-

⁶³ C. M. MOSER und T. GOMPF, *J. Org. Chem.* 15 (1950) 583.

⁶⁴ W. M. SCHUBERT und R. E. ZÄHLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 1. W. M. SCHUBERT und H. BURKETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 64. H. BURKETT, W. M. SCHUBERT, F. SCHULTZ, R. B. MURPHY und R. TALBOTT, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 3923.

⁶⁵ W. M. SCHUBERT und H. K. LATOURETTE, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 1829.

zentrationen wieder abzufallen. Die unimolekulare Zersetzung der konjugierten Säure ArCHOH^+ bzw. deren tautomerer Form kann daher nicht der richtige Mechanismus sein. SCHUBERT hat den folgenden Mechanismus aufgestellt:



Dessen experimentelle Begründung liefert ein Musterbeispiel für die Anwendung von Isotopeneffekten zur Entwirrung komplizierter Reaktionsmechanismen. Es werden sowohl die Reaktionsgeschwindigkeiten von ArCHO und ArCDO als auch die Reaktionsgeschwindigkeiten von ArCHO in $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ und in $\text{D}_2\text{SO}_4\text{-D}_2\text{O}$ miteinander verglichen. Für Mesitaldehyd beträgt $k_{\text{ArCHO}}/k_{\text{ArCDO}} = 2,8$ in 85- bis 96prozentiger H_2SO_4 und sinkt auf 1,8 beim Übergang zu 100prozentiger H_2SO_4 . Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (oder in einem die Bruttogeschwindigkeit mitbestimmendem Schritt) muß also eine Abspaltung des aldehydischen H-Atoms – vermutlich als Proton – stattfinden. Im Bereich bis zu 70prozentiger H_2SO_4 (D_2SO_4) ist $k_{\text{H}_2\text{SO}_4}/k_{\text{D}_2\text{SO}_4} < 1$, denn dort sind ArCHOH^+ und ArCHOD^+ noch nicht vollständig gebildet, und bei gleicher Säurekonzentration sind jeweils mehr ArCHOD^+ und $\text{Ar} \begin{array}{l} \text{D}^+ \\ \diagup \\ \text{CHO} \end{array}$ vorhanden als ArCHOH^+ und $\text{Ar} \begin{array}{l} \text{H}^+ \\ \diagup \\ \text{CHO} \end{array}$. Der letzte Schritt der Reaktion unterliegt keinem primären Lösungsmittelisotopeneffekt. Im Bereich von 80- bis 100prozentiger H_2SO_4 (D_2SO_4) steigt $k_{\text{H}_2\text{SO}_4}/k_{\text{D}_2\text{SO}_4}$ von 1 auf 2,4. Offenbar übt hier Stufe 2 auch einen Einfluß auf die Bruttogeschwindigkeit aus. Das kann nur dadurch verursacht sein, daß $v_{-2} = \sum k_{-2i} [A_i]$ und $v_3 = \sum k_{3i} [A_i]$ in die gleiche Größenordnung gelangt sind. Bei kleineren H_2SO_4 -Konzentrationen muß dagegen $v_{-2} \gg v_3$ sein, da dort Stufe 3 allein geschwindigkeitsbestimmend ist.

In jenem Bereich wird die Protonenablösung der Stufen –2 und 3 hauptsächlich durch die Base H_2O vollzogen, bei geringen H_2O -Gehalten (d. h. bei hohen H_2SO_4 -Konzentrationen) übernimmt dagegen in steigendem Maße das Ion HSO_4^- die Rolle der Base A_i . Offenbar verläuft unter der Einwirkung von H_2O die Ablösung des σ -Komplex-Protons schneller als die Ablösung des aldehydischen Protons. Das größere Bisulfat-Ion muß dagegen beim Angriff auf das σ -Komplex-Proton mehr sterische Hinderung überwinden als beim Angriff auf das aldehydische Proton. Dadurch wird Stufe –2 stärker verlangsamt als Stufe 3, und die Teilgeschwindigkeiten v_{-2} und v_3 werden einander ähnlich.

Noch mehr sterische Hinderung sollte bei der Decarboxylierung von 2,4,6-Triisopropylbenzaldehyd vorhanden sein. Auf Grund der beobachteten Isotopen-

effekte ist dort bei hohen H_2SO_4 -Gehalten Stufe 2 nahezu allein geschwindigkeitsbestimmend, da anscheinend das Bisulfat-Ion kaum noch mit dem σ -Komplex-Proton reagieren kann.

Bei der Spaltung von 2,4,6-Trimethoxybenzaldehyd in $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ entsteht nicht Kohlenmonoxid, sondern Ameisensäure. Vermutlich greift in der Stufe 3 dieser Reaktion die Base H_2O nicht das aldehydische Proton, sondern das Carbonyl-C-Atom an. Die kinetischen Isotopeneffekte in dieser Reaktion sind bisher noch nicht untersucht worden.

Für die Deacylierungsreaktionen⁶⁵ von 2,6-Dimethylacetophenon und von Acetomesitylen in 70- bis 96prozentiger H_2SO_4 (Anwendung der H_0 -Funktion) bei 40° gilt die Geschwindigkeitsgleichung:

$$v = k [\text{ArCOCH}_3] \cdot (\text{H}^+)$$

Acetomesitylen reagiert schneller als 2,6-Dimethylacetophenon. Hier kann bei Änderung der H_2SO_4 -Konzentration kein Wechsel des Mechanismus eintreten. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt muß bei allen H_2SO_4 -Gehalten entweder die Bildung des σ -Komplexes oder (wahrscheinlicher) dessen Zerfall in ArH und CH_3CO^+ sein.

E. Denitrierung, Desulfonierung und Dehalogenierung

Wie aus den experimentellen Untersuchungen an Decarboxylierungsreaktionen hervorgeht, wird in vielen Fällen von der Zwischenstufe $\text{Ar} \begin{array}{l} \text{H}^+ \\ \diagup \\ \text{COO}^- \end{array} \text{CO}_2$ schneller abgespalten als H^+ . Die Decarboxylierung tritt deshalb so leicht ein, weil dabei die stabile Verbindung CO_2 entsteht. In einer Dealkylierungsreaktion müßte dagegen von der Zwischenstufe $\text{Ar} \begin{array}{l} \text{H}^+ \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ ein unstabiles Carboonium-Ion R^+ mit einem Elektronensextett losgelöst werden, wobei viel mehr Energie zuzuführen wäre.

Die Nitrogruppe besitzt zwar das gleiche Elektronensystem wie die Carboxylatgruppe, doch fehlt ihr die negative Gesamtladung. Folglich kann im H^+ -Anlagerungsschritt kein beschleunigender Feldeffekt wirksam sein. Dieser Teilschritt muß daher um mehrere Zehnerpotenzen langsamer ablaufen, jedoch nicht viel langsamer als z. B. der Angriff von H^+ auf die neutrale Molekel ArCOOH . Viel bedeutender ist der Einfluß der höheren Elektronegativität (nach PAULING) des N-Atoms im Vergleich zum C-Atom. Die an ein C-Atom gebundene Nitrogruppe hat kaum noch die Fähigkeit, sich als positives Nitronium-Ion NO_2^+ wieder abzulösen. Aromatische Substitutionen von NO_2 durch H sind auch unseres Wissens nie beobachtet worden. Andererseits kennt man Beispiele für die Abspaltung von Nitrogruppen als Nitrit-Ionen NO_2^- bei nucleophilen aromatischen Substitutionen. Nur an N-Atome (oder O-Atome) gebundene Nitrogruppen werden unter der Einwirkung starker Säuren als Nitronium-Ionen losgelöst (Spaltung von Methylnitroguanidin⁶⁶).

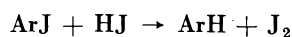
Da S und C die gleiche Elektronegativität besitzen, sollten Desulfonierungen unter Abspaltung von SO_3 von

⁶⁶ M. L. HARDY-KLEIN, *J. Chem. Soc.* 1957, 70.

einer Zwischenstufe $\text{Ar} \begin{matrix} \text{H}^+ \\ \text{SO}_3^- \end{matrix}$ nicht unmöglich sein. Tatsächlich sind Substitutionen der Sulfonsäuregruppe durch H bei Erhitzen in Gegenwart verdünnter starker Säuren schon sehr lange bekannt. Bei der Desulfonierung von *p*-Xylolsulfonsäure in wässriger Salzsäure bei 140° besteht ein linearer Zusammenhang zwischen $\log k$ und H_0 , der darauf hinweist, daß es sich auch hier wieder um eine S_E2 -Reaktion handelt⁶⁷.

Die stark elektronegativen Halogene zeigen im allgemeinen wenig Neigung, sich als positive Ionen von organischen Verbindungen abzulösen. Man muß also kaum damit rechnen, daß elektrophile Dehalogenierungen Reaktionen von Bedeutung sind, wobei allerdings die schwächer elektronegativen Halogene mit hohen Ordnungszahlen Ausnahmen bilden können.

Man hat experimentell gefunden, daß aromatische Jodverbindungen durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure dejodiert werden:



In wässriger Essigsäure steigt die Dejodierungsgeschwindigkeit von *p*-Jodphenol stark mit wachsender HJ-Konzentration. Elektronendonorsubstituenten beschleunigen die Reaktion, und zwar besonders stark von

⁶⁷ V. GOLD und D. P. N. SATCHELL, *J. Chem. Soc.* 1956, 1635.

der *ortho*- und der *para*-Stellung aus. Alle diese Beobachtungen deuten auf eine S_E2 -Reaktion hin, doch möglicherweise ist der nucleophile Angriff von J^- auf das aromatische J-Atom ebenso wesentlich für das Zustandekommen der Reaktion wie der elektrophile Angriff von H^+ auf das C-Atom in 1-Stellung⁶⁸.

Von einer Zwischenstufe $\text{Ar} \begin{matrix} \text{H}^+ \\ \text{X} \end{matrix}$ wird also häufig H^+ langsamer als X^+ abgespalten, wenn $\text{X} = \text{CO}_2^-$ oder SO_3^- . Dagegen wird H^+ schneller als X^+ losgelöst, wenn $\text{X} = \text{NO}_2$, Cl oder Br. Demzufolge bildet bei der Carboxylierung und Sulfonierung in vielen Fällen der Zerfall der Zwischenstufe in ArX und H^+ den langsamen Schritt, während bei der Nitrierung, Chlorierung und Bromierung die Bildung der Zwischenstufe aus ArH und X^+ langsam und geschwindigkeitsbestimmend ist. Die experimentellen Feststellungen des Vorhandenseins von kinetischen H-Isotopeneffekten bei der Sulfonierung sowie der Abwesenheit von H-Isotopeneffekten bei der Nitrierung und der Bromierung^{3, 69} stimmen mit diesen Schlußfolgerungen vollkommen überein.

Der Autor möchte hier Herrn Prof. Dr. R. SIGNER für das Interesse an dieser Arbeit seinen Dank aussprechen.

⁶⁸ V. GOLD und M. WHITTAKER, *J. Chem. Soc.* 1951, 1184.

⁶⁹ JACK HINE, *op. cit.* Dort weitere Referenzen.

Neues über die schwedische Diamantsynthese und andere metallkatalysierte polymorphe Umwandlungen*

Von HANS J. RODEWALD

Forschungsinstitut der Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft,
Neuhausen am Rheinfall

Zusammenfassung

LIANDER und LUNDBLAD haben kürzlich Einzelheiten über die Diamantsynthese der ASEA mitgeteilt, die mit einem hochdrucktechnisch völlig neuartigen Pressentyp durchgeführt wurde. Physikalisch-chemisch weist sie große Ähnlichkeit mit dem Verfahren der General Electric Co. auf und ist daher auch als Hochdruckvariante des MOISSAN-Verfahrens anzusprechen.

Im vergangenen Jahrzehnt sind mehrere analoge Umwandlungen entdeckt worden, die alle auf demselben Grundprinzip der Metallkatalyse beruhen. Auf die Gleichgewichtsuntersuchungen Graphit-Diamant wurde nicht eingegangen, da es äußerst zweifelhaft sein dürfte, ob diese so extrem artfremde Gitter bildenden Modifikationen überhaupt noch unter den klassischen Polymorphiebegriff fallen.

* Beitrag VI zur Polymorphie der im Sinne von W. HÜCKEL artfremde Gitter bildenden Modifikationen. Eingegangen am 19. Oktober 1960.

I. Einleitung

Kürzlich haben wir in dieser Zeitschrift^{1d} über die erste technische Diamantsynthese berichtet, mit deren Hilfe die General Electric Co. jetzt jährlich etwa eine Tonne Diamantgrieß und -pulver für Schleif- und Läppzwecke herstellt und – ungeachtet seines deutlich höheren Nutzeffekts – etwa zum Detailpreis der entsprechenden Naturprodukte reibungslos absetzt. Damit sind die USA auf diesem schmalen, aber wirtschaftspolitisch wichtigen Rohstoffsektor nicht nur autark, sondern sogar zum Exporteur geworden, was noch vor vier Jahren selbst Optimisten kaum erwartet hätten. Inzwischen

¹ a) H. J. RODEWALD, *Chimia* 14 (1960) 83; b) *Zur Genesis des Diamanten*, Verlag Meier, Schaffhausen 1960; c) *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 878; d) *Chimia* 14 (1960) 162; e) *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 1657.

sind die ersten Patentschriften erschienen²; das Basis-Verfahrenspatent weist eine USA-Priorität vom 29. August 1955 aus.

Die USA verbrauchen jährlich Industriediamanten im Werte von weit über 100 Millionen Franken, die bisher vollumfänglich importiert werden mußten, da die eigenen Vorkommen so arm sind, daß sie die Ausbeutung nicht lohnen. Wegen der weiten Entfernungen zu den natürlichen Hauptlagerstätten und der selbst in Friedenszeiten oft unzureichenden Belieferung waren sie bisher zu einer umfangreichen und kostspieligen Vorratshaltung zu Lasten der Regierung gezwungen, die jetzt auf den geringen Anteil an größeren, synthetisch noch nicht herstellbaren Kristallen eingeschränkt werden kann. Das ist nicht nur im Hinblick auf den von Jahr zu Jahr steil ansteigenden Verbrauch an Industriediamanten in allen technisch hochentwickelten Staaten, sondern auch im Hinblick auf die augenblickliche Lage im Kongogebiet, dem Hauptlieferanten seit über zwanzig Jahren, sowie auf die energisch vorgetriebene Ausbeutung angeblich sehr ergiebiger Lagerstätten in der Sowjetunion von nicht zu unterschätzender Bedeutung.

Trotz dieser technischen Evolution hat die Diamantsynthese heute kaum etwas von dem Nimbus verloren, den sie eh und je in der Fachwelt und einer breiten Öffentlichkeit genoß. Sowohl ihre wissenschaftlichen Grundlagen als auch ihre historische Vergangenheit liegen fast unverändert im dunkeln. Ihre technische Zukunft hängt aber nicht zuletzt davon ab, welche Verbesserungen und Leistungssteigerungen aus der allmählich vertieften wissenschaftlichen Einsicht erwachsen werden. Eine potentielle Gefahr zeichnet sich schon heute in der – besonders in der Sowjetunion intensiv betriebenen – Forschung über billige, dem Diamanten überlegene Superhartstoffe ab. Es ist fast eine Ironie, daß der Anstoß dazu auch von der GE ausging: Der erste Superhartstoff, das in der Natur nicht vorkommende kubische Bornitrid, wurde 1957 von WENTORF im Rahmen desselben Ultrahochdruckprogramms entdeckt, das 1955 zur Entwicklung der GE-Diamantsynthese geführt hatte. Zwei weitere Jahre später konnte es schon von anderer Seite auf rein chemischem Wege und bei gewöhnlichem Druck, d. h. also ohne den ungewöhnlich großen technischen Aufwand, dargestellt werden.

II. Das ASEA-Syntheseverfahren

1. Die ASEA-Pressen

LIANDER und LUNDBLAD³ haben kürzlich Einzelheiten über die Diamantsynthese mitgeteilt, die der ASEA (Allmänna Svenska Elektriska Aktiebolaget, Västerås, Schweden) nach mehr als zehnjährigen Bemühungen erstmalig am 15. Februar 1953, d. h. genau zwei Jahre vor der ersten Verlautbarung über die GE-Synthese, geglückt ist⁴. Prioritätsfragen zwischen diesen beiden

Konzernen stehen allerdings nicht zur Debatte, da die ASEA-Synthese noch vervollkommnet wird und in der vorliegenden Form offensichtlich keine technische Bedeutung besitzt.

Beim Vergleich der von GE und ASEA freigegebenen Gesamtansichten ihrer zur Diamantsynthese verwendeten Pressen gewinnt man den Eindruck, als ob die Konstruktionsweise der ASEA-Pressen einfacher wäre. Wie aus der Gegenüberstellung der drei Grundprinzipien der Ultrahochdruckerzeugung (Abb. 1) hervorgeht, ist aber das Gegenteil der Fall. Der GE-Belt stellt eine Weiterentwicklung des mit einem oder zwei koaxial verschiebbaren Kolben ausgerüsteten klassischen Typs dar, der vorher durch den Hochdruckpionier BRIDGMAN soweit vervollkommnet worden ist, daß keine Leistungssteigerung durch Maßnahmen rein konstruktiver Art mehr als möglich erschien.

Obwohl diese Ansicht, wie wir heute wissen, falsch war, führte sie zur Parallelentwicklung von zwei völlig neuen Typen von Pressen mit mehr als zwei Kolben, der Würfelpresse von VON PLATEN⁵ und der Tetraederpresse von HALL⁶, der übrigens auch der Konstrukteur des GE-Belts ist. Bei der von LIANDER und LUNDBLAD zur Diamantsynthese benutzten Würfelpresse stoßen sechs Kolben durch die Flächenmitten eines Würfels simultan und konzentrisch auf den Würfelmittelpunkt zu, in dem sich der Reaktionsraum befindet. Bei Verwendung der elektrisch beheizten Druckkammer fallen die beiden vertikalen Kolben (in Abb. 1 unterbrochen gezeichnet) weg. Die Würfelpresse weist dann die gleiche Kolbenanzahl auf wie die tetraedrische Presse, bei der die Kolben durch die vier Ecken eines (gedachten) Tetraeders simultan und konzentrisch auf dessen Mittelpunkt zustoßen.

Die jetzige technische Unvollkommenheit des ASEA-Verfahrens ist aber nicht in der Kompliziertheit der Presse und ihrer Bedienungsweise, sondern darin begründet, daß die Druckkammern nur einmal verwendbar sind und vor allem keine Hochtemperatur-Dauerbelastung gestatten, wie es beim GE-Belt der Fall und für ein Diamantwachstum unter möglichst milden Bedingungen erforderlich ist. Der graphischen Darstellung des Temperatur-Zeit-Verlaufs (*l.c.*, Fig. 4) im Innern der thermitbeheizten Druckkammer läßt sich entnehmen, daß der schmelzflüssige Zustand des kohlenstoffgesättigten Eisens bei jedem Versuch höchstens 4 Minuten dauert, eine Zeitspanne, von der das Diamantwachstum wiederum nur einen Teil in Anspruch nimmt (minimale Wachstumsgeschwindigkeit der GE-Diamanten: $\sim 0,1$ mm/min). So ist es verständlich, daß Größe und kristalline Beschaffenheit der ASEA-Diamanten nicht an die der GE-Diamanten heranreichen.

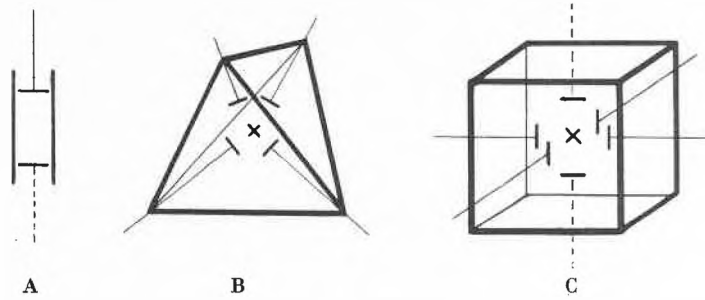
² U.S. Pat. 2947608-11, U.S. Pat. 2941242, U.S. Pat. 2941238, U.S. Pat. 2941250, U.S. Pat. 2944289, Brit. Pat. 830743, Brit. Pat. 840770.

³ H. LIANDER und E. LUNDBLAD, *Ark. Kemi* 16, Nr. 9 (1960) 139.

⁴ R. LILJEBLAD, *ASEA Techn. Mitt.* 8216 vom 2. März 1955; *Ark. Kemi* 8 (1960) 423. H. LIANDER, *ASEA-J.* 28 (1955) 97.

⁵ B. VON PLATEN, Brit. Pat. 788891 und 791099.

⁶ H. T. HALL, U.S. Pat. 2918699 und Brit. Pat. 847067; J. D. DUDLEY und H. T. HALL, *Physic. Rev.* 118 (1960) 1211.



A. Linearer Typ (klassisch) mit zwei bzw. einem Kolben B. Tetraedrischer Typ (HALL) mit vier Kolben C. Würfeltyp (VON PLATEN) mit sechs bzw. vier Kolben

zur Diamantsynthese verwendet von

- | | | |
|---|--|-------------------------------|
| a) HALL <i>et al.</i> (GE-Belt) | a) HALL, Brigham Young University, Provo (Utah) | a) LIANDER und LUNDBLAD, ASEA |
| b) COES <i>et al.</i> , Norton Co., Worcester (Mass.) | b) FIELD <i>et al.</i> , Cambridge Research Center, Bedford (Mass.) U.S. Air Force | |
| c) GIARDINI <i>et al.</i> , Fort Monmouth (N.J.), U.S. Army | | |

Abb. 1. Grundtypen der Ultrahochdruckerzeugung (schematisch)

2. Die Ergebnisse mit der thermitbeheizten Druckkammer

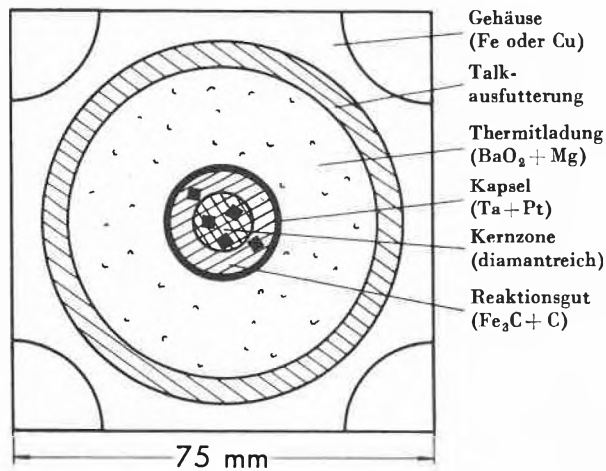


Abb. 2a. ASEA-Druckkammer mit Thermitheizung im Schnitt

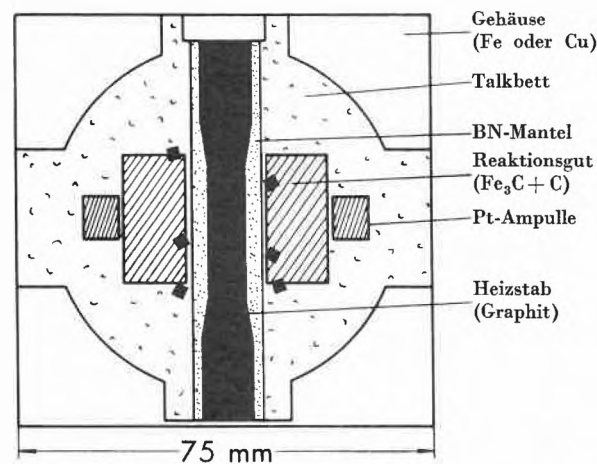


Abb. 2b. ASEA-Druckkammer mit elektrischer Heizung im Schnitt

Das würfelförmige Gehäuse der thermitbeheizten Druckkammer (Abb. 2a) enthält einen kugelförmigen Hohlraum von 6 cm Durchmesser, der mit Talk ausgefüttert ist und die Thermitladung aufnimmt. In der Mitte dieser Ladung ist eine aus Tantal- und Platinblech geformte Kapsel eingebettet, die das aus einem Gemisch von Cementit (Fe_3C) und Graphit bestehende Reaktionsgut enthält. Eisen, Tantal und Platin gehören bekanntlich auch zu den als katalytisch wirksam erkannten Metallen des GE-Verfahrens.

Nach dem Anlegen eines Drucks von 75 000 bis 90 000 Atm. wird die Thermitladung elektrisch gezündet und das Gehäuse nach Abkühlung und Druckentlastung aufgesägt. Je Versuch werden innerhalb des Reaktionsguts 20 bis 50 überwiegend farblose und transparente Synthesediamanten von 0,1 bis 0,5 mm Kantenlänge (Abb. 3)

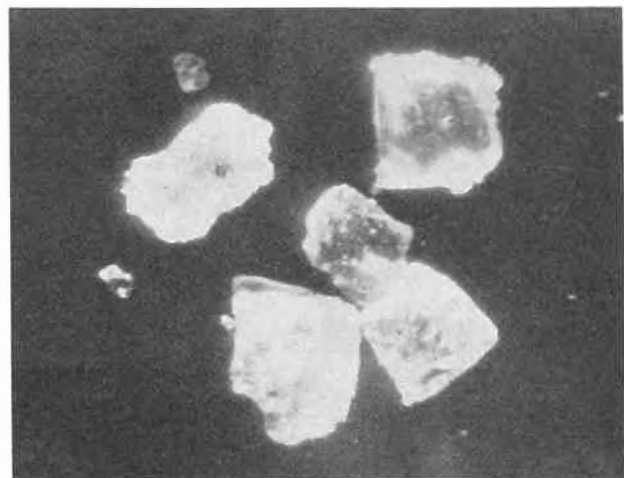


Abb. 3. ASEA-Diamanten mit ~0,5 mm Kantenlänge

gefunden, und zwar hauptsächlich in der Kernzone (in Abb. 2a doppelschraffiert). Diese Lokalisierung ist aus zwei Gründen bemerkenswert:

- a) Die bei diamantführenden Meteoriten, Moissan-Schmelzen und Kimberlitpipes gemachten Beobachtungen führen nämlich zu dem hiermit übereinstimmenden Ergebnis, daß die Geburtsstätten der Diamanten unter nichtstationären Bedingungen meist in unmittelbarer Nähe der thermischen Mitte liegen, wo also die jeweilige Matrix am langsamsten auskühlt bzw. am längsten flüssig bleibt.
- b) Sie zeigt weiter, daß von den drei anwesenden Katalysatormetallen nur das Eisen am Prozeß beteiligt sein kann. Die Kapselwand wird zwar während des Thermitabbrands etwas angegriffen, aber nicht durchbrochen: Der Reaktionsraum bleibt also stets vom Heizraum getrennt. Das ist der wesentliche Unterschied dieser Ausführungsform des ASEA-Verfahrens zu den durchweg mißlungenen Thermitvarianten des Moissan-Verfahrens^{1b}, bei denen das Reaktionsgut mit der Thermitladung innig gemischt und mit dieser zusammen abgebrannt wird.

Die ungewöhnliche Größe des Druckkammervolumens, die in den ersten Mitteilungen⁴ mit maximal 500 cm³ angegeben worden ist, hat die Fachwelt 1955 in großes Erstaunen versetzt, da man in der Ultrahochdruckforschung meist mit tausendmal kleineren Kapazitäten auskommen muß. Die maßstäblichen Abb. 2a und b lassen jetzt erkennen, daß die beschriebenen Ausführungsformen nur etwa 150 cm³ fassen und daß es sich dabei obendrein um ein Bruttovolumen handelt. Der eigentliche Reaktionsraum beträgt beim Thermitverfahren 4 bis 5 cm³.

Ebenfalls mißverständlich war in den ersten Mitteilungen⁴ die Temperaturangabe (maximal 5000 °F). Da damals noch verschwiegen wurde, daß das ASEA-Verfahren im Gegensatz zu dem kurz vorher bekanntgewordenen GE-Verfahren nur mit stoßweiser Temperaturbelastung arbeitet, mußte der Eindruck entstehen, daß die maximale Dauerbelastung des Reaktionsraums von der angegebenen Größe ist. In Wirklichkeit erreicht der Reaktionsraum wegen der thermischen Trägheit des Systems eine halbe Minute nach Vollbrand eine Spitzentemperatur von etwa 2100 °C, die sehr schnell, nämlich innerhalb von vier Minuten, auf den halben Wert absinkt. Die Spitzentemperatur des Thermitgemisches (BaO₂ + Mg) ist demgegenüber nur von technologischem Interesse*.

3. Die Ergebnisse mit der elektrisch beheizten Druckkammer

Wegen der bekannten Nachteile der Thermitheizung kehrten LIANDER und LUNDBLAD zur Widerstandsheizung zurück, die sie schon bei erfolglosen Vorversuchen

* Die die erwähnten Mißverständnisse noch verstärkenden Temperaturangaben (~4300 °K und ~3300 °K) von NEUHAUS und MEYER⁷ und die daran geknüpften Spekulationen beruhen offensichtlich auf Verwendung einer falschen Maßeinheit (°K anstatt richtig °F). Unsere Bemerkung^{1d}, daß die *p-T*-Bedingungen der ASEA deutlich von denen der GE verschieden sind, war aber davon nicht beeinflusst: Die tatsächlich existierenden Diskrepanzen sind inzwischen von BUNDY und STRONG⁸ durch die Ungenauigkeit ihrer graphischen Darstellung erklärt worden. Vor einer eingehenderen Stellungnahme wird man die angekündigte Mitteilung von BOVENKERK, BUNDY, DELAY und STRONG abwarten müssen.

⁷ A. NEUHAUS und H. J. MEYER, *Angew. Chem.* 69 (1957) 551.

⁸ F. P. BUNDY und H. M. STRONG, Privatmitteilung an H. LIANDER und E. LUNDBLAD³.

benutzt hatten. Der Längsschnitt durch die elektrisch beheizte Druckkammer (Abb. 2b) zeigt, daß der kugelförmige Hohlraum hier mit Talk ausgefüllt ist. Dieses in der Natur auch derb auftretende Mineral gehört ebenso wie Speckstein und Pyrophyllit zu den Schichtsilikaten, die wegen ihrer geringen elektrischen und thermischen Leitfähigkeit, ihres hohen Verformungswiderstandes senkrecht zur Druckrichtung und ihrer flachen Schmelzdruckkurve ideale, preisgünstige und leicht zu bearbeitende Materialien für Isolation, Abdichtung und Druckübertragung in Hochdruckkammern darstellen.

Das aus Cementit und Graphit bestehende Reaktionsgut liegt hier konzentrisch um den vertikal angeordneten, mit gesintertem Bornitrid ummantelten Graphitheizstab. Nach dem Anlegen eines Drucks von 80000 Atm. wird der Stab mit periodischen Unterbrechungen insgesamt zwei Stunden lang mit 5 kW beheizt. Es ist von vornherein klar, daß die bei dieser Arbeitsweise unvermeidlichen Temperaturschwankungen dem anzustrebenden einkristallinen Diamantwachstum sehr abträglich sein müssen.

Die mit dieser Ausführungsform erhaltenen Ergebnisse sind aber aus zwei Gründen interessant:

a) Die im Reaktionsgut – und zwar hauptsächlich am Kontakt mit dem Talk – aufgefundenen Diamanten treten bei diesem Syntheseverfahren in sehr großer Anzahl auf, sind dafür aber durchweg nur 0,1 mm lang. Diese Eigentümlichkeit läßt sich mit Hilfe des von der GE und ASEA unabhängig voneinander gewonnenen Befunds erklären, daß vorgelegte Naturdiamanten entgegen einer weitverbreiteten Ansicht kaum eine Keimwirkung ausüben. Die während des einen Stromstoßes gebildeten Synthesediamanten verhalten sich während der nächsten Stromstöße so wachstumsindifferent wie die vorgelegten Naturdiamanten, so daß also jedesmal zwischen Unterbrechung und Wiederbeginn der Diamantabscheidung eine unerwünschte Neukeimbildung erfolgen muß. Der jeweils zweistündige Betrieb der elektrisch beheizten Kammer stellt in Wirklichkeit eine Versuchsserie dar, deren Umfang von der Anzahl der Stromstöße abhängt. Leider fehlen Angaben über deren Einfluß auf Ausbeute und Anzahl der ASEA-Diamanten, während die stationäre Arbeitsweise des GE-Verfahrens schon bemerkenswerte Zusammenhänge zwischen bestimmten Versuchsbedingungen und charakteristischen Merkmalen der Synthesediamanten erkennen ließ.

b) Einige Synthesediamanten dieses ASEA-Verfahrens wurden nicht im Reaktionsgut, sondern vollständig im Talk eingebettet aufgefunden (siehe 3, Fig. 9), woraus man schließen muß, daß sie sich auch in diesem Medium gebildet haben. Diese Feststellung steht in krassem Widerspruch zu den Ausführungen über die Funktion der etwa 0,1 mm dicken metallischen Deckschicht auf den GE-Diamanten. Sie ist aber mit unseren Ansichten über die allgemeinen Entstehungsbedingungen

gen des Diamanten keineswegs unvereinbar; auch die HANNAY- und kimberlitischen Diamanten haben keine metallische Deckschicht benötigt, da sie aus der Gas- bzw. Pseudogasphase gewachsen sind^{1b}.

III. Weitere Ergebnisse der ASEA

Die innerhalb der elektrisch beheizten Druckkammer (Abb. 3b) gesondert eingebetteten, mit Diamantpulver gefüllten Platinampullen dienten vermutlich zu Gleichgewichtsmessungen, teilweise aber auch einem ähnlichen Ziel, wie es schon FRANZ I. verfolgte, als er dieses Pulver im Brennpunkt eines die Sonnenstrahlen fokussierenden Hohlspiegels einer sehr hohen Temperatur aussetzen ließ. Anstatt des erwarteten Zusammensinterns bzw. Zusammenschmelzens der Pulverteilchen trat in beiden Fällen eine teilweise Rückumwandlung in Graphit ein. Nach den Ergebnissen eines früheren Beitrags^{1b} muß sowohl die Existenz eines Diamantschmelzpunkts wie auch seine (u. a. von SMEKAL für möglich gehaltene) Sinterfähigkeit grundsätzlich bezweifelt werden. Wie dort am Beispiel seiner Gitterformierung näher erläutert worden ist, muß die für alle diese Prozesse primär erforderliche Aufspaltung von C—C-Bindungen des Diamantgitters unbedingt zur graphitischen Umgruppierung der C-Atome führen, die dabei gleichzeitig auch ihre Elektronenzustände ändern. Da der Umgruppierung eine Abspaltung von instabilen Kohlenstoffpartikeln vorausgeht, die mit einer intermediären Molzahlvergrößerung verbunden ist, wird der zweite Schritt durch äußeren Druck nach dem Prinzip von LECHATELIER gefördert, die Abspaltung als erster und geschwindigkeitsbestimmender Schritt dagegen gehemmt.

Weitere Versuche der ASEA erbrachten das interessante Ergebnis, daß rasch aufgeheizte natürliche Diamantkristalle nicht nur in bekannter Weise zerplatzen, sondern bei Endtemperaturen $\geq 1960^\circ\text{C}$ unter totaler Graphitisierung «explodieren». Unsere Erklärung dafür ist, daß sich unter diesen Umständen alle C—C-Bindungen des Testkristalls ungewöhnlich rasch lockern, während für die nach statistischen Gesetzen erfolgende Auftrennung der Bindungen und Abspaltung der Kohlenstoffpartikel nicht genügend Zeit zur Verfügung steht. Der so aufgestaute, äußerst labile innere Spannungszustand entlädt sich, wenn schließlich die erste Abspaltung erfolgt, kettenreaktionsartig in einem totalen Gitterzusammenbruch. Demgegenüber ist ein eventuell vorhandener Impfeffekt der ersten Graphitpartikel von untergeordneter Bedeutung. Die Initialverzögerung der «Diamantexplosion» hat gewisse Ähnlichkeit mit dem Primärstadium der Hochdruckumwandlung farbloser \rightarrow schwarzer Phosphor^{1b}, das BRIDGMAN eine «quite mysterious affair» genannt hat. Dabei darf aber nicht übersehen werden, daß diese Umwandlung im Gegensatz zur Graphitisierung von einer starken Wärmetönung begleitet und daher autokatalytisch beschleunigt ist*.

Die von LIANDER und LUNDBLAD mit verschiedenen Kohlearten und Kohlenwasserstoffen – darunter auch das von HANNAY verwendete Knochenöl – in dem ihnen zugänglichen Temperatur-Druck-Bereich durchgeführten Versuche zur katalysatorfreien Umwandlung Graphit \rightarrow Diamant sind ebenso wie die entsprechenden Versuche der GE und ungezählter Vorgänger mißglückt. Beide Teams gehen aber darin einig, daß diese Direktumwandlung in heute noch unzugänglichen Temperatur-Druck-Regionen realisierbar sein muß, und geben sogar schon Richtwerte dafür an. Die katalytische Rolle des Eisens bezeichnen LIANDER und LUNDBLAD als «debatable», obwohl sie dem positiven Temperaturkoeffizienten der Kohlenstofflöslichkeit im Eisen eine gewisse Rolle beimessen.

Ähnlich haben sich die GE-Forscher ausgedrückt, die auch die klassische Konzeption eines Phasengleichgewichts G—D nicht verlassen und die Frage nach der Wirkungsweise der Katalysatormetalle mit einem Hinweis auf den komplexen Charakter des Fe—C-Systems offen lassen.

IV. Metallkatalytische Umwandlungen im Rahmen der Mehrstoffpolymorphie

Beim Vergleich des ASEA-Verfahrens mit dem GE-Verfahren zur Diamantsynthese wird man zuerst feststellen müssen, daß es sich hierbei um zwei Kabinettstücke der Experimentierkunst handelt, die ihresgleichen suchen. Beide Konzerne standen auf diesem Gebiet, ohne es zu wissen, in einem über zehn Jahre langen Wettstreit miteinander, wobei die ASEA zunächst zeitlich im Vorsprung war. Der entscheidende Durchbruch ist aber der GE gelungen, da sie sich dazu entschloß, in Zusammenarbeit mit BRIDGMAN und HALL den klassischen Pressentyp weiterzuentwickeln, der sich dann auch tatsächlich noch als entwicklungsfähig erwies.

Sieht man von den Unterschieden in der apparativen Gestaltung ab, so ist das ASEA-Verfahren als ein Spezialfall des GE-Verfahrens zu werten, das wir an anderer Stelle^{1d} als eine Hochdruckvariante des bekannten MOISSAN-Verfahrens bezeichnet haben. Da letzteres wiederum durch die Auffindung von Diamanten in Eisen-Nickel-Meteoriten (JEROFEJEFF und LATSCHINOFF 1888) inspiriert worden ist, hat also letzten Endes – ob man es eingesteht oder nicht – allen drei Verfahren die Natur zum Vorbild gedient. Nach neueren Untersuchungen von LIPSCHUTZ und ANDERS ist das Wachstum der meteoritischen Diamanten ohne äußere Druckeinwirkung, jedoch nach starker Erhitzung (Schockwelle beim

* Die hier in einem normalen Diamantkristall künstlich erzeugten Temperaturspannungen dürfen nicht mit den auf Fehlwachstum beruhenden Wachstumsspannungen verwechselt werden. Bekanntlich wurden ja bei der manuellen Ausbeutung primärer Lagerstätten gar nicht so selten Diamanten mit so hohen Wachstumsspannungen gefunden, daß sie schon bei geringen Anlässen (Temperaturwechsel, Stoß, Anschliff) ähnlich wie eine Bologneser Träne in mehr oder weniger zahlreiche Bruchstücke zerspringen konnten.

Tabelle 1: Metallkatalysierte Umwandlungen artfremder Systeme

Nr.	Umwandlung Lockermodifikation → Dichtmodifikation	Nährphase und Bindungs- enthalpie (kcal) der Dicht- modifikation	Katalysator- metall (flüssig)	Quelle bzw. Vor- kommen	Umwandlungsbedingungen	Rückumwandlung ohne Katalysator und bei niedrigen Drucken
<i>A. Elemente</i>						
1a	Graphit → Diamant	C (85,6)	Fe + Ni	Meteorite	D-Wachstum nach LIPSCHUTZ und ANDERS (1960) ohne äußere Druckeinwirkung, jedoch nach starker Erhitzung und schroffer Abkühlung der metallischen Matrix	Oberhalb 1000 bis 1200 °C (Graphitisierung); Druck- einfluß bei ~3000 °K von BRIDGMAN untersucht
1b	Graphit → Diamant	C (85,6)	Fe	ASEA (1953)	75 000 bis 90 000 Atm., < 2000 °C	Nach LIANDER und LUND- BLAD (1960) auch explo- sionsartige Rückumwand- lung (> 1960 °C)
1c	Graphit → Diamant	C (85,6)	Alle Neben- gruppen- elemente, Cr, Mn, Ta (vor- zugsweise Ni)	GE (1955)	50 000 bis 110 000 Atm., 1200 bis 2400 °C	Oberhalb 1500 bis 2000 °C. Ergebnisse über den Druck- einfluß bei 1500 bis 2700 °C noch nicht explizit mitge- teilt
2	Farbloser Phosphor → schwarzer Phosphor	P (54,5)	Hg	KREBS (1953)	360 bis 380 °C ohne Druck. Gleich- zeitige Druckeinwirkung erlaubt die Anwendung höherer Tempe- raturen. Bei katalysatorfreier Darstellung (BRIDGMAN) sind er- heblich höhere Drucke erforder- lich: P ≥ 193 273–379 T (PAETZ)	Via Verdampfung: P _s → ½ P ₂ → ¼ P ₄ → P _{tbl} ↓ P _r
3	Rhomboedrisches Arsen → schwarzes Arsen	As (~45)	Hg	KREBS (1956)	125 bis 175 °C ohne Druck. Bildet mit schwarzem Phosphor Misch- kristalle	Via Verdampfung: As _s → ½ As ₂ → As _{rhd} ↓ ¼ As ₄ → As _g
4	β-rhomboedrisches Bor → α-rhombo- edrisches Bor	B (~94)	Pt	HORN (1959)	800 bis 1200 °C ohne Druck; t _{eutekt} = 825 ± 5 °C (40 % B)	Oberhalb 1500 °C (analog Graphitisierung)
<i>B. Verbindungen</i>						
5	Hexagonales Bor- nitrid → kubisches Bornitrid	BN (~105)	Alkalimetalle, Erdalkali- metalle, Sb, Pb, Sn	WENTORF (1957)	50 000 bis 110 000 Atm., 1200 bis 2000 °C	Bei 1650 °C in 5 min, bei längerer Einwirkungszeit vermutlich schon bei 1500 °C (analog Graphiti- sierung)
6	Dicyan → Paracyan	CN (~73)	Hg	Unver- öffentlicht		Via Verdampfung: (CN) _p → CN → ½ (CN) ₂

Aufprall am Erdboden) und schroffer Abkühlung der metallischen Matrix erfolgt, d. h. also unter Bedingungen, die MOISSAN im Labor erfolgreich nachgeahmt hat. Das ASEA-Verfahren steht wegen der stoßweisen Temperaturbelastung und der Beschränkung auf Eisen als Katalysatormetall dem Vorbild erheblich näher als das GE-Verfahren.

Einen wertvollen Beitrag zum Verständnis der metallkatalytischen Diamantbildung liefern mehrere im ver-

gangenen Jahrzehnt aufgefundene analoge Prozesse, deren Charakter als metallkatalysierte Umwandlung allerdings weder von den betreffenden Autoren noch von anderer Seite erkannt worden ist (Tabelle 1).

Nach den Ergebnissen unserer Untersuchungen besteht das Gemeinsame der in Tabelle 1 aufgeführten Metallkatalysen darin, daß das Endprodukt die – unter normalen und Synthesebedingungen – jeweils dichteste Modifikation des betreffenden Systems darstellt, die

stets ein Hauptvalenzgitter bildet. Sie verfügt über eine eigene Nährphase, die vor allen Nährphasen ihres Systems dadurch ausgezeichnet ist, daß sie wegen ihrer maximalen freien Energie chemisch und physikalisch die größte Aktivität besitzt. Sie bildet die kleinste stöchiometrische Einheit des Systems, ist also bei den aufgezählten Elementen einatomig.

Wegen ihrer hohen Aktivität besitzt diese Nährphase eine so extreme Neigung zur Bildung von Verbindungen sowie zur Di- und Polymerisierung, daß sie im ganzen Existenzgebiet ihrer Dichtmodifikation nicht stabil ist und daher mit letzterer auch kein Gleichgewicht bilden kann. Umgekehrt bedeutet das, daß die Dichtmodifikation niemals aus einem echten Gleichgewicht mit einer gasförmigen Phase heraus entstehen und wachsen kann, wie es bei polymorphen Modifikationen mit Molekülittern der Fall ist, die den klassischen Polymorphiebegriffen entsprechen und deren Phasenumwandlungen in allen Richtungen durchweg regelmäßig und durchsichtig verlaufen.

Da andere Nährphasen als die spezifische zum Aufbau des Gitters der Dichtmodifikation nicht befähigt sind und da jedes Wachstum aus einem stationären Zustand erfolgt (der die Möglichkeit einer Gleichgewichtseinstellung zur Voraussetzung hat), liegt hier scheinbar ein Dilemma vor. Den Ausweg liefert der pseudogasförmige Zustand im Sinne von KOHLSCHÜTTER⁹, der es gestattet, die hochaktive Nährphase bei Temperaturen weit unterhalb ihres stabilen Existenzgebiets – also auch im Existenzgebiet der Dichtmodifikation – zu erzeugen und an das Gitter der letzteren zu transportieren. Dort kann sich der für das Wachstum erforderliche stationäre Zustand aufbauen, wenn man die Versuchsbedingungen so wählt und festhält, daß die Nährphase durch Konkurrenzreaktionen nicht wieder verlorengeht.

Eine von mehreren Möglichkeiten zur Erzeugung der Nährphase im pseudogasförmigen Zustand ist die *Metallkatalyse*. Ihr Grundprinzip besteht darin, daß flüssige Metalle mit Elementen atomare Lösungen bilden können, in denen sich bei Anlegung eines Temperaturgefälles ein Konzentrationsgefälle einstellt. Bei Vorhandensein eines Überschusses der Ausgangsphase an der jeweils heißesten Partie der Grenzfläche, die also stets übersättigt sein muß, erfolgt ein abschüssiger Materietransport des in atomarer Form gelösten Elements. In einem Metall können auch mehrere Elemente gelöst sein, so daß man beim Vorliegen stöchiometrischer Verhältnisse sogar von atomar gelösten Verbindungen sprechen kann.

Für das transportierende Metall gilt als wichtigstes Auswahlprinzip, daß es mit dem zu transportierenden Element keine unter den herrschenden Bedingungen stabile Metallverbindung bilden darf, aber doch eine gewisse Affinität zu ihm besitzen muß. Dasselbe Prinzip

gilt nach TAYLOR für die von ihm entdeckte aktivierte Adsorption, die in den hier behandelten Fällen auch stets das Primärstadium der atomaren Auflösung darstellt. Ein Blick auf die vierte Spalte der Tabelle I lehrt, daß die auch bei chemischen Prozessen katalytisch sehr wirksamen Nebengruppenelemente und das Quecksilber hier stark vertreten sind. Die Umwandlungsbedingungen sind um so härter, je größer die Bindungsenergie der zu erzeugenden Dichtmodifikation ist, je höher die Schmelztemperatur des betreffenden Katalysator-Eutektikums liegt und je flacher seine Schmelzdruckkurve verläuft. Bei der Diamantsynthese ist z. B. das Nickel gegenüber dem Eisen deutlich begünstigt.

Wenn die Dichtmodifikation gleichzeitig die Tieftemperaturmodifikation des betreffenden Systems ist, erfolgt ihre Rückumwandlung ohne Katalysator beim Überschreiten einer bestimmten Grenztemperatur $T[^\circ\text{K}]$, die mit der Bindungsenthalpie der Dichtmodifikation in folgendem empirischem Zusammenhang steht:

$$\Delta H_{x-x} \simeq 0,05 T + 16 \text{ [kcal].}$$

Die gleiche Beziehung gilt für die Gitterformierung amorph \rightarrow kristallin von Hauptvalenzgitter bildenden Nichtmetallen. Die interessante Kinetik dieser Art von polymorpher Umwandlung haben wir im Kohlenstoffsystem näher untersucht^{1b}. Der bei GE- und ASEA-Verfahren angewandte Druck spielt entgegen der allgemein vertretenen Auffassung keine primäre, sondern nur eine sekundäre Rolle, indem er die Rückumwandlung $D \rightarrow G$ im Phasengebiet des flüssigen Katalysator-Eutektikums unterbindet.

Die Tatsache, daß die Dichtmodifikation eine eigene Nährphase besitzt, daß also ein polymorphes System mehr als eine Nährphase, einige Systeme wie z. B. das Phosphor- und Phosphorpentoxyd-System obendrein mehr als eine flüssige Phase aufweisen, hat ernste thermodynamische Konsequenzen: Sie zwingt zu einer Revision entweder der klassischen Polymorphielehre oder des dieser als Basis dienenden Phasengesetzes. Die Schuld an der Revisionsbedürftigkeit trägt aber nicht das Phasengesetz, sondern die an einfachen enantiotropen Systemen entwickelte Einstoffauffassung, die die gesamte Polymorphielehre bis heute wie ein Dogma beherrscht.

Für Systeme mit Modifikationen, die physikalisch und bindungstheoretisch so artfremde Gitter bilden wie Graphit und Diamant oder farbloser und schwarzer Phosphor, ist aber die Einstoffauffassung entschieden zu eng, worauf schon W. HÜCKEL¹⁰ mit Nachdruck hingewiesen hat. Die zahlreichen Widersprüche, die sich bei ihrer Anwendung vor allem auf phasenkinetische Probleme ergeben, lassen sich nur dadurch vermeiden, daß man artfremde Modifikationen nicht mehr nach dem chemisch-stöchiometrischen Kriterium als verschiedene Phasen ein und desselben Stoffes, sondern – ungeachtet

⁹ V. KOHLSCHÜTTER, *Z. anorg. Chem.* 105 (1918) 35, und die dort zitierte Literatur.

¹⁰ W. HÜCKEL, *Anorganische Strukturchemie*, Stuttgart 1948.

ihrer gleichen chemischen Zusammensetzung – physikalisch als verschiedene Stoffe behandelt, wodurch alle bisher festgestellten überzähligen Phasen einen rechtmäßigen Platz finden.

Unter den Begriff «überzählig vom Standpunkt der Einstoffauffassung» fällt auch die rätselhafte Überlappung der Stabilitätsgebiete artfremder Modifikationen, an der erst kürzlich HOARD und NEWKIRK Kritik geübt haben, als sie die Bormodifikationen nach klassischen Gesichtspunkten einzuordnen versuchten. Sie gibt sich im einfachsten Fall dadurch zu erkennen, daß die feste Phase der Hochtemperaturmodifikation auch im *p-T*-Bereich der Tieftemperaturmodifikation nicht nur unbegrenzt existenzfähig, sondern auch wachstumsfähig ist, und zwar ohne Rücksicht auf die Anwesenheit von letzterer und auf die Stufenregel.

Wie wir am Beispiel des experimentell sehr gut zugänglichen und daher eingehender untersuchten Phosphorsystems gezeigt haben^{1b}, können die bisher *ad hoc* aufgestellten Stabilitätshypothesen und Modifizierungsversuche zwar ausreichen, um die Beziehungen zwischen

artfremden Modifikationen *rein statisch* zu erklären, obwohl über das Vorgehen in jedem Einzelfalle durchaus noch keine Einigkeit besteht. Die im Rahmen der Einstoffauffassung auftauchenden Widersprüche bzw. Erklärungslücken werden aber unüberbrückbar, wenn man zur *phasenkinetischen* Behandlung übergeht, da man dann mit mehreren spezifischen, oft nicht isolierbaren Nährphasen, ohne echte Gleichgewichte und ohne Umwandlungsfestpunkte fest-fest zu operieren hat.

In diesem Sinne stellt uns heute die Diamantsynthese unausweichbar vor die Entscheidung, ob das kinetische Versagen der klassischen Polymorphielehre in all diesen Fällen als unabänderlich betrachtet oder aber eine vertraute Theorie zugunsten der Mehrstoffauffassung im Sinne von W. HÜCKEL aufgegeben werden soll.

Herrn Direktor Dr. H. LIANDER, ASEA, Herrn Direktor Dr. H. T. HALL, Provo (Utah), und Herrn Dr. O. MÜLLER-SALAUDT, Tägerwilten, danken wir für ihre freundliche Unterstützung mit Literatur und Bildmaterial (Abb. 2 und 3), der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Zürich, für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit.

Cronique Chronik Cronaca

Eidgenössische Technische Hochschule. Dr. phil. PETER PAUL SPEISER, zurzeit Stellvertreter des Leiters der galenischen Entwicklungsabteilung der CIBA AG in Basel, wurde zum außerordentlichen Professor für Arzneimittelforschung und Arzneizubereitung an der ETH gewählt. – Dr. HANS GEORG ELIAS hat sich auf Beginn des Sommersemesters 1961 an der Abteilung für Chemie für das Gebiet der speziellen organischen Technologie, insbesondere der makromolekularen Chemie, habilitiert.

Ehrung. Der Siemens-Ring, die höchste Auszeichnung der deutschen technisch-wissenschaftlichen Vereine, ist Professor OTTO BEYER, Leverkusen, Professor WALTHER REPPE, Heidelberg, und Professor KARL ZIEGLER, Mühlheim, zuerkannt wor-

den, in Würdigung ihrer Arbeiten zur Erweiterung der wissenschaftlichen Grundlagen und zur technischen Entwicklung neuer synthetischer, hochmolekularer Werkstoffe.

† Dr. Fritz Dobler. Im Alter von 64 Jahren starb in Basel Dr. phil. FRITZ DOBLER, Direktor und Mitglied des Leitenden Ausschusses der J. R. Geigy AG.

† Professor Erwin Schrödinger. In Wien starb im Alter von 74 Jahren Nobelpreisträger Professor ERWIN SCHRÖDINGER, bekannt durch verschiedene wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiete der Theorie der Materie, der Wellenmechanik, der physikalischen Farbenlehre und der Quantentheorie.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Association des Chimistes de Genève. 17 février: PD Dr. P. FERRERO (Université de Genève), La chromatographie en phase gazeuse et l'étude des gouchous (cours de perfectionnement, Ecole de Chimie, petit amphithéâtre, à 18.10).

Basler Chemische Gesellschaft. 23. Februar: Prof. Dr. F. LYNEN (Institut für Biochemie der Universität München), Die Biosynthese der Fettsäuren. – 9. März: Dr. K. VOGLER (F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel), Synthesen in der Polymyxin-Reihe.

Berner Chemische Gesellschaft. 17. Februar: Prof. Dr. A. GUYER (Technisch-Chemisches Laboratorium ETH, Zürich), Über einige neuere Hochdrucksynthesen (17.15 Uhr im Organisch-Chemischen Institut).

Berner Biochemische Vereinigung. 17. Februar: Prof. A. J. NORDMANN (Universités de Paris et de Nantes), Variations pathologiques des acides organiques chez l'homme (20.15 Uhr im Medizinisch-Chemischen Institut).

Chemische Gesellschaft Zürich. 15. Februar: Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH (Anorganisch-Chemisches Laboratorium ETH, Zürich), Selektivität im Verhalten der Metallionen.

Photographisches Kolloquium ETH, Zürich. 23. Februar: Prof. Dr. H. SCHÖBER (Institut für medizinische Optik der Universität München), Die Landschafts Farbertheorie.

Internationales Informationszentrum für Arbeitsschutz (CIS). Das Internationale Arbeitsamt hat in Zusammenarbeit mit der Internationalen Vereinigung für soziale Sicherheit und vielen Dokumentations- und Forschungsstellen der Mitgliedstaaten sowie mit Unterstützung der Europäischen Gemeinschaft für Kohle und Stahl ein *Internationales Informationszentrum für Arbeitsschutz (CIS)* geschaffen. Diese Stelle sammelt und ordnet alle wichtigen Informationen über den technischen, psychologischen, arbeitsmedizinischen und physiologischen Arbeitsschutz und wertet sie aus. Zu jeder einzelnen Publikation werden Karteikarten im internationalen Bibliotheksformat

erstellt, die bibliographische Angaben und eine höchstens hundert Worte umfassende Zusammenfassung enthalten. Diese Karteikarten werden in deutscher, französischer und englischer Sprache herausgegeben und können abonniert werden. Eine italienische Ausgabe kann beim Ente nazionale per la prevenzione degli infortuni, Centro nazionale di documentazione CIS, Via Alessandria 220 E, Roma, bezogen werden. Anmeldungen für das Abonnement der CIS-Karten nimmt in der Schweiz die Schweizerische Unfallversicherungsanstalt, Postfach, Luzern 2, entgegen, die auch zu weitem Auskünften gerne bereit ist. Der Abonnementspreis beträgt jährlich Fr. 170.-.

Einführung in die Atomenergie. Die am Kurs für Persönlichkeiten der Wirtschaft und Verwaltung vom 19./20. Oktober 1960 in Basel gehaltenen Vorträge zur Einführung in die Atomenergie werden vollumfänglich in einem Sonderheft der *Industriellen Forschung* veröffentlicht und können zum Preis von Fr. 4.- beim Verlag «Die Wirtschaft» AG, Kalkbreitestraße 33, Zürich 3/36, bestellt werden.

Bezugsmöglichkeit für Tritium. Auf Grund des amerikanisch-schweizerischen Zusammenarbeitsabkommens besteht die Möglichkeit, von der AEC Tritium zu beziehen. Entsprechende Gesuche müssen auf dem offiziellen Weg eingereicht werden und bedürfen der Zustimmung des Bundesrates. Interessenten wollen sich mit dem Bureau des Delegierten für Fragen der Atomenergie, Effingerstraße 55, Bern 3, in Verbindung setzen.

Programmierungskurse für Elektronenrechner. Die Firma Omni Ray AG, Dufourstraße 56, Zürich, führt in den Monaten Februar, März und April eintägige Programmierungskurse für den «Bendix G-15»-Elektronenrechner durch. Kurs I für Anfänger ohne Programmierungskenntnisse: alle 14 Tage, erstmals Dienstag, 14. Februar. Kurs II für Fortgeschrittene mit Programmierungsvorkenntnissen: alle 14 Tage, erstmals Mittwoch, 15. Februar.

Terminologie auf dem Gebiete der Korrosion und des Werkstoffschutzes. Eine vom Korrosionsausschuß der Ingenieur-Wissenschaftlichen Akademie in Stockholm im Jahre 1957 ausgearbeitete Korrosions-Wortliste (Korrosions-Ordlista) ist von der Dechema in Form einer unveröffentlichten Blattfolge des Dechema-Erfahrungsaustausches ins Deutsche übertragen worden. Sie wird als Ausgangspunkt zur Schaffung eines *Glossary of Corrosion Terms* in den europäischen Hauptsprachen betrachtet.

Steroid-Nomenklatur. Ein IUPAC-Unterkomitee hat im Mai 1960 in Basel Vorschläge zur Steroid-Nomenklatur ausgearbeitet. Diese Vorschläge sind jetzt im IUPAC-Informationbulletin Nr. 11/1960 gedruckt und damit zur Diskussion gestellt worden. Sonderdrucke sind erhältlich beim Generalsekretär der IUPAC, Dr. MORF, F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel.

Messen von Flüssigkeitsmengen in Behältern. Die im Rahmen des Dechema-Erfahrungsaustausches im Jahre 1951 erschienene Blattfolge *Messen von Flüssigkeitsmengen in Behältern* von K. FISCHBECK, die seit längerer Zeit vergriffen war, ist infolge der starken Nachfrage nochmals aufgelegt worden. Sie ist nur erhältlich bei der Dechema Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, Frankfurt am Main 7, Postfach 7746. Der Kostenbeitrag beträgt DM 8.- für Dechema-Mitglieder und DM 10.- für Nichtmitglieder, zuzüglich Versandkosten.

Der Jahresbericht 1959 der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen ist als Vervielfältigungsdruck im Umfang von 129 Seiten erschienen. Er steht beim Büro Frankfurt am Main des Generalsekretariates der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen auf Anforderung zur Verfügung. Der Kostenbeitrag beträgt für Mitglieder der angeschlossenen Vereine DM 10.-, für Nichtmitglieder DM 20.-.

9. Deutsche Kunststoff-Tagung. Das Tagungsprogramm für diese Veranstaltung, die vom 12. bis 14. April 1961 in der Kon-

greßhalle Berlin (West) stattfinden wird (vgl. *Chimia* 15 [1960] 382), ist erschienen. Anfragen betreffend Anmeldung, Reise und Aufenthalt sind zu richten an die American Express Company, Neue Mainzer Straße 25, Frankfurt am Main, oder deren Zweigbüreaus.

Wechselwirkung zwischen Flüssigkeiten und festen Teilchen. Dieses Thema will man auf dem 3. Kongreß der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen in London vom 20. bis 25. Juni 1962 behandeln. Es werden Vortragsanmeldungen z.B. zum Verhalten von Flüssigkeiten, über Mehrphasensysteme, Turbulenz, Oberflächeneffekte, Wärmeübergang, Adsorption, Filtration, Fest-Flüssig-Trennung, Gasreinigung, Sedimentation usw. bis zum 30. April 1961 erbeten an: The Institution of Chemical Engineers, 16 Belgrave Square, London S. W. 1.

Erstes Europäisches Symposium über Lebensmitteltechnik. Dieses Symposium soll als 34. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen im Oktober 1961 in Frankfurt am Main stattfinden. Das Hauptthema lautet: Die Lebensmitteltechnik als Beispiel einer stoffgebundenen Verfahrenstechnik. Es ist beabsichtigt, auch weitere Themen aus dem Gebiet der Lebensmitteltechnik zu behandeln. Nähere Auskunft erteilt die Dechema, Frankfurt am Main 7, Postfach.

Internationales Symposium über anorganische Polymere. Die Chemical Society, London, will diese Tagung vom 18. bis 21. Juli 1961 an der Universität Nottingham veranstalten. Nähere Auskunft durch: Secretary, International Symposium on Inorganic Polymers, Department of Chemistry, University of Nottingham, England.

Conférence Internationale des Arts Chimiques. Infolge neuer Übereinkommen mit den beruflichen Organisationen und im Gegensatz zu den vorherigen Vereinbarungen werden die Conférences Internationales des Arts Chimiques von 1962 sowie der VI^e Salon International de la Chimie, welche für den Juni vorgesehen waren, vom 25. April bis 4. Mai 1962 im Centre National des Industries et des Techniques (C. N. I. T.) in Paris stattfinden. Um zu gegebener Zeit die Programme dieser beiden Veranstaltungen zu erhalten, wird man gebeten, sich an das Generalsekretariat, 28, rue Saint-Dominique, Paris VII^e, zu wenden.

3. Konferenz «Atoms for Peace». In Genf soll in der ersten Augsthälfte 1963 eine von der UNO veranstaltete 3. Konferenz über die friedliche Verwertung der Atomenergie stattfinden.

DVM-Tag 1961. Am 16./17. März 1961 findet in Würzburg der DVM-Tag 1961 statt. Das Hauptthema lautet: Brucherscheinungen und deren Prüfung bei Werkstoffen. Programm und Auskünfte sind erhältlich beim Deutschen Verband für Materialprüfung, Marsbruchstraße 186, Dortmund-Aplerbeck (Deutschland).

Communications Mitteilungen Comunicazioni

Neue Mitglieder

Brunisholz Georges Professor Dr., Ecole de Chimie de l'Université, 3, place du Château, Lausanne
Häusermann Jacques Professor, dipl. Chemiker, Langgasse 96, Winterthur
Hoz Rudolf Dr., Hackbergstraße 30, Riehen
Liebl Karl, stud. chem., Pfauenhof 3, Liestal
Steiner Heinz, dipl. Chemiker, Bettenstraße 12, Neuallschwil BL

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 9 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export/Import

Die schweizerischen Exporte/Importe chemischer Produkte betragen im Monat November bzw. in den ersten elf Monaten 1960:

Warenbezeichnung	Kapitel	Export		Import	
		Beträge in 1000 Franken			
		November	Total Jan. - Nov.	November	Total Jan. - Nov.
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	3 000	30 791	9 153	101 744
Organische chemische Erzeugnisse	29	33 324	380 490	30 962	312 722
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	28 617	316 720	4 909	44 195
Düngemittel	31	402	2 296	1 069	33 190
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinten . .	32	39 096	390 140	7 047	65 067
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	4 889	47 647	2 936	23 733
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	3 766	35 749	2 258	19 370
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	524	6 354	1 203	8 542
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36*	35	881	197	1 592
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke . .	37**	11	129	225	2 000
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	10 500	103 411	4 653	45 833
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktivismassen und Kautschukwaren	39	9 765	100 434	18 692	173 497
Diverse Chemikalien diverser nicht aufgeführter Kapitel	div.	2 074	24 905	10 738	99 347
Total		136 003	1 439 947	94 042	930 832

Die gesamtschweizerischen Exporte/Importe betragen im Monat November bzw. in den Monaten Januar bis November 1960:

Warengruppen	Export		Import	
	Beträge in 1000 Franken			
	November	Total Januar - November	November	Total Januar - November
Maschinen und Apparate	169 849	1 615 310	79 809	814 294
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	42 064	408 234	37 026	322 290
Optische, medizinische Instrumente und Apparate . .	27 619	275 269	14 452	121 610
Diverse Fahrzeuge	6 793	61 639	86 261	789 220
Diverse Metalle	41 591	386 026	139 799	1 218 437
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	22 285	195 910	24 744	216 548
Uhren	140 275	1 127 587	2 563	26 629
Chemische Erzeugnisse	136 003	1 439 947	94 042	930 832
Textilien	85 312	905 205	91 751	869 080
Erzeugnisse übriger Industrien	94 939	896 294	302 027	3 415 665
Total	766 730	7 311 421	872 474	8 724 605

* Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10

** Nur Position 3708.01

Österreich

Beim Bundesministerium für Finanzen wurde ein Zollbeirat gebildet, dem 50 Mitglieder und 50 Ersatzmitglieder aus der gewerblichen Wirtschaft sowie der Land- und Forstwirtschaft angehören. Die konstituierende Sitzung wird Anfang 1961 erfolgen.

Spanien

Im spanischen Staatsanzeiger vom 9. Dezember 1960 wurde eine dritte Liberalisierungsliste veröffentlicht, die am 1. Januar 1961 in Kraft tritt. Von den 225 liberalisierten Zollpartien entfallen auf chemische Produkte 130 und auf Cellulose und Harze 5 Positionen.

Südafrikanische Union

Die Südafrikanische Union wird durch Maßnahmen, die voraussichtlich im Februar 1961 in Kraft treten, ihr bisheriges Geldsystem durch das Dezimalsystem ablösen. Damit ändern sich auch die Zölle, für die ausschließlich der Cent als Einheit gelten wird. Dagegen behält der neue Zolltarif die bisher üblichen britischen Maß- und Gewichtseinheiten bei.

Bundesrepublik Deutschland

Der zurzeit dem Parlament vorliegende Entwurf eines neuen Außenwirtschaftsgesetzes soll voraussichtlich Ende Januar/Anfang Februar 1961 verabschiedet werden.

Ägypten

Wie der Schatzminister der ägyptischen Exekutivregierung ankündigte, soll das bestehende Zollsystem auf der Grundlage neuer Gesichtspunkte revidiert werden. Die Vorschläge des Ministers dürften in nächster Zeit dem interministeriellen Wirtschaftsrat zur Genehmigung unterbreitet werden.

Republik Kongo

Gemäß Beschluß des Devisenausschusses ist inskünftig bei der Einfuhr von Waren bis zu einem Werte von 5000 kongolischen Franken je Sendung keine Einfuhrbewilligung mehr erforderlich. Bedingung ist, daß es sich um Waren der bisherigen Einfuhrlisten A, B und C handelt.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionsi

Handbuch der Frischwasser- und Abwasser-Biologie. Von H. LIEB-MANN. Band II, Lieferungen 5 und 6, Seiten 641–800 und 801–960. Verlag Oldenbourg, München 1960. Broschiert DM 20.– pro Lieferung. – Zunächst kommt noch das Kapitel «Biologie des Abwassers» zum Abschluß, in welchem über das letzte, bis heute aber nur wenig angewandte Stadium der Abwasserreinigung, nämlich die Verfahren zur Entfernung von Nitraten und Phosphaten sowie über die in den Abwässern vorkommenden pathogenen Keime und Zooparasiten wie auch über die Möglichkeiten ihrer Vernichtung berichtet wird. Das hierauf folgende Kapitel «Toxikologie des Abwassers», das gemeinsam mit H. A. STAMMER bearbeitet wurde, enthält eine Darstellung der an Wasserorganismen beobachteten Vergiftungserscheinungen, die durch Abwasserstoffe hervorgerufen werden. Es ist wohl das erste Mal, daß dieses Gebiet in so gründlicher und vollständiger Weise zusammengefaßt wurde. Es werden die Wirkungen aller in Abwässern vorkommenden Substanzen auf sämtliche Organismen des Wassers (Pflanzen, Tiere und Mikroorganismen) in den Kreis der Betrachtung gezogen. Das Kapitel wurde deshalb ziemlich umfangreich. Doch ist es zweifellos von großem Wert, eine Gesamtdarstellung der vielseitigen Materie zu haben. In einem allgemeinen Teil treten die Verfasser auf die hauptsächlichsten Fragestellungen ein und berichten über die grundlegenden Begriffe und die Untersuchungsmethodik. Im speziellen Teil sind die Wirkungen der einzelnen Substanzen beschrieben, wobei die Gruppierung der Stoffe nach teils chemischen, teils physikalischen und teils noch andern Gesichtspunkten vorgenommen wurde. Das angewendete Einteilungsprinzip kann den Chemiker nur teilweise befriedigen. Ferner möchte man wünschen, daß «Sauerstoffmangel» nicht im gleichen Abschnitt wie «anorganische Gifte» behandelt würde. Das zur Darstellung gebrachte Arbeitsgebiet, bei welchem die Fischgifte und ihre Wirkungen verständlicherweise den größten Raum einnehmen, wird sehr anschaulich und lebendig wiedergegeben.

F. Zehender

Physical Methods of Organic Chemistry, Band I, Teil 2. 3., neubearbeitete und erweiterte Ausgabe. Herausgegeben von A. WEISSBERGER, XII + 924 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1960. Gebunden \$ 24.50. – In kurzem Abstand nach Teil I der neuen Auflage ist nun der zweite Teil dieses Standardwerkes erschienen. Zwei weitere Teilbände stehen vor der Herausgabe. In zwölf Kapiteln behandeln siebzehn Autoren die folgenden Themen: Diffusionsmessungen, Arbeiten mit der Ultrazentrifuge, Refraktometrie, Untersuchungen über Kristallformen (Kristallographie), Kristallchemie, Mikroskopie (mit einem Sonderkapitel über spektroskopische Messungen im Mikroskop), Elektronenmikroskopie, Röntgenmikroskopie und -strukturanalyse, Elektronen- und Neutronenbeugung. Die meisten dieser Arbeitsmethoden werden dem durchschnittlichen Chemiker nicht aus praktischer Erfahrung geläufig sein; sie verlangen auch zum Teil enorm kostspielige apparative Voraussetzungen. Infolge-

dessen können Kapitel von durchschnittlich achtzig Seiten kaum eine Einführung in die experimentelle Technik geben. Man kann sich deshalb fragen, ob eine derartige Zusammenstellung tatsächlich einen Sinn hat. Dies scheint uns der Fall zu sein, da man bei wissenschaftlichen Arbeiten häufig in den Fall kommt, zu entscheiden, ob man für ein bestimmtes Problem eine dieser Methoden anwenden kann und soll. Deshalb scheinen uns in diesem Teilband diejenigen Kapitel besonders wertvoll, die Möglichkeiten und Grenzen der betreffenden Methode diskutieren, während die Besprechung von neueren, verfeinerten Zusätzen u. ä. für eine solche Übersicht kaum von Nutzen ist.

H. Zollinger

Kleines Chemisches Praktikum. Von E. DANE und F. WILLE. XII + 192 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1960. Broschiert DM 14.–. – ADOLF BUTENANDT (Nobelpreisträger für Chemie 1939) schreibt im Geleitwort zu dem vorliegenden *Kleinen Chemischen Praktikum*: «Das Festhalten an traditionellen Formen des Unterrichts, eine durch die stürmische wissenschaftliche Entwicklung der letzten Jahrzehnte überholte Verteilung von Schwerpunkten in der Ausbildung läßt den Studierenden oft zu wenig Zeit zur Beschäftigung mit den Grundlagen der exakten Naturwissenschaften und ihrer Anwendung auf funktionelles Denken.» Das trifft hauptsächlich zu für die Studierenden, die sich mit Chemie im Nebenfach beschäftigen. Das *Kleine Chemische Praktikum* stellt nun ein wohl gelungenes Werk dar, das anhand vierhundert ausführlich beschriebener Versuche der anorganischen und organischen Chemie, welchen gründliche und mit modernen Mitteln dargebotene Erläuterungen folgen, Interesse und Begeisterung für das Fach Chemie zu wecken vermag. Die ersten Kapitel bringen in knapper Darstellung Atombau, Periodisches System, Chemische Bindung und Stöchiometrie. Der anorganische Teil ist nach den Gruppen des Periodensystems geordnet. Den wesentlichen theoretischen Grundlagen (Massenwirkungsgesetz, Brönstedtsche Basen-Säure-Theorie, Redoxreaktionen, Kolloide, Hydrolyse) sind Sonderkapitel eingeräumt, die sehr geschickt anhand von praktischen Versuchen erklärt und auf modernster Grundlage diskutiert werden. Im organischen Teil sind zuerst die Reaktionen der wichtigsten Stoffgruppen behandelt. Anschließend folgen Abschnitte über Kunststoffe, Chromatographie und Analyse organischer Verbindungen. Man spürt aus jeder Seite, daß dieses Laboratoriumsbuch auf Grund jahrelanger Erfahrung und mit großer didaktischer Treffsicherheit geschrieben worden ist.

E. Rey

Rezeptbuch für Faserstoff-Laboratorien. Von P.-A. KOCH. VII + 239 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960. Gebunden DM 31.50. – Als charakteristisches Merkmal der Publikationen von P.-A. KOCH besticht auch dieses Buch durch seine Gründlichkeit und Zuverlässigkeit. Die Zusammenfassung vergleichbarer Daten in Übersichtstabellen, die Systematik der Nomenklatur und die gewählte Gruppierung nach Kennbuchstaben haben sich auch hier be-

währt. Zunächst sind die Faserstoffe eingeteilt und die wichtigsten Handelsprodukte aufgeführt, deren Nachweis ermöglicht wird. Die im Faserstofflabor gebräuchlichen Chemikalien und die Hilfsmittel (H) zur Probenvorbereitung werden nach ihrem Aufbau und ihrem Anwendungsbereich behandelt. In einem ausgedehnten Kapitel sind alle mikroskopischen Fasernachweise (M) zusammengetragen und außer Längsansicht und Querschnittsbild auch das Quellungsverhalten in Chlorzinkjod und Cuoxam verglichen. Dazu sind die dem Mikroskopiker geläufigen Chemikalien unter Hinweis auf die Originalpublikationen beschrieben. Die Erkennung einzelner Faserstoffe (E) durch ihr chemisches Verhalten im Reagensglas ist durch die aus den «Faserstofftabellen» bekannten Typreaktionen vorbildlich auseinandergelassen und dargestellt. Bei der Unterscheidung von Faserstoffen (U) wird zunächst die Gruppenklassierung durch chemische Vorprüfung behandelt und dann die Methode des englischen Textile Institute Manchester in erweiterter Form sowie der Anfärbetest mit verschiedenen bewährten Färbereagenzien angeführt. Die wichtigsten Faserindividuen und Substanzgruppen sind in separaten Kapiteln ausführlich besprochen, wobei sowohl die klassischen Naturfasern wie auch die eigentlichen Syntheseprodukte vorbildlich dargestellt sind, indem die vielen in der Literatur vorhandenen Einzelnachweise einer kritischen Auswahl unter Angabe der Originalarbeiten unterzogen wurden. Die quantitative Faseranalyse (A) oder die sogenannte Fasertrennung ist nach physikalischen und chemischen Verfahren für eine Vielzahl der wichtigsten Mischungen in klarer Rezeptform unter Angabe allfälliger Korrekturfaktoren behandelt. Ein besonders ausführliches Kapitel erforderte naturgemäß die Analyse der Begleitstoffe (B) der Textilfaser, wie Schmäle, Bast, Mattierung, Schlichte usw., in qualitativer und quantitativer Form. Der Nachweis von Farbstoffen auf der Faser ist gemäß den übersichtlichen und zuverlässigen Tabellen von DIERKES und BROCHER zusammengestellt, und die Beizen und Beschwerungsmittel werden nach bekannten Methoden bestimmt. Die Appreturanalyse wird nach SHINKLE (USA) sowie nach GILES und WATERS (GB) vorgenommen, deren Methoden im Textillabor einen anerkannten Platz einnehmen. Ein sehr aktuelles Gebiet bilden die Nachweise von Kunstharzappreturen und Mottenschutzmitteln. Den Schluß bilden die Verfahren zum Nachweis von Faserschädigungen (S) mittels mikroskopischer und viscosimetrischer Methoden, Anfärbereaktionen und Lösungsverhalten. Ein Überblick über die bearbeitete Buchliteratur und ein ausführliches Autoren- und Sachverzeichnis erleichtern den Gebrauch des Buches. Dieses Werk von P.-A. KOCH ist nicht nur in eigentlichen Faserstofflaboratorien unentbehrlich, sondern kann jedem noch so einfachen Betriebslabor der Textilindustrie sehr wertvolle Dienste leisten. Es ist mehr als eine wahllos zusammengestellte Rezeptammlung, sondern verrät durchwegs die kritische Sichtung durch den versierten Fachmann und Wissenschaftler.

J. Weibel

Flame Photometry. Von J. A. DEAN. VIII + 354 Seiten. McGraw-Hill, New York/Toronto/London 1960. Gebunden 89 s. – Die Flammenphotometrie ist eine relativ junge Analysenmethode. Die ersten Experimente reichen zwar in das 19. Jahrhundert zurück. Doch erst seit den eingehenden Untersuchungen des schwedischen Agrikulturchemikers LUNDEGARTH um 1930 hat das Verfahren Eingang in die quantitative Analyse gefunden. Serienmäßig hergestellte Präzisionsflammenphotometer sind erstmals nach dem Zweiten Weltkrieg produziert worden. Da es sich letzten Endes immer um die Identifizierung von Emissionsspektren von neutralen Atomen handelt, die durch thermische Zersetzung einer in die Flamme eingespritzten Salzlösung entstanden sind, läßt sich eine Reproduzierbarkeit und Empfindlichkeit erzielen, die kaum durch eine andere Methode erreicht wird. Die Flammenphotometrie ist daher auf verschiedenen Gebieten, vor allem in der klinischen Analyse, zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel des Mikroanalytikers geworden. Die vorliegende Monographie ist aus der Praxis hauptsächlich für den Praktiker geschrieben. Zunächst werden die theoretischen Grundlagen auf elementarem Niveau entwickelt. Ein längeres Kapitel ist dem apparativen Aspekt der Methode gewidmet. Den Hauptteil des Buches bildet eine ausführliche Systematik der bestimmbar Elemente. Besondere Aufmerksamkeit wird darin den klinischen Anwendungen, der Spurenelementanalyse in Pflanzen und Erdproben und schließlich der Glas- und Zementanalyse geschenkt. Eine reiche, 780 Publikationen zählende Bibliographie ermöglicht ein rasches Aufsuchen der Originalliteratur. – Das Buch dürfte ein außerordentlich nützliches Hilfsmittel für den praktischen Analytiker darstellen. Dennoch ist es kein unübersichtliches Handbuch, und die gedrängte Disposition macht es auch geeignet als erste leichte Einführung in das Spezialgebiet und kann daher allen Interessenten bestens empfohlen werden.

S. Fallab

Polarographisches Praktikum. Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, Band IV. Von J. HEYROVSKY. Zweite, neu bearbeitete Auflage. VIII + 116 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960. Gebunden DM 19.80. – Im ersten Teil vorliegender Schrift erläutert der Verfasser eingehend die experimentelle Technik der klassischen Polarographie mit Einschluß der polarometrischen (amperometrischen) Titration. Von vorneherein wird kaum ein Zweifel daran bestehen, daß hier wirklich alles Wesentliche ausgeführt wird. Mit Interesse nimmt man die Beurteilung der heute vielverwendeten Tintenschreiberpolarographen zur Kenntnis: «Photographisch hergestellte Polarogramme sind vollkommen ... Die mechanisch gezeichneten Kurven sind mit einer gewissen Verzögerung nach dem momentanen Strom belastet und können außerdem als ein objektives Dokument nicht dienen» (S. 41). – Der zweite Teil enthält eine Reihe von Arbeitsvorschriften für Übungsbeispiele. Dabei ist die Auswahl so getroffen, daß alle wichtigen Anwendungsmöglichkeiten vor Augen geführt werden. Die Wiedergabe einer großen Zahl vorzüglicher Polarogramme im Text instruiert genau über den zu erwartenden Verlauf der Versuche. Die Schrift stellt eine ausgezeichnete Einführung in die Praxis der Polarographie dar und will auch nicht mehr sein. Für theoretische Belange hat der Leser weitere Literatur beizuziehen. Auch geben die am Schluß angeführten Tabellen von Depolarisationspotentialen nur eine repräsentative Auswahl von Werten. – Die Aufmachung des Buches ist mustergültig.

K. Huber

Grundriß der Kolloidchemie. Zweite, erweiterte Auflage. Von E. MANEGOLD. XII + 175 Seiten. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden/Leipzig 1959. Broschiert DM 10.–. – Der vorliegende *Grundriß der Kolloidchemie* beschreibt das weite Gebiet kolloidkundlicher Betrachtungen in einer knappen, systematischen und anschaulichen Form. Die Neuauflage dürfte besonders für Angehörige technischer und naturwissenschaftlicher Berufe, die nicht Gelegenheit hatten, sich auf dem Gebiete der Kolloidchemie auszubilden, willkommen sein, um sich rasch, zuverlässig und umfassend zu orientieren. Ein kurzer geschichtlicher Abriss führt zu einem allgemeinen Kapitel über die Größe eines Objektes als Grundlage für kolloidchemische Erscheinungen. Dann folgen die beiden Kapitel über Einheiten und Systeme, wobei z. B. Aerosole, Sinterlinge, Fritten, Vulkanisate und Preßmassen heute von erheblichem technischem Interesse sind. Ein dritter Teil über Systemzusammenhänge, ein ausgiebiges Literaturverzeichnis und ein umfangreiches Register beschließen die Veröffentlichung. Wer sich gründlicher mit dem Gesamtgebiet auseinandersetzen will, kann zum zweibändigen Lehrbuch *Allgemeine und angewandte Kolloidkunde* (1700 Seiten und 810 Abbildungen) vom selben Verfasser greifen, das den vorliegenden «Grundriß» zur Grundlage hat.

E. Rey

Die Chemie der Kunststoffe. Von K. HAMANN. Sammlung Götschen, Band 1173. 143 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1960. Broschiert DM 3.60. – Die sehr beliebte Sammlung Götschen hat wiederum ihr über 300 Einzeldarstellungen umfassendes Repertoire um ein prächtiges Bändchen erweitert. Die vorliegende *Chemie der Kunststoffe* von Professor K. HAMANN (Technische Hochschule Stuttgart) stellt eine kurze, klare, und allgemeinverständliche Abhandlung dar, welche ausgezeichnet dazu geeignet ist, hauptsächlich Studenten, Chemiker, Naturwissenschaftler und Angehörige technischer Berufe in die heutigen Probleme der Synthese, der Konstitution und der Reaktionen makromolekularer Stoffe einzuführen. Dabei werden auch hochaktuelle Themen, wie z. B. die von NATTA entdeckte stereospezifische Polymerisation zu isotaktischen und syndiotaktischen Makromolekülen und die Vernetzung von Kunststoffen durch energiereiche Strahlung, gestreift. Eine knappe Literaturzusammenstellung (leider ohne Angabe der Jahreszahlen) und ein umfassendes Namen- und Sachverzeichnis beschließen das ansprechende Werkchen.

E. Rey

The Plasma Proteins. Von F. W. PUTNAM. Academic Press, New York/London 1960. Vol. 1: *Isolation, Characterization and Function.* XVI + 420 Seiten. Gebunden \$ 12.50. Vol. 2: *Biosynthesis, Metabolism, Alterations in Disease.* XVI + 518 Seiten. Gebunden \$ 14.50. – Innerhalb der sich stürmisch entwickelnden Proteinchemie gibt es wohl kaum eine andere Stoffgruppe, die so intensiv bearbeitet worden ist und auch bei den Medizinern ein so weites Interesse gefunden hätte wie gerade die Proteine des Blutplasmas. Eine eingehende Monographie über dieses so wichtige Gebiet wurde von den Proteinchemikern und besonders auch von Hämatologen und Klinikern sehnlichst erwartet. Das Erscheinen des zweibändigen, von PUTNAM unter Mitarbeit zahlreicher überwiegend amerikanischer Fachleute herausgegebenen Werkes entspricht somit einem wirklichen Bedürfnis. In

insgesamt neunzehn Kapiteln werden fast alle wichtigeren Aspekte der Chemie und der Biochemie der Plasmaproteine behandelt. Kapitel allgemeinen Charakters (präparative und analytische Methoden, allgemeine und vergleichende Biochemie) wechseln ab mit solchen, in denen bestimmte, chemisch oder funktionell zusammengehörende Gruppen von Plasmaproteinen behandelt werden. Der Herausgeber hat für intensive Kontaktnahme zwischen den einzelnen Autoren gesorgt und eine möglichst große Einheitlichkeit in der Darstellung angestrebt, was ihm am besten bei der Nomenklatur gelungen ist. Bei intensiver Benützung des Werkes wird man gelegentlich auf Lücken stoßen. So sucht man z. B. vergeblich nach einer Behandlung des Fibrinolyse-Fermentsystems, sowohl im Kapitel über die Plasmaproteine als auch in dem über das Gerinnungssystem. Daß die Kapitel über Forschungsgebiete, die in besonders stürmischem Vormarsch begriffen sind, wie Biosynthese und genetisch bedingte Abweichungen bei Plasmaproteinen, schon nicht mehr ganz befriedigend, liegt nicht an den Autoren, sondern an der Tatsache, daß in dem 1960 erschienenen Kollektivwerk die letzten mitverarbeiteten Publikationen solche aus dem Jahr 1958 sind. – Dies ändert nichts an der Tatsache, daß PUTNAMS zwei Bände ein hervorragendes und umfassendes Standardwerk über die Plasmaproteine darstellen, das seinesgleichen nicht hat und deshalb von niemandem, der sich als Chemiker, Biochemiker oder Kliniker mit dieser Stoffklasse zu befassen hat, gemißt werden kann.

H. Nitschmann

Histological Techniques for Electron Microscopy. Par D. C. PEASE. XII + 274 pages. Academic Press, New York/London 1960. Relié \$ 7.50. – *Histological Techniques for Electron Microscopy*, écrit par le Dr D. C. PEASE est un excellent précis exposant les techniques inhérentes à la microscopie électronique et plus particulièrement celles employées dans les préparations de tissus. L'auteur commence par des considérations très valables sur l'installation d'un laboratoire de microscopie électronique et montre quels sont les problèmes à résoudre pour assurer la bonne marche d'un tel laboratoire. Les chapitres suivants traitent du prélèvement des tissus, de la fixation et de ses diverses modalités, de l'inclusion et des différents produits d'enrobage. Puis la technique de la coupe proprement dite est minutieusement exposée ainsi que la manière de préparer des grilles-supports. L'entretien du microscope et les questions relatives à la photographie font également l'objet de pages détaillées. Le livre se termine sur un chapitre concernant d'autres possibilités de préparations de spécimens telles que la technique des répliques. Deux appendices donnent un bref aperçu sur la littérature en microscopie électronique et quelques adresses utiles. – Ce livre se lit facilement et avec plaisir, l'auteur aborde les problèmes avec sens critique et humour. Le Dr PEASE ne se contente pas d'expliquer les techniques mais montre dans des exposés concis les problèmes et difficultés soulevés et les divers aspects d'une question; il nous fait continuellement part de sa propre expérience. Ce précis bien présenté et heureusement illustré constitue une excellente introduction à la microscopie électronique et un complément précieux à une initiation pratique. Mais le chercheur déjà avancé dans ce domaine y trouvera aussi de nombreuses indications utiles. Il peut être recommandé sans réserve. L'ouvrage répond à un besoin qui se faisait sentir depuis longtemps.

B. Blondel et E. Kellenberger

Advances in Clinical Chemistry, Band 3. Herausgegeben von H. SOBOTKA und C. P. STEWART. XIV + 400 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden Fr. 55.40. – Band 3 der 1958 begonnenen «Advances»-Serie umfaßt sechs Beiträge. Wie üblich sind sie jeweils einem entweder in methodischer oder klinischer Hinsicht aktuellen Problem der klinischen Chemie im weitesten Sinne gewidmet. Im Gegensatz zu den beiden früher erschienenen ist im vorliegenden Band eigentlich nur ein Beitrag zu finden, der sich mit einer Frage aus dem «Alltag» der klinisch-chemischen Routine-Arbeit befaßt. Es ist dies die Übersicht von J. G. REINHOLD (Philadelphia) über «Flocculation Tests and Their Application to the Study of Liver Disease». Nach einem kurzen historischen Überblick über die Vielzahl empfohlener Methoden geht der Autor auf den Reaktionsmechanismus ein, welcher diesen Eiweiß-Labilitäts- bzw. Flockungsproben zugrunde liegt. Dabei wird zunächst auf das Wesen geladener Doppelschichten, auf die zwischen Metallen und Proteinen bestehenden Wechselwirkungen und das Verhalten lyophober Sole gegenüber Eiweiß eingegangen; anschließend werden die zwischen dem Serum-Eiweiß-Bild und dem Ausfall der Labilitätstests bestehenden Beziehungen untersucht. Bei der Auswahl der im Detail besprochenen Proben stützt sich der Autor auf die mit einer Serie von zehn verschiedenen Tests gemachten Erfahrungen. Es wurden ausgewählt: a) der Zinktrübungstest, b) der Cephalin-Cholesterin-Flockungstest

nach HANGER und c) die Thymolreaktion von MACLAGAN. Auf die große Zahl weiterer, in der Praxis häufig verwendeter Proben wird nur kurz hingewiesen. Die Beurteilung der Proben ist kritisch und eher zurückhaltend. Wenn hier behauptet wird, daß für eine Beurteilung (z. B. Leberfunktion) Labilitätsteste allein nicht schlüssig sind und daß diese andererseits selbst nach Einführung der Gel- oder Papier-elektrophorese ihre Daseinsberechtigung keineswegs eingebüßt haben, so wird der Großteil der klinischen Chemiker dem Autor recht geben. Derjenige, der sich mit der Ausführung der (oft tückischen) Labilitätstestsproben zu beschäftigen hat, wird neben der umfangreichen Bibliographie besonders die vielen praktischen Winke (korrekte Reagenzienherstellung, Ausschließung von Fehlerquellen!) sehr zu schätzen wissen. – Nicht minder aufschlußreich sind die übrigen fünf Kapitel, welche entweder wenig häufige Krankheitsbilder betreffen oder Methoden, welche vom klinisch-chemischen Laboratorium nur in Ausnahmefällen verlangt werden. Sie sind indessen um so mehr für diejenigen Ärzte und Chemiker von Interesse, die sich mit diesen Spezialgebieten befassen: Der Beitrag von I. M. ARIAS (Bronx) behandelt die biochemischen Aspekte des Kernikterus und stellt daher eine Ergänzung des im vorangehenden Band erschienenen Beitrages über den Stoffwechsel der Gallenpigmente dar. Im Beitrag von J. B. BROWN (Edinburgh), «The Determination and Significance of the Natural Estrogens», hat ein außerordentlich umfangreiches Untersuchungsgut eine gründliche Darstellung erfahren. Zwei weitere Kapitel behandeln Biochemie und Pathologie der Folsäuregruppe (von R. H. GIRWOOD, Edinburgh) bzw. des Vitamins B₁₂ (von R. GRÄSBECK, Helsinki). Schließlich werden in dem von H. A. SCHWARZ (Philadelphia) verfaßten Beitrag neue Anwendungsmöglichkeiten der Infrarotabsorptionsanalyse für die biochemische Analyse aufgezeigt. Mit der betont im Zeichen der Spezialisierung stehenden Themenauswahl haben die Herausgeber offenbar zum Ausdruck bringen wollen, daß sie in den *Advances in Clinical Chemistry* nicht so sehr die Fortschritte auf angestammten Gebieten vermitteln als der klinischen Chemie neue Arbeitsgebiete erschließen wollen.

H. Aebi

The Proton in Chemistry. Von R. P. BELL. VIII + 224 Seiten. Cornell University Press, Ithaca (New York) 1959. Gebunden \$ 4.75. – Seit nahezu zwei Jahrzehnten gilt BELLS *Acid-Base Catalysis* als unübertroffenes Standardwerk auf dem komplexen Gebiet der Säurekatalyse. Indessen haben sich seit dem Erscheinen dieses Buches unsere Kenntnisse über das Verhalten von Säuren und Basen durch Anwendung neuer Methoden und durch breitere Untersuchungen stark vermehrt, so daß eine Ergänzung dringend erforderlich wurde. Diese Ergänzung liefert BELL im vorliegenden neuen Buch, das auf einer der bekannten Vorlesungsreihen an der Cornell-Universität beruht. Es legt den Akzent nicht mehr auf die Behandlung der Katalyse – dafür wird man weiterhin *Acid-Base Catalysis* heranzuziehen haben –, sondern behandelt mehr die chemischen Grundlagen des Verhaltens von Säuren. Die ersten zwei Kapitel führen in die moderne physikalische Chemie der Säuren ein (Natur von Säuren und Basen; Definition und Messung) und begründen u. a., warum BELL sich der BRÖNSTEDSchen und nicht der LEWISSchen Säuredefinition bedient. Anschließend werden eine Reihe von aktuellen Problemen in geschlossenen Kapiteln behandelt: Lösungsmittelleffekte; thermodynamische Funktionen; konzentrierte Lösungen; Molekularstruktur und Säurestärke; Geschwindigkeit von Säure-Basen-Reaktionen; Säure-Basen-Katalyse; Geschwindigkeit, Gleichgewicht und Struktur; Isotopeneffekte. Leider hat BELL auf das höchst erwünschte Kapitel über Katalyse in konzentrierten Säuren verzichtet («in view of the confused state of the subject»). Das Buch, das den Leser von einfachen Anfängen in ausgezeichnet klarer Darstellung bis zu den aktuellen Problemen führt, wird jedem theoretisch interessierten Chemiker wertvoll werden.

H. Dahn

Chemische Unkrautbekämpfung. Von H. KURTH. IX + 229 Seiten. Verlag Gustav Fischer, Jena 1960. Gebunden DM 22.–. – Wenn man vernimmt, daß durch die Verunkrautung der deutschen Landwirtschaft Schäden in der Größenordnung von über 500 Millionen Mark entstehen, dann braucht es keiner weitem Begründung dafür, daß sich auch die Chemie für eine Reduktion dieser Einbußen interessiert. Daraus zu schließen, der Kampf gegen die Unkräuter werde und könne nur mit chemischen Mitteln geführt werden – davor warnt das vorliegende Werk –, hieße alte und wirkungsvolle pflanzenbauliche Maßnahmen wie Bodenbearbeitung, sinnvoller Fruchtwechsel, Saatgutreinigung, Saatgutwahl, Saatenpflege usw. übersehen. Nach wie vor soll die Anwendung chemischer Mittel ergänzend sein. Mochten auch vor den dreißiger Jahren schon chemische Mittel im Einsatz gegen das Unkraut gewesen sein, so fällt die Entdeckung und Entwicklung der meisten Herbizide (Unkrautbekämpfungsmittel) in die

beiden letzten Jahrzehnte. Nach kurzen biologischen und wirtschaftlichen Betrachtungen über die Unkräuter finden wir im vorliegenden Werk eine gute Übersicht über Art, Chemismus, Wirkung und Anwendungsweise der verschiedenen Mittel, ergänzt durch überaus wertvolle Angaben über das Wirkungsspektrum, günstige Anwendungstermine sowie die technischen Verfahren. Nach dem Inhalt und seiner Ausführlichkeit wendet sich das Werk in erster Linie an die Fachleute in Industrie, Forschung und Beratung; ein umfassendes Literaturverzeichnis erleichtert das Nachschlagen von Originalarbeiten.

L. Gisiger

III. Bericht über die physikalisch-chemische Untersuchung des Rheinwassers 1956–1958 der Internationalen Kommission zum Schutze des Rheins gegen Verunreinigung. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1960. Broschiert Fr. 18.-. – Die vorliegende Veröffentlichung stellt eine Fortsetzung der Berichte I und II aus den Jahren 1956 und 1957 dar, so daß nunmehr über die physikalisch-chemischen Untersuchungen des Rheinstromes die Ergebnisse über fünfeinhalb Jahre vorliegen. In der Berichtsperiode sind in vierzehntägigen Abständen wiederum in Stein am Rhein, Kembs, Seltz, Braubach, Emmerich-Lobith, Gorinchem, Vreeswijk und Kampen Proben erhoben worden. Diese Rheinwasserproben wurden auf Sauerstoff, Chlorid und Phenol analysiert. Ab 1957 wurden Radioaktivitätsmessungen und ab 1958 Härtebestimmungen ausgeführt. Aus dem Bericht geht hervor, daß in den unteren Abschnitten des Rheines eine starke Abnahme des Sauerstoffgehaltes auftritt. Sie ist auf eine erhebliche Zunahme an organischem Material zurückzuführen. Die Phenolwerte stimmen mit früheren Befunden überein. Hingegen sind die Chloridgehalte besonders im unteren Rheinabschnitt immer noch im Steigen begriffen, was zu Bedenken Anlaß geben muß. Die Radioaktivitätswerte fielen durchwegs niedrig aus. In dieser Beziehung besteht keine Gefahr im Rheinwasser. Die permanente Härte nimmt von den schweizerischen zu den niederländischen Meßorten deutlich zu. Dies hängt mit der Zufuhr von Erdalkalichloriden und Sulfaten zusammen. – Der wertvolle Bericht der Kommission vermittelt aufschlußreiche Daten der Hydrologie und ist von Interesse in hygienischer, hydrologischer, technischer und agrilkulturchemischer Beziehung. Er wird weiten Kreisen des Rheingebietes sehr dienlich sein.

O. Gübeli

Qualitative Analyse. Von H. HOFMANN und G. JANDER. Sammlung Götschen, Band 247/247a. 308 Seiten. Verlag de Gruyter & Co., Berlin 1960. Broschiert. – Dieser Band der bekannten Götschen-Sammlung stellt die anorganisch-qualitative Analyse in außerordentlich konzentrierter Form dar. Die Autoren beziehen sich auf den im Prinzip von R. FRESENIUS aufgestellten systematischen Trennungsgang, der besonders in den letzten Jahren von G. JANDER und seiner Schule verbessert und erweitert wurde. Den analytischen Nachweisreaktionen für die einzelnen Ionen ist jeweils eine knappe Zusammenfassung der Chemie der betreffenden Elemente bzw. Säuren vorangestellt. Für theoretische Grundlagen wird auf die in der gleichen Reihe erschienenen Bände *Anorganische Chemie*, *Allgemeine und physikalische Chemie* und *Maßanalyse* verwiesen. Es wird allgemein das Arbeiten im Halbmikromaßstab empfohlen, weshalb vielfach Tüpfelreaktionen und mikrochemische Nachweise berücksichtigt wurden. Der letzte Teil mit dem Titel «Der systematische Gang der qualitativen Analyse» enthält eine große Zahl sehr praktischer Tabellen, in denen auf die über 500 in den vorhergehenden Kapiteln fortlaufend nummerierten Einzelreaktionen verwiesen wird. Nicht zuletzt auch wegen seines bescheidenen Preises kann der Band für Studierende wie für Vorgerückte bestens empfohlen werden.

H. R. Oswald

Précis de chimie générale et de chimie minérale, Tome II. Von L. DOMANGE. 318 Seiten. Masson & Cie., Paris 1960. Gebunden 27 NF. – Während der erste Band dieses besonders für Studenten der untern Semester geschriebenen Werkes die Grundbegriffe und die Chemie der Nichtmetalle vermittelt, behandelt der vorliegende zweite Band die allgemeine und physikalische Chemie und die Chemie der Metalle. Auf einfache, leicht faßliche Art werden die Grundlagen der Thermodynamik, der Gleichgewichtslehre, der Kinetik, Katalyse und der Komplexchemie dargestellt. Vorgängig der Besprechung einzelner Metalle sind Abschnitte über allgemeine Metallurgie und charakteristische Metallverbindungen eingeschoben. Geordnet nach den Gruppen des periodischen Systems, werden dann die Metalle einzeln besprochen. Zugunsten der größeren Zusammenhänge wird auf die Aufzählung möglichst vieler Einzelheiten verzichtet. Besonderes Gewicht wird auf analytisch verwertbare Reaktionen und auf Redoxreaktionen gelegt. Das Buch ist übersichtlich und leicht verständlich geschrieben und eignet sich vor allem zur Repetition und Vertiefung der in den Grundvorlesungen für Chemiker, Nebenfachchemiker und Pharmazeuten erworbenen Kenntnisse.

H. R. Oswald

X-Ray Powder Photography in Inorganic Chemistry. Von R. W. M. D'EYE und E. WAIT. VIII + 222 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1960. Gebunden 45 s. – Die Autoren bezeichnen die Röntgen-Pulvermethode als eine der grundlegendsten Techniken der modernen anorganischen Chemie und stellen sich folgende Aufgabe: Das Buch soll vor allem dem in der Forschung tätigen Chemiker ohne kristallographische Erfahrung eine leicht faßliche Einführung in die Theorie und besonders in die Praxis der Pulvermethode bieten. In den ersten Kapiteln werden theoretische Grundlagen, Erzeugung von Röntgenstrahlen und die verschiedenen Kameratypen behandelt. Erfreulich ist die eingehende Besprechung der modernen, leistungsfähigen Fokussierungskameras mit Kristall-Monochromatoren. Dann folgt ein Abschnitt über Indizierungsmethoden, wobei dem Rahmen des Buches entsprechend die allgemeinen Methoden zur Indizierung der Diagramme niedrigsymmetrischer Kristallarten (z. B. Methoden von ITO, DE WOLFF) nur kurz gestreift werden können. Weiter werden behandelt die erreichbare Präzision in der Angabe von Gitterkonstanten und, nach kurzen theoretischen Betrachtungen, die Bestimmung ganzer Kristallstrukturen nur aus Pulverdaten. Den letzten Teil des Buches bilden verschiedene Anwendungsbeispiele der Pulvermethode aus der anorganischen Chemie. Die einzelnen Kapitel sind mit nützlichen, wenn auch bei weitem nicht vollständigen Literaturangaben versehen. Das Werk vermag den eingangs erwähnten Zweck durchaus zu erfüllen und kann auch Studenten in höheren Semestern empfohlen werden. Dagegen kann es Lesern, die mit der Pulvermethode bereits vertraut sind, nur wenig Neues bieten.

H. R. Oswald

Advanced Organic Chemistry. Von G. W. WHELANDS. 3. Auflage. XII + 871 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1960. Gebunden \$ 17.50. – Nach elf Jahren ist G. W. WHELANDS Buch *Advanced Organic Chemistry* nun in 3. Auflage erschienen. Sie ist um 72 Seiten umfangreicher als die letzte. Dieser Zuwachs ist vor allem dadurch bedingt, daß das Buch durch Ergänzungen der neueren theoretischen und methodischen Entwicklung in der organischen Chemie Rechnung trägt, dann aber auch dadurch, daß die Gliederung des Buches durch besseres Hervorheben der Überschriften etwas übersichtlicher geworden ist. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit trägt auch die Einführung von modernen Benzolformeln bei; konsequenterweise hätte nun aber die relativ schwerfällige Darstellung der alicyclischen Derivate ebenfalls vereinfacht werden können. Verschiedene weniger wichtige Dinge sind in der vorliegenden Ausgabe weggelassen. – Der Aufbau des Buches ist im wesentlichen unverändert geblieben; einzig die Kapitel über Strukturisomerie und Resonanz erscheinen jetzt früher. Neu aufgenommen sind Abschnitte über Kernresonanz, MO-Theorie, Einschuß- und Sandwich-Verbindungen, π -Komplexe, Konformationsanalyse, Valenztautomerie und die *o*/*p*-Beziehung von HAMMETT; auch werden nun die stereochemischen Aspekte der verschiedenen nucleophilen Substitutionstypen sowie von Veresterung und Verseifung besprochen. Kurz erwähnt sind ferner Begriffe wie Elektronenresonanzspektroskopie, optische Rotationsdispersion, Säurefunktion h_0 und die Unterschiede zwischen allgemeiner Säure- und Basenkatalyse und spezifischer H^+ - oder OH^- -Ionen-Katalyse. Alle diese Zusätze sind aber eher Hinweise als auch nur halbwegs erschöpfende Behandlungen. Doch das ist auch gar nicht die Absicht dieses Buches; vielmehr soll es, wie der Autor selbst im Vorwort bemerkt, nur die Gesichtspunkte behandeln, welche in andern Lehrbüchern vernachlässigt werden. Und in dieser Beziehung enthält die Neuauflage gegenüber der früheren eigentlich nicht viel Neues. Der Wert des Buches ist durch Berücksichtigung und Verarbeitung der neueren Literatur sicher gestiegen; für seine Qualität spricht die Tatsache, daß eine dritte Auflage überhaupt notwendig wurde.

O. Stamm

Lehrbuch der organischen Chemie. Von C. R. NOLLER. Übersetzt von H. MAYER-KAUFF und P. STEPHAN. VIII + 1018 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960. Gebunden DM 36.-. – Man sollte meinen, daß die ansehnliche Zahl guter deutscher Lehrbücher das Erscheinen einer deutschsprachigen Übersetzung eines weiteren amerikanischen Lehrbuches der organischen Chemie überflüssig macht. Das ist aber keineswegs der Fall, wie man schon beim Durchblättern des vorliegenden Werkes feststellen wird. In einer Folge von 42 flüssig geschriebenen Kapiteln wird ein großes Tatsachenmaterial anhand vieler übersichtlich gestalteter Formulierungen gebracht. Der Stoffgliederung liegen offenbar mehr didaktische, als stofflich-systematische Gesichtspunkte zugrunde. Es kam dem Verfasser sehr wesentlich darauf an, die heutigen Vorstellungen über die Mechanismen organischer Reaktionen dem Leser in leichtverständlicher Weise nahezubringen. Wenn auch die Formulierung solcher

Reaktionsmechanismen dem Lernenden anfangs beschwerlich erscheinen mögen, so ergibt sich doch durch die ständige Wiederholung einiger weniger Fundamentalreaktionen in immer neuen Varianten ein klares einprägsames Bild der zentralen Bedeutung solcher Reaktionen und ihrer universellen Zusammenhänge. Wir denken dabei u. a. an die zahlreichen säure-base-katalysierten Reaktionen im weitesten Sinne, wie sie das ganze Buch durchziehen. Demgemäß findet auch in einem beinahe drei Seiten Kleindruck umfassenden Abschnitt (S. 245) «Die allgemeine Theorie der Säuren und Basen» (LOWRY, BRÖNSTED, LEWIS) eine übersichtliche Behandlung. So wird auch eingehend die Ursache der Acidität bzw. Basizität organischer Ionen und Moleküle diskutiert, und der Fortgeschrittene wird daraus die Einsicht gewinnen, warum C-C-Kondensationen einmal schon mit wässriger Lauge, das andere Mal aber erst mit Natriumamid möglich sind. – Verdienstvoll sind die Bemühungen des Verfassers, auch die allgemeinen physikalischen Eigenschaften in Beziehung zur Struktur eingehend dargestellt zu haben. – Besonders hervorgehoben zu werden verdient auch das Kapitel über «Schwingungs- und Elektronensprung-Absorptionsspektren, Kern- und Elektronenspin-Resonanz (14 Seiten), das dem Kapitel «Farbe, Farbstoffe und Färben» vorangestellt ist. Die vorliegende deutsche Ausgabe ist eine wortgetreue Übersetzung der zweiten amerikanischen Auflage des in angelsächsischen Ländern so erfolgreichen Buches. Druck und Formelbilder haben die bekannte hervorragende Qualität der «Springer»-Bücher. – Wer alle Kapitel so durcharbeitet, daß er die am Schluß angeführten Wiederholungsfragen und Aufgaben zu lösen imstande ist, verfügt sicherlich über ein ausgezeichnetes organisch-chemisches Allgemeinwissen und wird einen vertieften Einblick in das Reaktionsgeschehen erlangt haben.

H. Schaltegger

Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, I. Band. 2., umgearbeitete Auflage. Von G. BRAUER. XVI + 884 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1960. Gebunden DM 124.–. – Dieses 1954 in seiner ersten Auflage erschienene Werk hat sich rasch eine große Anzahl von Freunden erworben, denn es vermochte eine offensichtliche Lücke im Schrifttum auszufüllen. So wurde in verhältnismäßig kurzer Zeit eine Neuauflage nötig, die nach langwierigen Vorarbeiten in umgearbeiteter Form vorliegt. Die Gesamtanlage als Sammelwerk mit Beiträgen zahlreicher spezialisierter Mitarbeiter ist beibehalten worden, doch wurde die Stoffauswahl abgeändert und vor allem wesentlich erweitert. Es wurden auch neue Vorschriften zur Darstellung vieler bereits in der ersten Auflage enthaltener Verbindungen aufgenommen, und für einige Kapitel konnten neue Mitarbeiter gewonnen werden, so daß in den Einzelheiten fast ein neues Werk entstanden ist. Diese Tatsachen brachten es mit sich, daß das früher einbändige Werk nun auf zwei Bände verteilt werden mußte. Der vorliegende erste Band enthält die Teile «Präparative Methoden» und «Elemente und Verbindungen» aus den Hauptgruppen des Periodischen Systems, während der zweite Band die Elemente und Verbindungen der Nebengruppen und den Schlußteil «Spezielle Stoffgruppen» umfassen wird. Das Werk dürfte die Mehrzahl der wissenschaftlich interessanten und didaktisch wichtigen Verbindungen enthalten, wobei die bereits in der ersten Auflage gestellte Forderung, nur überprüfte, reproduzierbare Vorschriften zu bringen, durch erneute Überarbeitung in den Laboratorien der Autoren sehr weitgehend erfüllt worden ist. Beim sorgfältigen Vergleich der beiden Auflagen trifft man denn auch kaum einen Abschnitt, der nicht erneuert oder ergänzt wäre. Besonders stark erweitert wurden die Kapitel über die Chemie des Fluors, des Schwefels, des Siliciums und Germaniums und des Bors. Die einzelnen Vorschriften sind reichlich mit Literaturangaben versehen, die ebenfalls bis in die neueste Zeit hinein ergänzt worden sind. Das Werk erfüllt auch in bezug auf textliche Darstellung und drucktechnische Gestaltung, besonders der zahlreichen Figuren, sehr hohe Ansprüche.

H. R. Oswald

International Review of Neurobiology, Vol. 2. Von C. C. PFEIFFER und J. H. SMITHIES. XII + 410 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden \$ 11.–. – Auch der zweite Band dieser neuen Jahrbuch-Reihe zeichnet sich durch die Vielseitigkeit der Aspekte aus, die darin zur Sprache kommen: Regeneration of the Optic Nerve in Amphibia (R. M. GAZE, S. 1), Experimentally Induced Changes in the Free Selection of Ethanol (J. MARDONES, S. 42), The Mechanism of Action of the Hemicholiniums (F. W. SCHUELER, S. 77), The Role of Phosphatidic Acid and Phosphoinositide in Transmembrane Transport Elicited by Acetylcholine and Other Humoral Agents (L. E. HOKIN und M. R. HOKIN, S. 100), Brain Neurohormones and Cortical Epinephrine Pressor Responses as Affected by Schizophrenic Serum (E. J. WALASZEK, S. 138), The Role of Serotonin in Neurobiology (E. COSTA, S. 175), Drugs and the Conditioned Avoidance Response

(A. HERZ, S. 229), Metabolic and Neurophysiological Roles of γ -Aminobutyric Acid (E. ROBERTS und E. EIDELBERG, S. 280), Objective Psychological Tests and the Assessment of Drug Effects (H. J. EYSENCK, S. 333). Für den Biologen und Biochemiker besonders bedeutungsvoll ist die von HOKIN und HOKIN entwickelte Phospholipid-Hypothese des Natrium-Transportes, die zum ersten Mal, seit die Beziehungen zwischen Metabolismus und Transport diskutiert werden, eine sinnvolle Verknüpfung genau definierter Substrate und Enzyme mit dem Transportphänomen bringt, ohne dabei hypothetische Träger-Moleküle unklarer Natur postulieren zu müssen. Ganz neuartige Gesichtspunkte für das Verständnis der Neurochemie bringen auch die Darstellungen von COSTA über das Serotonin und von ROBERTS und EIDELBERG über die γ -Aminobuttersäure. Der Band gehört in die Hand jedes Biologen, Biochemikers, Pharmakologen und Arztes, der sich für die Physiologie und Pathologie des Nervensystemes interessiert. Die Ausstattung ist gut. Zahlreiche Illustrationen erleichtern das Lesen.

R. Richterich

Crystal Structures, Supplement V. Von R. W. G. WYCKOFF. Interscience Publishers, New York/London 1960. Ungeheftet \$ 26.50. – Mit dem Erscheinen von Supplement V hat dieses einzigartige Werk seinen Abschluß gefunden. Es umfaßt nun 4177 Blätter, in fünf Spezialbänden (Ringheften) vereinigt, von kritischen Beschreibungen der bis anhin bekannten Kristallstrukturen, durch Übersichtstabellen und sehr gute Figurentafeln sowie eingehenden Literaturangaben ergänzt. Höchst erfreulich ist, daß jetzt alle nötigen Register sowohl für die anorganischen (inklusive Mineralien) wie für die organischen Verbindungen erschienen sind, so daß die Daten für jede untersuchte Substanz leicht gefunden werden können. Supplement V enthält außer den Registern zusätzliche Daten für Kapitel 2 bis 15 und neue Figuren für Kapitel 9 bis 13. Die Gesamtkonzeption des Werkes ist die folgende: Band I, Kapitel 1. Vorwort und Einleitung, 2. Elemente, 3. Verbindungen RX , 4. Verbindungen RX_2 ; Band II, 5. Komplexe binäre Verbindungen $R_n (MX_3)_p$, 8. $R_n (MX_4)_p$; Band III, 9. $R_x (MX_m)_y$, 10. Hydrate und Ammoniakate, 11. Verschiedene anorganische Verbindungen, 12. Silikate, Anorganisches Formelregister, Register der Mineralnamen; Band IV, 13. Aliphatische Verbindungen, Band V, 14. Benzol-Derivate, 15. Alizyklische und heterozyklische Verbindungen und Kohlenwasserstoffe, Register der organischen Verbindungen. – Es ist erstaunlich, daß es einem einzelnen Forscher noch möglich gewesen ist, einen solch ungeheuren Stoff kritisch zu verarbeiten, und wir müssen dem Verfasser für sein Werk dankbar sein, auch wenn nicht jedermann mit allen Einzelheiten einverstanden sein sollte.

W. Nowacki

Lehrgang für das anorganisch-chemische Praktikum. Von G. SCHWARZENBACH. 197 Seiten. Juris-Verlag, Zürich 1959. Broschiert Fr. 25.–. – Der Verfasser des bekannten Lehrbuches geht auch bei der Gestaltung des chemischen Praktikums neue Wege. Die konsequent deduktive Darstellung hat zur Folge, daß der Stoff vorwiegend nach theoretischen Gesichtspunkten geordnet wird. Damit wird die herkömmliche Reihenfolge, qualitative Analyse – quantitative Analyse – anorganische Präparate, die nach dem experimentellen Schwierigkeitsgrad ausgerichtet ist, weitgehend umgestellt. – Man kann das Buch grob in drei Abschnitte unterteilen. Im ersten Teil wird der Studierende mit der Mannigfaltigkeit der chemischen Stoffe bekanntgemacht. Die Herstellung von etwa vierzig einfachen Präparaten vermittelt zugleich eine gute Kenntnis der Laboratoriumstechnik. Der zweite Teil behandelt systematisch die chemischen Reaktionen in wässriger Lösung. Protonenübertragung, Komplexbildung, Niederschlagsbildung und Elektronenübertragung werden in dieser Reihenfolge eingeführt. Die einzelnen Reaktionstypen werden zunächst im Reagensglasversuch studiert. Unmittelbar anschließend folgt die volumetrische Anwendung. Nachdem der angehende Chemiker derart mit den Grundlagen der Chemie in wässrigen Systemen vertraut geworden ist, lernt er im dritten Teil die spezifischen Eigenschaften der wichtigsten Kationen und Anionen kennen. Er ist nun in der Lage, anhand einer knappen Anleitung qualitative Analysen auszuführen und den physikalisch-chemischen Hintergrund der ausgeführten Trennungs- und Nachweisoperationen zu erfassen. – Der SCHWARZENBACHSche «Lehrgang» ist in seiner Geschlossenheit und in seinem logischen Aufbau schlechthin einzigartig. Die präzise Deutung des chemischen Geschehens in jedem einzelnen der ausgeführten Versuche führt den Studierenden rasch und mühelos zu den Vorstellungen der modernen anorganischen Chemie. Andererseits erwachsen aus den Bemühungen des Verfassers, dem Studenten von Anfang an jede Schwierigkeit aus dem Weg zu räumen, gewisse Nachteile. Der Anreiz zum selbständigen Deuten der Beobachtungen fällt weg und damit ein wesentliches Element der chemischen Schu-

lung. – Trotzdem besteht kein Zweifel, daß das bemerkenswerte Buch in einem weiten Kreis anregend und befruchtend wirken wird.
P. Schindler

Instability Constants of Complex Compounds. Von K. B. YATSIMIRSKII und V. P. VASIL'EV. Aus dem Russischen ins Englische übersetzt von D. A. PATERSON. 218 Seiten. Pergamon Press, London 1960. – Das vorliegende Büchlein ist vergleichbar mit dem von der Chemical Society veröffentlichten Tabellenwerk *Stability Constants*¹. Wie aus dem Titel hervorgeht, werden in den russischen Tabellen die reziproken Werte der Stabilitätskonstanten aufgeführt, also die Dissoziationskonstanten der Komplexe. Das entspricht der früher üblichen Praxis, nach der man von den Molekeln ausging und die freien Ionen als deren Spaltprodukte auffaßte. Heute scheint es den meisten Chemikern, die sich mit solchen komplizierten Ionengleichgewichten beschäftigen, zweckmäßiger, die vielen Komplexe als Assoziationsprodukte weniger einfacher Ionen zu betrachten als umgekehrt die wenigen Ionen als Dissoziationsprodukte vieler Komplexe. Ob man Stabilitäts- oder Dissoziationskonstanten angeben will, ist aber eine Ermessensfrage. – Das Büchlein ist im Offsetdruck verfertigt und somit das photographische Abbild eines Schreibmaschinenmanuskriptes. Eine seiner Seiten enthält deshalb nur einen Bruchteil an Information einer Druckseite der im Großformat erschienenen *Stability Constants*. Zudem umfassen die eigentlichen Tabellen im «Yatsimirskii-Vasil'ev» lediglich 130 Seiten des ganzen Buches und dürften kaum mehr als einen Viertel der Daten in den insgesamt 230 Seiten umfassenden *Stability Constants* enthalten. Die Angaben aus der russischen Literatur sind allerdings etwas vollständiger, dafür ist das westliche Schrifttum viel weniger vollständig berücksichtigt als im «Bjerrum-Schwarzenbach-Sillén». Von jedem Komplex ist mit k die Konstante für die Wegdissoziation eines einzigen Liganden und mit K die Konstante für die vollständige Dissoziation angegeben. Die Temperatur und ionale Stärke (dabei fehlt die Angabe des Elektrolyten, mit dem diese erzeugt wurde), für welche die Zahlen gelten, sind registriert und die Meßmethode erwähnt. Leider fehlen durchwegs Angaben über die Protonkomplexe der verschiedenen Liganden, also die pK -Werte der jeweiligen Ligandsäure, ohne welche viele der Daten über die Instabilität der Metallkomplexe nicht verwendet werden können, da diese ja oft eine Funktion des pH -Wertes ist. Die ersten 83 Seiten sind der Besprechung der Methoden gewidmet, mit der die Gleichgewichte bei Metallkomplexen aufgeklärt werden können. Insbesondere dieser erste Teil kann zur Lektüre bestens empfohlen werden.
G. Schwarzenbach

Semiconductor Abstracts, Vol. V, Ausgabe 1957. Zusammengestellt durch das Battelle Memorial Institute von C. S. PEET. 450 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1960. Gebunden \$ 12.00. – Die im Jahre 1953 begonnene Reihe der *Semiconductor Abstracts* wurde um einen fünften Band bereichert. Unterstützt durch die Electrochemical Society, haben 17 wissenschaftliche Mitarbeiter des Battelle Memorial Institutes über 1700 Auszüge von Veröffentlichungen aus den Jahren 1956 und 1957 zusammengestellt, wobei sämtliche verfügbaren internationalen Fachzeitschriften und Tagungsberichte berücksichtigt wurden. – Mit der Erfindung des Transistors und mit der stürmischen Weiterentwicklung von photoelektrischen Elementen sowie von Gleichrichtern hat die Zahl der wissenschaftlichen Publikationen auf dem Gebiet der Halbleiterphysik und Technologie in beträchtlichem Maße zugenommen. Für den in dieser Branche tätigen Fachmann ist es beinahe unmöglich geworden, sämtliche ihn interessierende Artikel zusammenzusuchen. Das vorliegende Buch möchte – so weit das möglich ist – diesem Mißstande abhelfen. Die Einteilung des Buchinhaltes erfolgt nach der chemischen Zusammensetzung der Halbleiter und Phosphore. Im ersten Abschnitt werden die elementaren Halbleiter, wie Bor, Diamant, Germanium, Silicium, Zinn usw., behandelt, dann folgen die Verbindungen, wie Oxyde, Sulfide, intermetallische und organische Verbindungen, Phosphide. Ein spezieller Abschnitt ist den Veröffentlichungen mit ausgesprochen theoretischem Charakter gewidmet. Im vierten Teil werden die Anwendungen der Halbleiter, wie Dioden, Transistoren, Oxydkathoden, Photozellen usw., behandelt. Am Schluß des Buches befindet sich ein ausführliches Autoren- und Sachregister. Die *Semiconductor Abstracts* berücksichtigen einen großen Teil technologisch orientierter Publikationen, weshalb dieses Buch nicht nur in den Hochschulbibliotheken, sondern auch in Industrie- und Entwicklungsbetrieben wertvolle Dienste leistet.
A. Müller

¹ J. BJERRUM, G. SCHWARZENBACH und L. G. SILLÉN, *Stability Constants*, Part I: *Organic Ligands* (1957), Part II: *Inorganic Ligands* (1958).

Gifte und radioaktive Substanzen im Abwasser. Band 7 der Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie. Herausgegeben von H. LIEBMANN. 231 Seiten. Verlag R. Oldenbourg, München 1960. Gebunden DM 48.–. – Sind in einem Abwasser Gifte oder radioaktive Substanzen in größerer Menge enthalten, so genügen die mechanisch-biologischen Reinigungsverfahren nicht oder es können sogar Störungen im Ablauf der biologischen Prozesse auftreten. Darum müssen in solchen Fällen besondere Verfahren zur Behandlung und Beseitigung der Abwässer angewendet werden. Die Beschreibung dieser Arbeitsmethoden, wie sie H. LIEBMANN und seine Mitarbeiter vornahmen, entspricht einem allgemeinen Bedürfnis. Das vom Verlag Oldenbourg schön ausgestattete Buch dürfte deshalb weitherum Beachtung finden. – Im *ersten Teil* des Buches sind Aufsätze über die Wirkung der Gifte sowie über die verfahrenstechnischen Fragen, welche bei der Behandlung giftiger Abwässer beachtet werden müssen. Der *zweite Teil* enthält zunächst eine Einführung in das Gebiet der radioaktiven Stoffe sowie in die Reaktortechnik. Hierauf folgt die eingehende Besprechung der verschiedenen Verfahren zur Behandlung radioaktiver Abwässer. Abschließend faßt der Herausgeber die Folgerungen für die Praxis der Beseitigung von Giftstoffen und radioaktiven Substanzen aus städtischen und industriellen Abwässern zusammen.
F. Zehender

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Organic Syntheses*, Vol. 40. Von M. S. NEWMAN. VIII + 114 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1960. Gebunden \$ 4.00.
- Die Flammenspektalanalyse.* Von W. SCHUHKNECHT. Die chemische Analyse, Band 48. VIII + 258 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1961. Gebunden DM 69.–.
- Physical Methods of Organic Chemistry.* Part IV, Vol. I of Techniques of Organic Chemistry. 3., neubearbeitete und erweiterte Auflage. Herausgegeben von A. WEISSBERGER. XII + 971 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1960. Gebunden \$ 26.00.
- Fatty Acids*, Part I: *Their Chemistry, Properties, Production and Uses.* Von K. S. MARKLEY. 2., ergänzte und erweiterte Auflage. X + 714 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1960. Gebunden \$ 22.50.
- Qualitative Organic Analysis.* Von B. HAYNES. 240 Seiten. Cleaver-Hume Press, London 1960. Gebunden 17s. 6d.
- Gas Chromatography 1960.* Proceedings of the Third Symposium held at The Assembly Rooms, Edinburgh, 8–10 June 1960. Edited by R. P. W. SCOTT. XVIII + 466 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1960. Gebunden 95s.
- NMR & EPR Spectroscopy.* Papers presented at Varian's Third Annual Workshop on Nuclear Magnetic Resonance and Electron Paramagnetic Resonance, Palo Alto, California. VIII + 288 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1960. Gebunden 80s.
- Inorganic Syntheses*, Vol. VI. Von E. G. ROCHOW. Inorganic Syntheses Series. XII + 272 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1960. Gebunden 60s.
- Introduction to Ceramics.* Von W. D. KINGERY. XVIII + 781 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1960. Gebunden \$ 15.00.
- Statistische Methoden für Naturwissenschaftler, Mediziner und Ingenieure.* Mathematische Reihe, Band 3. Von A. LINDER. 3., umgearbeitete und stark erweiterte Auflage. 484 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1960. Gebunden Fr. 54.–.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Orafix TR*, ein Originalprodukt der CIBA, ist – ähnlich dem bekannten *Orafix PR* –, ein Fixier- und Bindemittel für Flock-, Mattätzweiß-, Mattweiß- und Metallpulverdruck, das sich indessen durch eine hervorragende Trockenreinigungsechtheit der Effekte auszeichnet. Die mit *Orafix TR* hergestellten Drucke weisen überdies eine gute Kochwasch- und Reibecktheit auf. Die Verwendung von *Orafix TR* empfiehlt sich überall dort, wo hohe Ansprüche an Trockenreinigungsechtheit gestellt werden.

® Registrierte Marke

Chemie der psychotropen Pharmaka*

Von E. JUCKER

Pharmazeutisch-chemische Laboratorien, SANDOZ AG, Basel

1. Einleitung

Die Lebensweise des modernen Menschen bringt oft Umstände mit sich, unter denen das psychische Gleichgewicht in irgendeiner Form Schaden nimmt. So zeigen verschiedene Statistiken eine erschreckende Verbreitung von Geisteskrankheiten, und der Konsum von beruhigenden und entspannenden Medikamenten milderer Wirkungstypus' deutet darauf hin, daß eine große Zahl von Menschen ihre Lebensprobleme mit Hilfe dieser Mittel zu lösen versucht. Die Bedeutung des ganzen Problems läßt sich u. a. auch daran ermessen, daß z. B. in den USA allein im Jahre 1958 etwa $\frac{3}{4}$ Millionen Geisteskranker hospitalisiert waren, was etwa der Hälfte aller Spitalpatienten des Landes entsprach; die sicher noch viel größere Zahl ambulant behandelte Patienten ist darin nicht enthalten und dürfte nur sehr schwer erfaßbar sein.

So ist es zu verstehen, daß die moderne Arzneimittelforschung der therapeutischen Behandlung geistiger Störungen große Aufmerksamkeit schenkt; gerade in den letzten Jahren ist auf diesem Gebiet eine besonders große Aktivität zu verzeichnen, was zur Schaffung von zahlreichen neuartigen Arzneimitteln geführt hat. Die Folge davon blieb nicht aus: Vielen internierten Geisteskranken wurde Linderung gebracht, ein Teil der Patienten konnten aus den Kliniken in die ambulante Behandlung entlassen und andere ins normale Erwerbsleben zurückgeführt werden. Die therapeutische Behandlung geistiger Störungen macht weiterhin rasche Fortschritte; die Schaffung neuer, noch wirksamerer und besser verträglicher Medikamente geht weiter, und es soll im Rahmen dieses Referates versucht werden, die praktisch verwendeten Präparate nach chemischen Gesichtspunkten zu sichten. Schon einleitend sei festgehalten, daß Medikamente zur Behandlung abnormer psychischer Zustände als psychotrope Pharmaka bezeichnet werden; sie finden Anwendung bei Psychosen mit motorischer Übererregbarkeit und Psychosen mit depressiver melancholischer Affektlage. Sie dämpfen Angst, Unruhe- und Erregungszustände oder heben die Stimmung und wirken antidepressiv und antriebsfördernd.

Vor der Besprechung der einzelnen Substanzgruppen mit psychotroper Wirkung sollen noch einige Bemerkungen über die Nomenklatur angebracht werden.

In dem Maße, wie die ersten klinischen Präparate (Chlorpromazin und Reserpin) an Bedeutung und Verbreitung gewannen, dehnten sich auch chemische und pharmakologische sowie klinische Untersuchungen aus, in deren Verlauf eine große Anzahl neuer Bezeichnungen mit Hinweis auf bestimmte physiologische Eigenschaften der neuen Präparate geprägt wurden. Obwohl 1957 am 2. Internationalen Psychiaterkongreß in Zürich¹ die Nomenklatur psychotroper Pharmaka Gegenstand eingehender Diskussionen bildete, stehen wir heute einer sich überschneidenden Vielzahl von Namen für einzelne Gruppen der psychotropen Pharmaka gegenüber. Die folgende Übersicht faßt die wichtigeren dieser Bezeichnungen zusammen und deutet auch an, auf welche chemischen Substanzgruppen sie sich beziehen. Erschwerend wirkt sich dabei auch noch der Umstand aus, daß einzelne Substanzgruppen in verschiedene Indikationsgebiete hineinragen; währenddem sie chemisch einheitliche Gruppen bilden, zersplittern sie sich, was die Indikationen anbelangt, in verschiedene Gruppen.

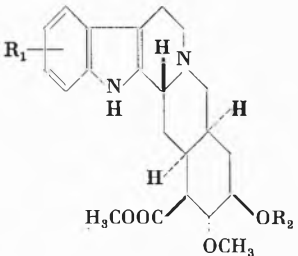
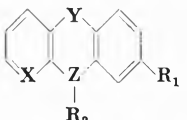
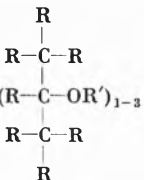
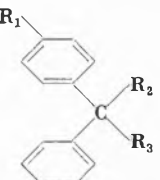
Aus dieser Übersicht geht hervor, daß Reserpin und analog gebaute Verbindungen, Phenothiazine und zum Teil auch Thioxanthenderivate die Gruppe der Neuroleptika bilden. Sie entfalten eine antipsychotische Wirkung und werden zur psychischen Dämpfung bei übererregten Patienten verwendet.

Einzelne Thioxanthene, Dibenzozepine und neuerdings auch Dibenzocycloheptadiene und Dibenzocycloheptatriene bilden die Gruppe der Thymoleptika/Antidepressiva und finden Anwendung bei depressiver Verstimmung. Obwohl chemisch ganz verschieden, werden diverse Hydrazinderivate und einige Aminderivate mit monoaminoxidasehemmender Wirkung ebenfalls zur Behandlung von Depressionen verwendet. Sie gehören ihrer Wirkung nach ebenfalls in die große Klasse der stimmungshhebenden Pharmaka.

* Nach einem Vortrag, gehalten am 26. September 1960, anlässlich des Fortbildungskurses für Apotheker an der Universität Basel. – Herrn Dr. M. TAESCHLER sei auch an dieser Stelle für die pharmakologisch-klinischen Unterlagen und anregende Diskussionen, Herrn Dr. M. FROSSARD für seine tatkräftige Unterstützung bei der Ausarbeitung des Manuskriptes bestens gedankt.

¹ *Arzneimittel-Forsch.* 9 (1959) 143.

Zusammenhänge zwischen chemischen Gruppen und Wirkstoffklassen

Chemische Gruppen	Wirkstoffklassen
<p>Reserpin und Analoga</p>  <p>$R_1 = \text{H, OCH}_3, \text{Cl, usw.}$ $R_2 = \text{Acylrest}$</p>	<p>Neuroleptika, Neuroplegika («major tranquillizers»)</p>
<p>Phenothiazine und Verwandte</p>  <p>$R_1 = \text{einwertiger Substituent oder H}$ $R_2 = \text{basischer Rest}$ $X = =\text{CH}-, =\text{N}-$ $Y = \text{S}, -\text{CH}_2-\text{CH}_2-, -\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-$ $Z = >\text{N}-, >\text{C}=\text{}$</p> <p>Phenothiazine Azaphenothiazine Thioxanthene Dibenzoozepine Dibenzo-cyclo-heptadiene Dibenzo-cyclo-heptatriene</p>	<p style="text-align: center;">↑</p> <hr/> <p style="text-align: center;">↓</p>
<p>Hydrazin-Derivate</p> <p>$R_1-\text{X}-\text{NH}-\text{NH}-R_2$</p> <p>$R_1 = \text{aromatischer oder aliphatischer Rest}$ $R_2 = \text{H, Alkyl, Benzyl}$ $X = \text{CO}, -\text{CH}_2-\text{CH}-$</p>	<p>Thymoleptika, Antidepressiva</p>
<p>Derivate aliphatischer Alkohole</p>  <p>$R = \text{H, Alkyl, Phenyl}$ $R' = \text{H, CONH}_2, \text{substituiertes Phenyl}$</p>	<p>Zentrale Muskelrelaxantia Interneuronenblocker</p>
<p>Diphenylmethan-Derivate</p>  <p>$R_1 = \text{H, Cl, SC}_6\text{H}_5 \text{ usw.}$ $R_2 = \text{H, OH}$ $R_3 = \text{basischer Rest}$</p>	<p>Vegetative Wirkstoffe (primär Spasmolytika oder Antihistaminika)</p>

Eine weitere Gruppe stellen schließlich die «minor tranquillizers» dar, die vom medizinischen Standpunkt aus in Interneuronenblocker und vegetative Wirkstoffe

unterteilt werden. Sie entfalten eine psychosedative und psychorelaxierende Wirkung, ohne einen antipsychotischen Effekt zu besitzen. Ihrer chemischen Natur nach

gehören sie zu verschiedenen Substanzgruppen, von denen z.B. die aliphatischen Alkohole und Diphenylmethanderivate besonders erwähnt seien.

Die folgenden Ausführungen werden sich nunmehr mit der Chemie dieser einzelnen Substanzgruppen befassen.

2. Rauwolfia-Alkaloide

Die zur Familie der Apocynaceen gehörende Gattung *Rauwolfia* ist uns heute in mehr als hundert Arten bekannt; zunächst wurde sie in Indien entdeckt, später aber auch in anderen Erdteilen, so in Afrika, aufgefunden. Ihren Namen hat sie vom berühmten süddeutschen Arzt und Botaniker LEONHARD RAUWOLF, der vor mehr als vierhundert Jahren von einer Reise ins Morgenland über dreißig neue Pflanzen zurückbrachte und beschrieb. Als hundertdreißig Jahre später das große botanische Werk von CHARLES PLUMIER, *Nova plantarum americanarum genera*, erschien und darin einzelne Pflanzenarten oder -gattungen nach berühmten Botanikern oder Forschungsreisenden benannt wurden, erhielt die bis dahin *Lignum colubrinum* oder *Radix mustelae* benannte Apocynaceenart den Namen *Rauwolfia*.

Seit Jahrhunderten schon waren in Indien verschiedene *Rauwolfia*-Arten in der Volksmedizin als Mittel gegen Schlangenbisse, Fieber, Dysenterie, interessanterweise auch gegen Angstzustände u. a. m. verwendet worden. Ende des 19. Jahrhunderts wurden die ersten chemischen Untersuchungen der Droge durchgeführt; die Wirkstoffe der *Rauwolfia* sind jedoch so komplex zu-

sammengesetzt, daß ihre Reindarstellung erst mit Hilfe der modernsten Methoden möglich war. 1952 gelang es J. M. MUELLER, E. SCHLITTLER und H. J. BEIN², das wichtigste aktive Prinzip der *Rauwolfia* in reinem, kristallinem Zustand zu isolieren. Dieses Alkaloid erhielt die Bezeichnung Reserpin und wurde vor einigen Jahren als Serpasil® in die Therapie eingeführt.

SCHLITTLER und seinen Mitarbeitern^{3,4} kommt auch das Verdienst zu, die chemische Struktur des Reserpins aufgeklärt zu haben; die Base ist ein Indolderivat und somit nah verwandt mit Yohimbin, Harmalin, Physostigmin, Strychnin, Psilocybin und den Mutterkornalkaloiden, z. B. Ergotamin.

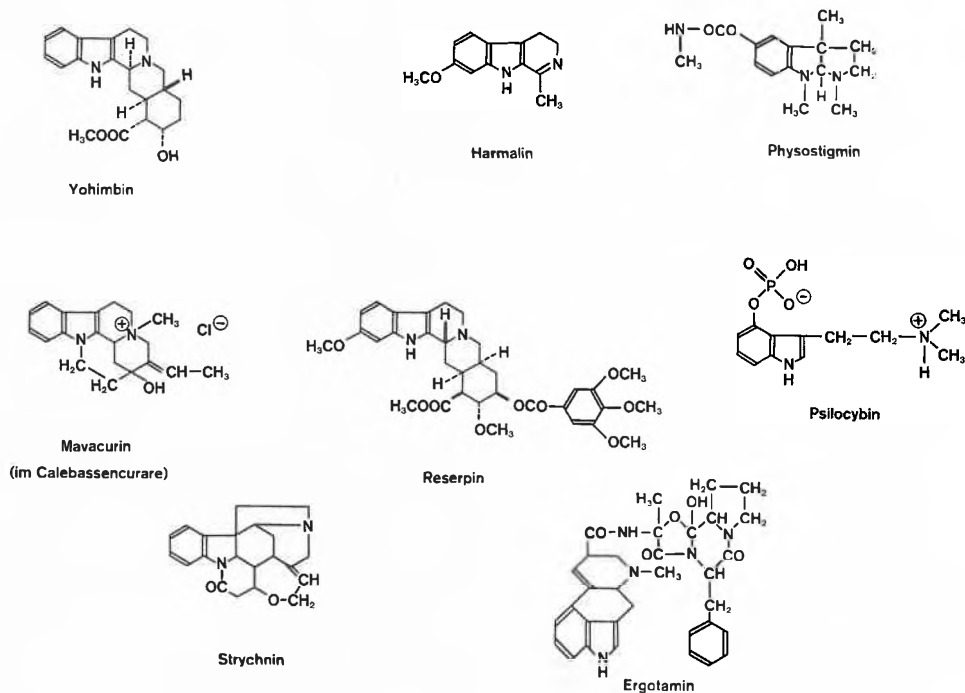
Parallel mit der chemischen Untersuchung des Reserpins ging auch die pharmakologische und klinische Prüfung des Alkaloids einher, und dank seinen psychotropen Eigenschaften wurde Reserpin in kürzester Zeit zu einem der wichtigsten Mittel in der Behandlung psychischer Störungen. Diese Arbeiten bewegten sich zum mindesten in zwei Richtungen, nämlich in Richtung der Extraktion neuer Wirkstoffe aus verschiedenen *Rau-*

² J. M. MUELLER, E. SCHLITTLER und H. J. BEIN, *Experientia* 8 (1952) 338.

³ L. DORFMAN, A. FURLENMEIER, C. F. HUEBNER, R. LUCAS, H. B. MACPHILLAMY, J. M. MUELLER, E. SCHLITTLER, R. SCHWYZER und A. F. ST. ANDRÉ, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 59.

⁴ P. E. ALDRICH, P. A. DIASSI, D. F. DICKEL, C. M. DYLION, P. D. HANCE, C. F. HUEBNER, B. KORZUN, M. E. KUEHNE, L. H. LIU, H. B. MACPHILLAMY, E. W. ROBB, D. K. ROYCHAUDHURI, E. SCHLITTLER, A. F. ST. ANDRÉ, E. E. VAN TAMELEN, F. L. WEISENBORN, E. WENKERT und O. WINTERSTEINER, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 2481.

Strukturelle Zusammenhänge zwischen Reserpin und anderen Indolalkaloiden

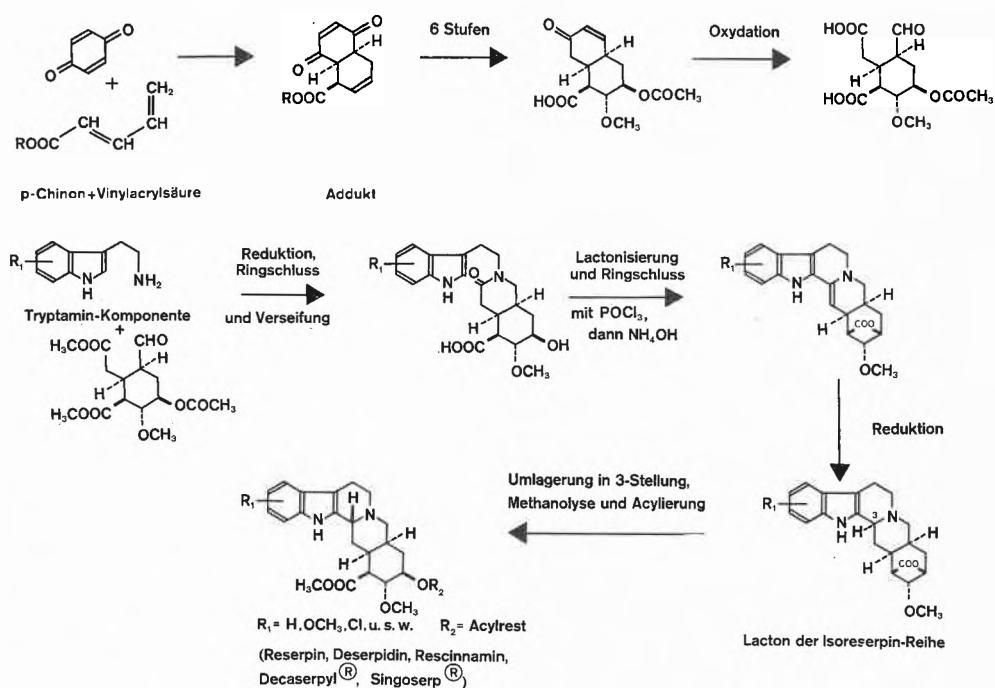


wolfia-Arten, und in Richtung der Synthese des Wirkstoffs selbst sowie analog gebauter und abgewandelter Verbindungen. Die Synthese des Reserpins, die vor wenigen Jahren WOODWARD und seinen Mitarbeitern⁵ gelang, gehört zu den Glanzleistungen der modernen organischen Chemie, die nur auf der Grundlage modernster theoretischer Überlegungen möglich sind. Etwas später wurde ein neuer Syntheseweg von A. HOFMANN und Mitarbeitern in den Forschungslaboratorien der Firma Sandoz⁶ ausgearbeitet:

Deserpidin^{9, 10, 11, 12}, die auch synthetisch zugänglich sind, ähneln in ihren Eigenschaften dem Reserpin selbst. Die folgende Zusammenstellung enthält die heute praktisch verwerteten Reserpin-Analoga. Decaserpyl^{13, 14} und Singoserp¹⁵ entfalten allerdings keine neuroleptische Wirkung, sondern besitzen nur noch blutdrucksenkende Eigenschaften (s. S. 271).

Wir haben bereits angetönt, daß Reserpin und einige Analoga zusammen mit den weiter unten behandelten

Totalsynthese der Reserpin-Verbindungen



Es ist naheliegend, im Verlauf einer derart komplizierten Synthese durch Variation von Zwischenprodukten nicht nur ein einziges, sondern mehrere analoge Endprodukte anzustreben. Die bisherigen Erfahrungen auf diesem Gebiet zeigen jedoch, daß Reserpin immer noch die beste Molekülkombination darstellt; denn alle synthetischen Analoga können hinsichtlich der verwertbaren Eigenschaften mit dem Alkaloid selbst nicht in Konkurrenz treten. Andere aus verschiedenen *Rauwolfia*-Spezies isolierte Alkaloide, wie z. B. Rescinnamin^{7, 8} und

Phenothiazinen die große Gruppe der Neuroleptika bilden. Charakteristisch für diese Gruppe ist die Tatsache, daß ihre Vertreter Angst, Unruhe, Erregungs- und Verwirrungszustände verschiedenster Genese zu dämpfen bzw. zu unterdrücken vermögen. Wesentlich ist dabei, daß das Bewußtsein nicht oder nur sehr schwach beeinträchtigt wird; ein narkotischer Zustand mit er-

⁵ R. B. WOODWARD, F. E. BADER, H. BICKEL, A. J. FREY und R. W. KIERSTEAD, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 2023 und 2657; *Tetrahedron* 2 (1958) 1.

⁶ Belg. Pat. Nr. 566281 und 566660, Sandoz AG; Th. PETRZILKA, A. FREY, A. HOFMANN, H. OTT, H. SCHENK und FR. TROXLER.

⁷ M. W. KLOHS, M. D. DRAPER und F. KELLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 2843.

⁸ E. HAACK, A. POPELACK, H. SPINGLER und F. KAISER, *Naturwiss.* 41 (1954) 214.

⁹ A. STOLL und A. HOFMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 820.

¹⁰ E. SCHLITTLER, P. R. ULSHAFFER, M. L. PANDOW, R. M. HUNT und L. DORFMAN, *Experientia* 11 (1955) 64.

¹¹ J. H. SLATER, R. C. RATHBUN, F. G. HENDERSON und N. NEUSS, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.* 88 (1955) 293.

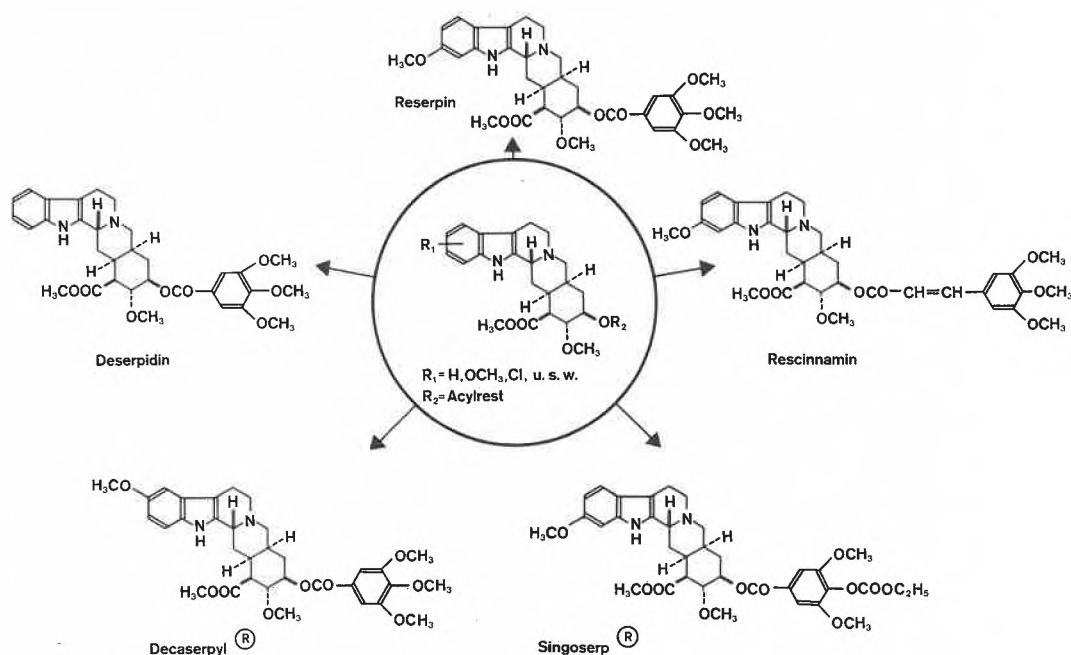
¹² M. W. KLOHS, F. KELLER, R. E. WILLIAMS und G. W. KUSSEROW, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 4084.

¹³ L. VELLUZ, G. MULLER, R. JOLY, G. NOMINÉ, J. MATHIEU, A. ALLAIS, J. WARNANT, J. VALLS, R. BUCOURT und J. JOLLY, *Bull. Soc. Chim. France* 1958, 673.

¹⁴ L. VELLUZ, M. PETERFALVI und R. JEQUIER, *C.R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 247 (1958) 1905.

¹⁵ U.S. Pat. Nr. 2813871, R. A. LUCAS, Ciba AG.

Reserpin und Analoga



loschenem Bewußtsein wird nicht erreicht. *Rauwolfia*-Alkaloide besitzen außerdem noch eine blutdrucksenkende Wirkung und werden deshalb auch zur Behandlung leichterer Formen von Hypertonie eingesetzt. Die ausgedehnte klinische Anwendung von *Rauwolfia*-Alkaloiden hat gezeigt, daß nach ihrer Verabreichung gelegentlich Depressionen und ziemlich starke extrapyramidale Symptome auftreten. Heute scheinen die *Rauwolfia*-Alkaloide gesamthaft und vergleichend mit Phenothiazinen gesehen eher etwas in den Hintergrund zu treten.

Aber mit den drei Handelspräparaten Serpasil® (Reserpin), Harmonyl® (Deserpidin) und Moderil® (Rescinnamin) ist vielleicht das letzte Wort dieser Reihe auf dem Neuroleptikagebiet noch nicht gesprochen^{15 a}.

3. Phenothiazine und verwandte Verbindungen

Im Gegensatz zu den Verbindungen vom Reserpin-typus handelt es sich bei den Phenothiazinderivaten um rein synthetische Stoffe, die in der Natur bisher nicht aufgefunden worden sind. Der Stammkörper der Reihe, das Phenothiazin¹⁶ selbst, ist seit Jahrzehnten bekannt und als Anthelmintikum praktisch verwendet¹⁷. Gewisse Nebenerscheinungen bei der Therapie mit Phenothiazinen verhinderten indessen eine breitere Anwendung¹⁸, und eine Wiederbelebung des Phenothiazin-

gebietes setzte erst vor etwa fünfzehn Jahren ein, als HALPERN und DUCROT¹⁹ 1946 über die starke Antihistaminwirkung einzelner am Stickstoff substituierten Phenothiazine berichteten. Etwas später haben HALPERN und Mitarbeiter²⁰ auch lokalanästhetische Wirkungen bei Phenothiazinen festgestellt, und andere Forschergruppen entdeckten die potenzierende Wirkung gewisser Phenothiazinderivate auf Analgetika, Lokalanästhetika und Narkotika²¹. Von besonderem Interesse war aber die Entdeckung ihrer Fähigkeit, die Körpertemperatur zu senken²², und schließlich die 1952 publizierte Anwendungsmöglichkeit in der Psychiatrie²³. In den seither verflossenen neun Jahren wurden viele Hunderte von Phenothiazin-Abkömmlingen synthetisiert, pharmakologisch und klinisch getestet, und etwa zwei Dutzend davon finden nunmehr ausgedehnte praktische Anwendung in der Therapie der Geisteskrankheiten. In dieser kurzen Zeitspanne ist Phenothiazin als Grundkörper all dieser Verbindungen zu einer der wichtigsten und meistverwendeten organischen Verbindungen geworden und hat, zusammen mit Reserpin, zu einem Umschwung in der Behandlung psychischer Störungen geführt.

Wenn wir in diesem Abschnitt von Phenothiazinen sprechen, dann beschränken wir uns nicht auf Pheno-

^{15 a} M. M. ROBINSON, R. A. LUCAS, H. B. MACPHILLAMY, W. BARRETT und A. J. PLUMMER, *Experientia* 17 (1961) 14.

¹⁶ A. BERNTHSEN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 16 (1883) 2896.

¹⁷ R. T. LEIPER, *Helminthol. Abstr.* 11 (1942) 1.

¹⁸ H. MOST, *Amer. J. Trop. Med.* 23 (1943) 459.

¹⁹ N. B. HALPERN und R. DUCROT, *C. R. Séances Soc. Biol. Filiales* 140 (1946) 361 und 363.

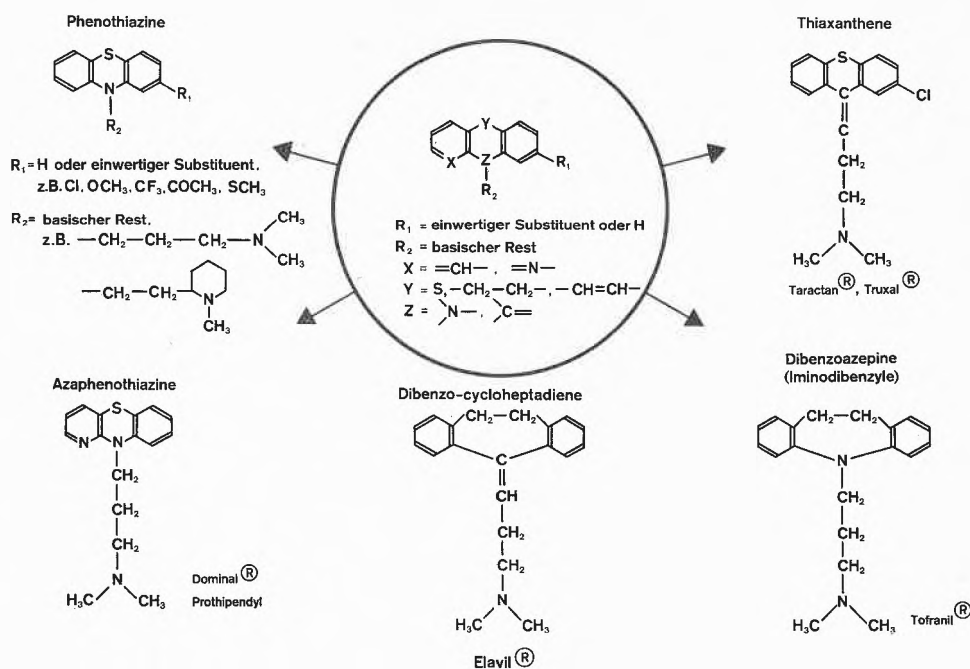
²⁰ N. B. HALPERN, G. PERRIN und P. DEWS, *C. R. Séances Soc. Biol. Filiales* 141 (1947) 1125.

²¹ C. WINTER, *J. Pharmacol. Exper. Therapeut.* 94 (1948) 7.

²² N. B. HALPERN und L. CHEMEL, *C. R. Séances Soc. Biol. Filiales* 143 (1949) 636.

²³ J. DELAY, P. DENIKER und J. M. HARL, *Ann. Méd.-Psychol.* 110 (1952) 267.

Phenothiazine und Verwandte



thiazin und seine Derivate, sondern beziehen noch die verwandten Körper, nämlich die Azaphenothiazine, die Thioxanthene, die Dibenzoazepine (Iminodibenzyle) sowie die Dibenzocycloheptadiene und die Dibenzocycloheptatriene in die gleiche Wirkungsgruppe gehören – die Dibenzoazepine sind z. B. keine Neuroleptika, sondern Thymoleptika –, ist doch ihre chemische Verwandtschaft so evident und die Zusammenhänge hinsichtlich ihrer Synthesemöglichkeiten sind so eng, daß eine zusammenhängende Betrachtung als gerechtfertigt erscheint.

Obwohl das Phenothiazinringgerüst auf den ersten Blick recht kompliziert zu sein scheint, sind Phenothiazinsynthesen, trotz ihrer Vielstufigkeit, heute technisch gut durchführbar, und es werden jährlich große Mengen fabriziert. Aus der Grundformel der Phenothiazine ist ersichtlich, daß sie sich alle eigentlich nur in der Art zweier Substituenten voneinander unterscheiden; es sind dies die Substituenten am C₃ des Ring-systems und am Thiazin-Stickstoffatom. Diese Substituenten können jedoch fast unbegrenzt variiert werden, so daß durch Kombination aller Möglichkeiten eine fast unübersehbare Zahl von Derivaten entstanden ist. Ohne späteren Ausführungen vorgreifen zu wollen, möchten wir für C₃ die Möglichkeiten von Chlor, Brom, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Acyl und Trifluormethyl erwähnen, während als Substituenten am zentralen Stickstoffatom nur stickstoffhaltige Reste aliphatischer oder heterozyklischer Art in Frage kommen; wir erwähnen z. B. den Dimethylaminopropyl-Rest und den (1'-Methyl-2'-piperidyl)-2-äthyl-Rest.

Bei Synthesen, die zu Phenothiazinen führen, geht man im allgemeinen wie folgt vor (s. S. 273 oben).

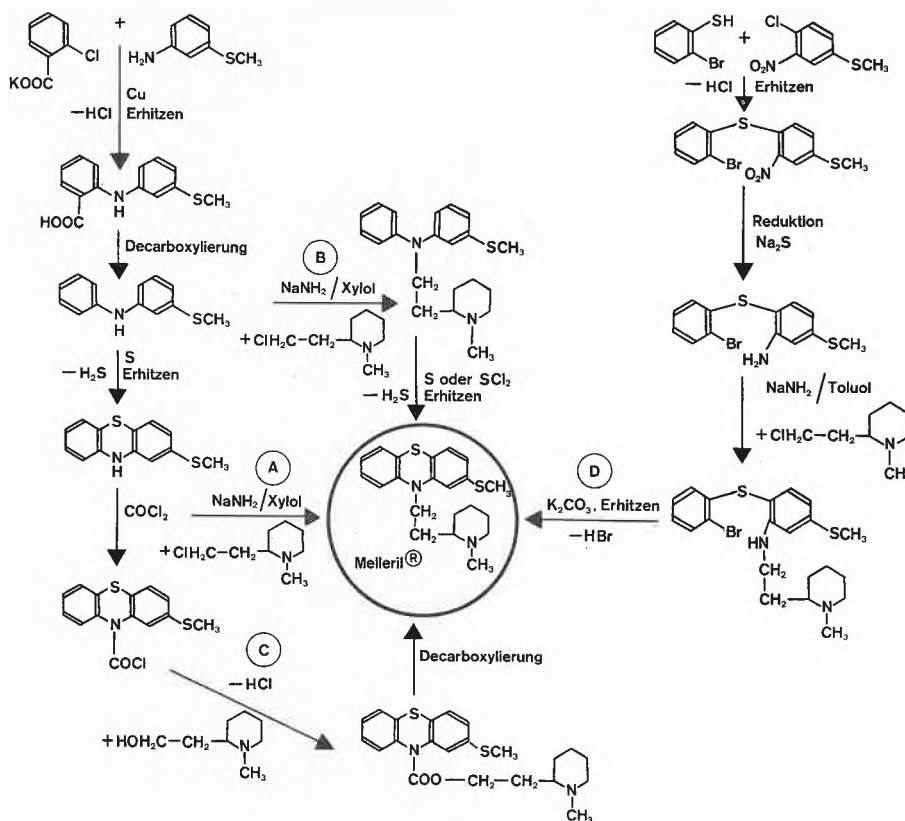
Als Beispiel einer Phenothiazinsynthese wählen wir die Herstellung von Thioridazin²⁴, einem von J. RENZ, J.-P. BOURQUIN *et al.* in den Sandoz-Laboratorien²⁵ entwickelten hochaktiven und gut verträglichen Neuroleptikum. Wie aus dem obigen Formelschema ersichtlich ist, tendieren zwei Verfahren auf das in Stellung 3 mit Methylthio substituierte Phenothiazin, aus dem auf zwei verschiedene Arten durch Einführung der (Methylpiperidyl)-äthyl-Seitenkette Thioridazin erhalten wird. Die beiden anderen Verfahren führen zunächst einmal zu einem Diphenylamin- bzw. Anilinderivat, die beide diese (Methylpiperidyl)-äthyl-Seitenkette schon enthalten. In diesen beiden Verfahren wird somit der Phenothiazinring erst am Ende der Synthese geschlossen.

Wir haben schon zu Anfang dieses Abschnittes erwähnt, daß die Phenothiazinderivate des Handels alle auf eine einzige Grundformel zurückgeführt werden können und daß alle Variationen dadurch entstehen, daß die Substituenten in Stellung 3 und am Stickstoff des Ringgerüsts variiert werden. Diese Variationsmöglichkeiten führen theoretisch zu Tausenden von möglichen Kombinationen, und wir haben ebenfalls schon erwähnt, daß viele Hunderte von Phenothiazinen synthetisiert und näher untersucht wurden und daß aus diesen Forschungsreihen zurzeit etwa zwei Dutzend Handelspräparate vorliegen.

²⁴ J.-P. BOURQUIN, G. SCHWARB, G. GAMBONI, R. FISCHER, L. RUESCH, S. GULDIMANN, V. THEUS, E. SCHENKER und J. RENZ, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 1061 und 1072.

²⁵ Belg. Pat. Nr. 556725, 566799 und 569606, Sandoz AG.

Synthese der Phenothiazine



In der folgenden Zusammenstellung zeigen wir die wichtigsten Präparate, die bereits praktische Anwendung finden.

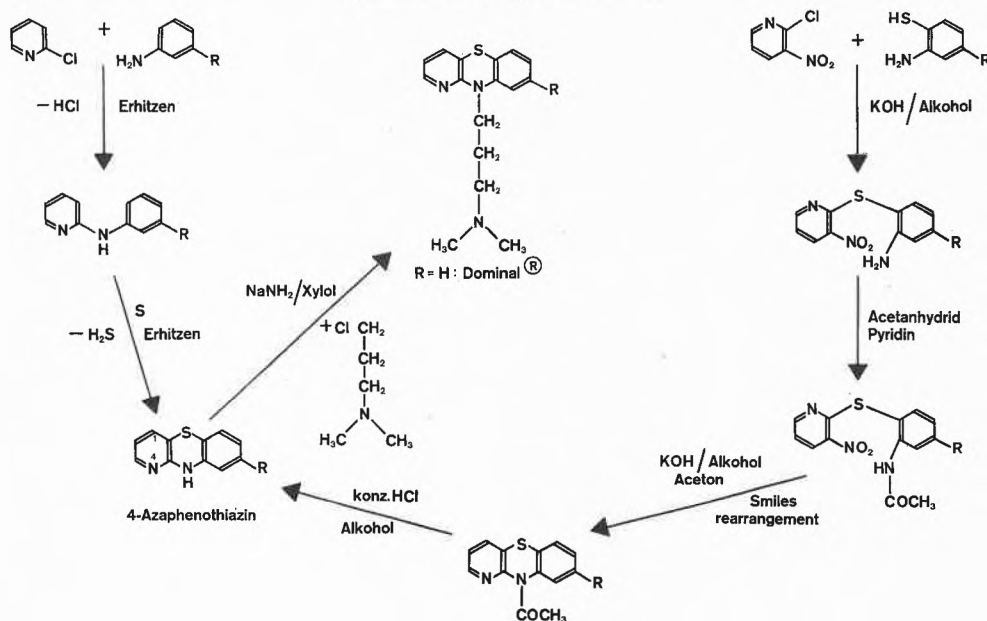
Die Synthese der nah verwandten Azaphenothiazine kann ebenfalls auf verschiedene Art durchgeführt werden; wir führen hier zwei der meist begangenen Wege^{26, 27, 28} auf, die beide zum bekanntesten Präparat der Reihe, dem Dominal²⁹, führen (s. S. 274 oben).

- ²⁶ Belg. Pat. Nr. 541596, Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler.
- ²⁷ Belg. Pat. Nr. 549055, Société des usines chimiques Rhône-Poulenc.
- ²⁸ H. L. YALE und F. SOWINSKI, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 1651.
- ²⁹ A. VON SCHLICHTEGROLL, *Arzneimittel-Forsch.* 7 (1957) 237 und 8 (1958) 489.

Neuroleptika der Phenothiazinreihe

	H	Cl	OCH ₃	COCH ₃	CF ₃	SO ₂ -N(CH ₃) ₂	SCH ₃	SC ₂ H ₅
	Sparine Prazine Verophen Protactil	Largactil Thorazine Megaphen	Mopazine Tentone	Plégicil Notensil	Vesprin Siquil Nivoman Adazine			
	Temariil Théralène Vallergan Panectyl Repelitin		Nozinan Neurocil Veractil		SKF 5354-A			
	Taxilan	Téméntil früher Stémétil Nipodal Compazine			Stelazine	Vontil		GS 95 Torecan
		Trialfon Decentan Fentazin		Tindal	Prolixine Permitil Trancin			
		NP 207					Melleril	
	Pacatal Lacumin							

Synthese der Azaphenothiazine



Wie aus diesem Formelschema ersichtlich ist, führt auch diese Synthese zunächst einmal zum in geeigneter Stellung substituierten Azaphenothiazin selbst, und erst am Schluß wird die gewünschte basische Seitenkette an das Stickstoffatom des Thiazinrings angegliedert.

In der neuesten Zeit sind interessante Arzneimittel aufgebaut worden, die sich vom Thioxanthen ableiten. Diese Präparate sind ebenfalls hochaktive Neuroleptika³⁰ mit thymoleptischem Einschlag und bieten, ähnlich wie die Phenothiazin-Verbindungen, interessante Möglichkeiten in der Psychotherapie. Am Beispiel des Truxal® sei eine typische Synthese³¹, die in die Reihe der Thioxanthen führt, erläutert:

Ferner sei noch ein weiteres neueres und sehr interessantes heterozyklisches System erwähnt, das als Iminodibenzyl oder Dibenzozepin bezeichnet wird. Der erste Vertreter dieser neuartigen Reihe ist vor kurzem unter der Bezeichnung Tofranil® als ein Thymoleptikum eingeführt worden³² und hat bereits große Verbreitung gefunden. Auch hier führt die Synthese³³ zunächst einmal zum zyklischen Grundkörper der Reihe, und erst am

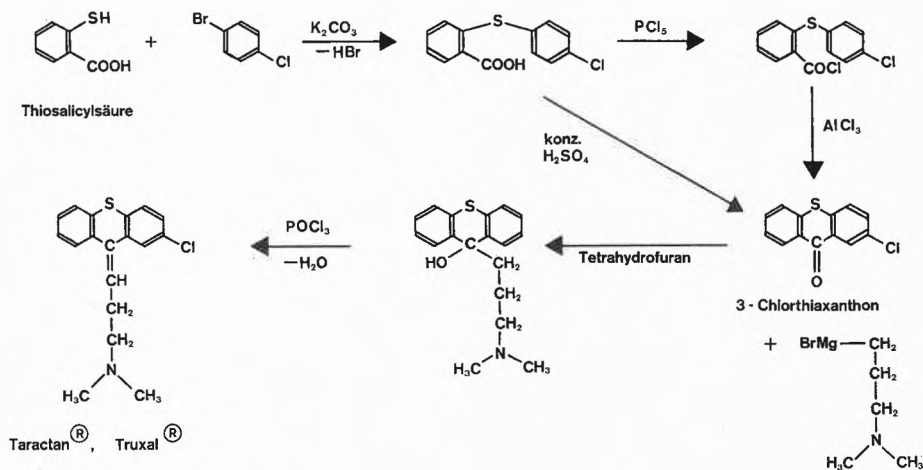
³⁰ P. V. PETERSEN, N. LARSEN, T. HOLM, R. KOPF und I. MÖLLER NIELSEN, *Arzneimittel-Forsch.* 8 (1958) 395.

³¹ Belg. Pat. Nr. 558 171, Hoffmann-La Roche & Cie.

³² R. KUHN, *Schweiz. med. Wschr.* 87 (1957) 1135.

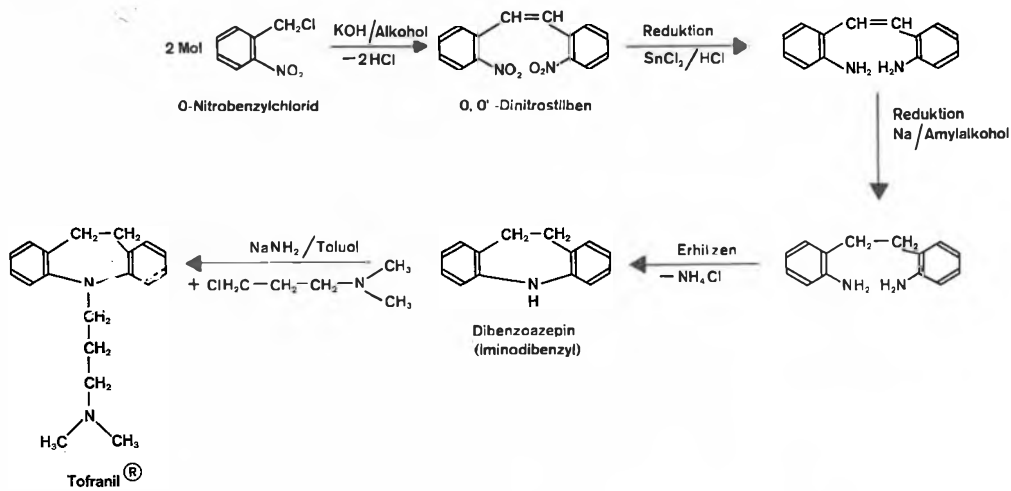
³³ W. SCHINDLER und F. HÄFLIGER, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 472.

Synthese der Thioxanthen

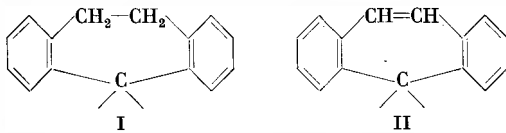


Schluß wird die gewünschte Seitenkette eingeführt:

Synthese der Dibenzozepine

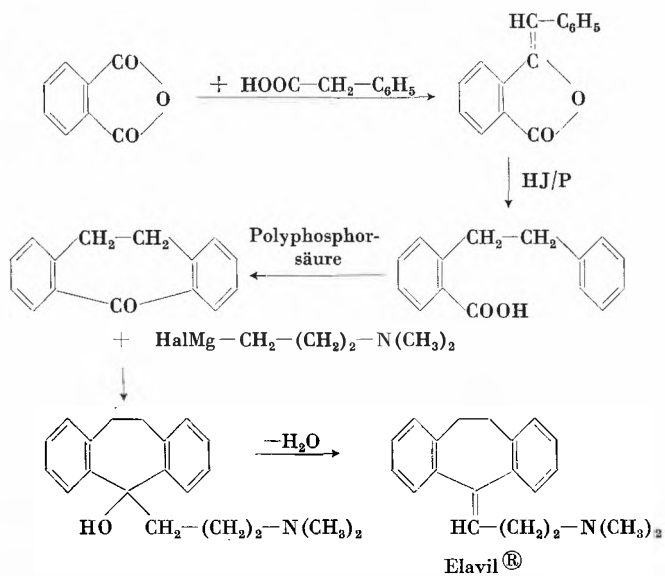


In neuester Zeit sind zu den Phenothiazin-, Thioxanthen- und Dibenzozepinderivaten zwei weitere aromatische Systeme hinzugekommen, nämlich jene der Dibenzocycloheptadiene (I) und Dibenzocycloheptatriene (II):



Ein typischer Vertreter dieser Substanzgruppe ist das Amitriptylin, das unter der Bezeichnung Elavil® als Antidepressivum verwendet wird. Es ist interessant, daß der Ersatz des Ringgliedes Stickstoff im Tofranil® durch Kohlenstoff nicht zu signifikanten Änderungen der Wirkung führt. Die Synthese³⁴ solcher Verbindungen kann z. B. auf folgende Weise bewerkstelligt werden:

Synthese der Dibenzocycloheptadiene



³⁴ Belg. Pat. Nr. 584 061, Merck and Co. Inc.

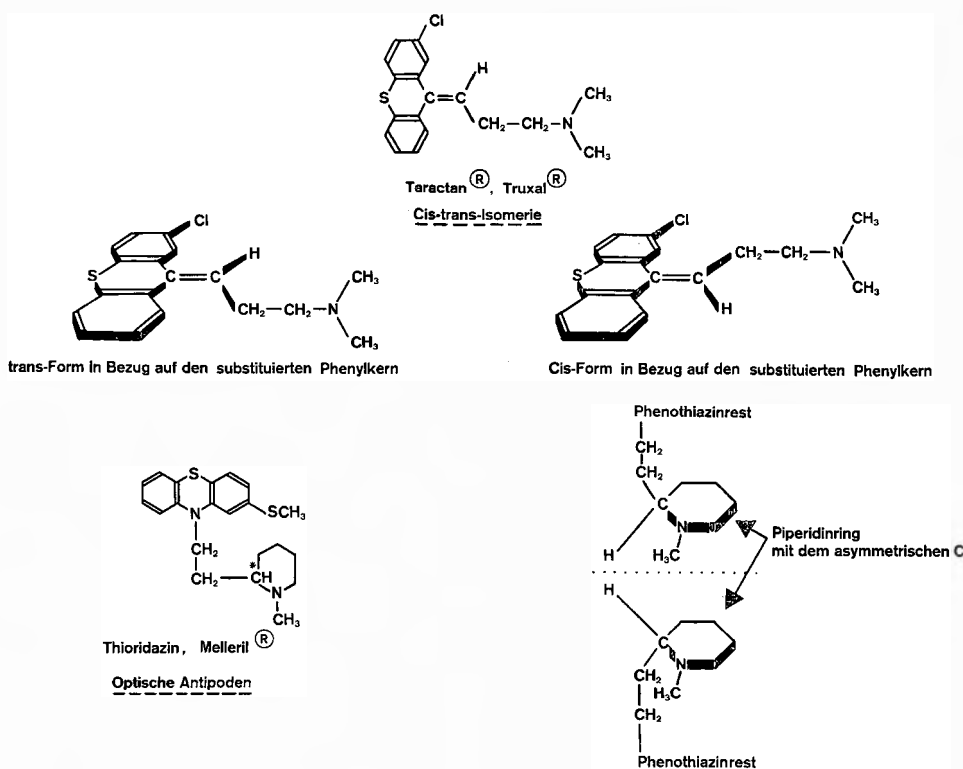
Bei verschiedenen Phenothiazinen und verwandten Verbindungen gibt die Molekularstruktur Anlaß zu komplizierten räumlichen Anordnungen. So können z. B. Thioxanthen, die im Ringgerüst einseitig substituiert sind, Anlaß geben zur *cis-trans*-Isomerie, und bei Phenothiazinderivaten können unter Umständen optische Antipoden³⁵ auftreten. Diese Feinheiten des räumlichen Baus können die pharmakodynamischen Eigenschaften beeinflussen (s. S. 276 oben).

Phenothiazinderivate haben ein sehr breites Wirkungsspektrum. Im niederen Dosenbereich entfalten sie eine psychorelaxierende, spannungsmildernde Wirkung und können bei der ambulanten Behandlung von Unruhe- und Angstzuständen, bei neurotischen oder psychisch wenig alterierten Patienten verwendet werden. Bei der Verabreichung höherer Dosen wird die antipsychotische und eine allgemein dämpfende Wirkung manifest. Angst-, Erregungs- und Verwirrungszustände, Wahnideen und Halluzinationen infolge von Schizophrenie, manisch-depressivem Irresein und organische Psychosen werden gedämpft oder sogar beseitigt. Es ist nicht anzunehmen, daß die Neuroleptika die Psychose im eigentlichen Sinn heilen; wahrscheinlich dämpfen und unterdrücken sie nur das psychotische Erlebnis und Gebaren. Die große Zahl der erhältlichen Phenothiazine gibt dem Arzt die Möglichkeit, je nach dem Krankheitsbild das individuell geeignetste Präparat und die günstigste Dosis zur Anwendung zu bringen.

Obwohl Dibenzozepine und Thioxanthen strukturell den Phenothiazinen nah verwandt sind, weshalb sie auch im gleichen Abschnitt behandelt werden, weichen sie doch in ihrem physiologischen Verhalten in verschiedener Hinsicht von Phenothiazinen ab. Dibenzozepine vom Typus des Tofranil® gehören in die Gruppe der Thymoleptika/Antidepressiva, sind somit stimmungshobende Pharmaka. Sie eignen sich für die Be-

³⁵ J. D. GENZER, M. N. LEWIS, F. H. McMILLAN und J. A. KING, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 2506.

Stereochemische Verhältnisse bei den Phenothiazinen und Verwandten



handlung der antriebslosen, motorisch gehemmten Depression. Tofranil® übt einen aufhellenden Einfluß auf depressive Verstimmungen aus und wird in großem Umfang auf diesem Indikationsgebiet praktisch angewandt. Interessant ist, daß sie keine Euphorie erzeugen, da sie auf den psychisch Normalen keinen stimmunghebenden Effekt ausüben. Thioxanthene stehen hinsichtlich ihrer Wirkung etwa zwischen den Neuroleptika vom Typus der Phenothiazine und den Thymoleptika vom Typus der Dibenzazepine. So wirkt das Truxal® einerseits sedierend, andererseits antidepressiv.

Dibenzo-cyclo-heptadiene vom Typus Elavil® gehören in die Gruppe der thymoleptisch wirksamen Antidepressiva. Es hat jedoch auch noch die Eigenschaften eines Tranquillizers³⁶.

4. Derivate aliphatischer Alkohole

Amylenhydrat und verzweigte ungesättigte Alkohole vom Typus des Methylpentinols sind seit vielen Jahren als Hypnotika praktisch verwendet worden, und man wäre geneigt, anzunehmen, daß die heute in so großem Umfang als zentrale Muskelrelaxantien angewandten Derivate von Polyalkoholen etwa vom Typus des Meprobamats aus ihnen weiterentwickelt wurden. Diese Annahme ist jedoch nicht richtig: Als erster Vertreter der «minor tranquillizers» vom Typus aliphatischer Al-

kohole ist Mephesisin, ein *p*-Toyläther des Glycerins, zu bezeichnen. Mephesisin, das zunächst als Muskelrelaxans zur Behandlung von Krampffzuständen, wie sie etwa bei Epilepsie auftreten, in die Therapie eingeführt wurde, besitzt auch dämpfende Wirkungen auf das zentrale Nervensystem, die sich in einer Besserung von Angst- und Spannungszuständen manifestieren³⁷. Diese Wirkungen sind indessen nur von kurzer Dauer, und eine Verlängerung derselben wurde angestrebt. Ein erster Teilerfolg wurde mit der Überführung von Mephesisin in das Monocarbinamat erzielt, doch war auch dieses Präparat als psychotropes Pharmakon noch unbefriedigend. Die Weiterentwicklung auf diesem Gebiet führte schließlich zur Erkenntnis, daß die beruhigende Wirkung dieser Präparate auf die Psyche nicht auf den aromatischen Teil des Moleküls, sondern auf den Rest des aliphatischen Alkohols zurückzuführen ist, und so entstand die ganze Gruppe der zentralen Muskelrelaxantien, die sich von aliphatischen Polyalkoholen, vornehmlich von Glycerin, und Propan-1,2- und Propan-1,3-diolen ableiten.

In den letzten Jahren hat der zurzeit wichtigste Vertreter dieser Gruppe, das Meproamat³⁸, vor allem in den USA in größtem Ausmaß Anwendung gefunden³⁹.

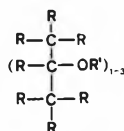
³⁷ L. PAUL, *Psychosomat. Med.* 14 (1952) 378.

³⁸ F. M. BERGER, *J. Pharmacol. Exper. Therap.* 104 (1952) 229, 112 (1954) 413.

³⁹ L. S. SELLING und P. H. ORLANDO, *J. Amer. Med. Assoc.* 157 (1955) 1594.

³⁶ H. FREED, *Amer. J. Psychotherap.* 117 (1960) 455.

Derivate aliphatischer Alkohole



R = H, Alkyl, Phenyl
R' = H, CONH₂, subst. Phenyl

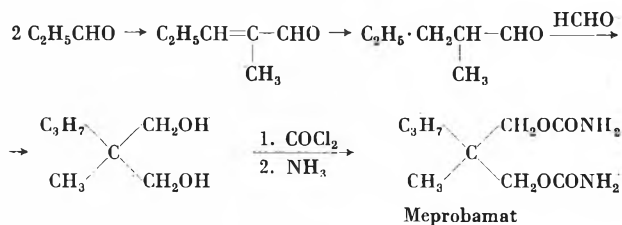
<p>Glycerin-derivate</p> <p>X = CH₃, OCH₃</p>	<p>Mephesisin</p>	<p>Tolseram [®]</p>	<p>Reorganin [®]</p>	<p>Robaxin [®]</p>
<p>1,3-Diol-derivate</p>	<p>Prenderal [®]</p>	<p>Metuchen [®]</p>	<p>Meprobamat Miltown [®]</p>	<p>Somad [®] Carisoprodol</p>
<p>1,2-Diol-derivate</p> <p>X = H, Cl</p>	<p>Ultratan [®]</p>	<p>Styramat</p> <p>Sinaxar [®]</p>		
<p>Derivate einwertiger Alkohole</p>	<p>Gamaquil [®]</p>	<p>Nuncital [®]</p> <p>Striatran [®]</p>		

Zusammen mit den übrigen Präparaten dieser Reihe, die im folgenden Schema zusammengefaßt sind, bilden diese Derivate aliphatischer Polyalkohole einen wichtigen Bestandteil im Spektrum der psychotropen Pharmaka, vor allem auf dem Gebiete der milderen psychischen Störungen.

An einem Beispiel sei noch kurz der Weg angedeutet, auf dem Meprobamat synthetisiert werden kann⁴⁰. Ausgangspunkt der Synthese ist Propionaldehyd, der zunächst einer Adolkondensation unterworfen und dann über mehrere Zwischenstufen, deren letzte Behandlung mit Phosgen und mit Ammoniak sind, in Meprobamat übergeführt wird.

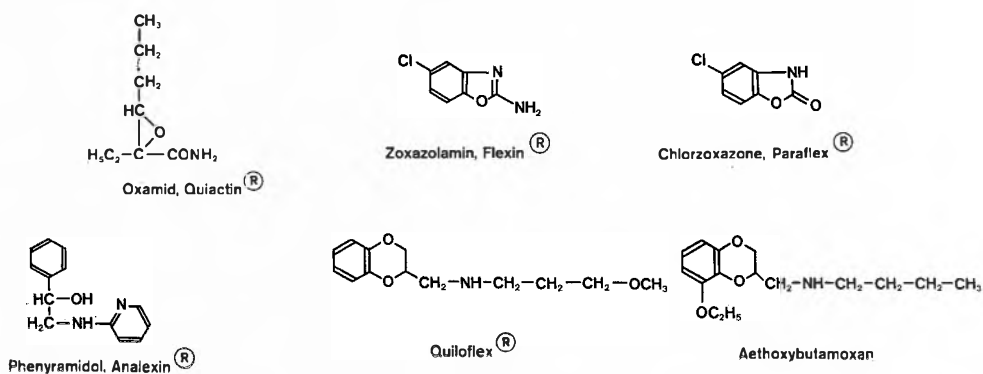
⁴⁰ B. J. LUDWIG und E. C. PIECH, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 5779.

Synthese von Meprobamat

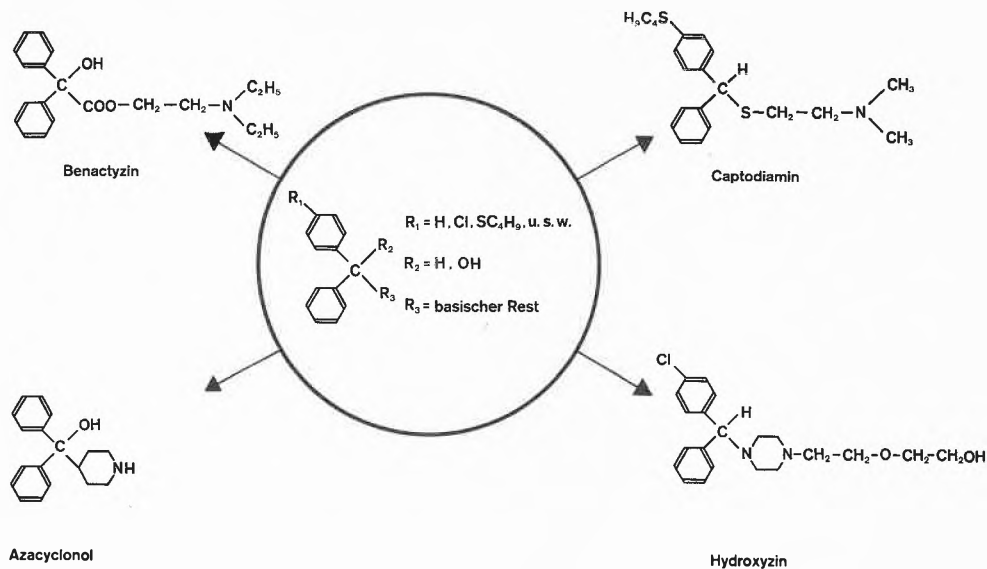


Außer den aufgeführten Derivaten aliphatischer Polyalkohole gibt es noch eine Anzahl andersartig gebauter zentraler Muskelrelaxantien, von denen im folgenden einige wichtigere aufgeführt seien:

Verschiedene andere Muskelrelaxantia



Diphenylmethan-Derivate



Wenn sich auch heute mehr als zwanzig dieser Verbindungen im Handel befinden, würde man doch zu weit gehen, ihnen eine allzu große therapeutische Bedeutung in der Psychiatrie beizumessen. Obwohl dies für viele davon zutrifft, so insbesondere für Meprobamat und Phenaglycodol, zeichnen sich andere Präparate durch andersartige Wirkungsqualitäten aus, welche für die praktische Verwendung eine maßgebende Rolle spielen. So ist z. B. das Phenyramidol⁴¹ ein zentrales Muskelrelaxans, dessen Hauptindikation jedoch jene der milden Analgetika ist. Umgekehrt werden wir noch sehen, daß ein Präparat aus einer chemischen Reihe von ausgesprochenen Analgetika entwickelt wurde und als Beruhigungsmittel in die Psychiatrie Eingang gefunden hat.

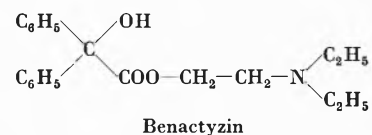
5. Diphenylmethan-Derivate

Bei einzelnen Spasmolytika und Antihistaminika aus der Reihe der Diphenylmethan-Derivate ist schon frühzeitig eine ausgeprägte sedative Wirkung festgestellt worden, und so war es naheliegend, diese Verbindungen auch auf ihre Verwertbarkeit zur Behandlung von Angst-, Spannungs- und Erregungszuständen zu prüfen. Obwohl eine charakteristische und spezifische Wirkung auf das zentrale Nervensystem erst in sehr hohen Dosen feststellbar ist, lassen sich einige dieser Verbindungen mit recht gutem Erfolg bei psychoneurotischen Patienten anwenden. An praktischer Bedeutung treten diese Stoffe jedoch weit hinter den eigentlichen Neuroleptika oder den zentralen Muskelrelaxantien zurück. Die folgende Zusammenstellung deutet auf die Zusammenhänge ihrer Struktur und faßt die wichtigsten Derivate dieser Reihe zusammen.

⁴¹ R. C. BATTERMAN, A. J. GROSSMAN und G. J. MOURATOFF, *Amer. J. Med. Sci.* 238 (1959) 315.

Sieht man von der charakteristischen Diphenylmethan-Gruppierung ab, so weisen diese Verbindungen in ihrer chemischen Struktur beträchtliche Unterschiede auf, die sich naturgemäß auch in dem jeweiligen Indikationsbereich widerspiegeln. So wird z. B. Hydroxyzin⁴², Atarax®, zur psychischen Beruhigung von normalen, nicht psychotischen Individuen verwendet⁴³, während Azacyclonol, Frenquel®, zur Behandlung von akuten und toxischen Psychosen empfohlen wird⁴⁴; bei akuter Schizophrenie z. B. soll es antihalluzinatorisch wirken⁴⁵. Captodiamin⁴⁶, Covatin®, findet seine Anwendung bei Neurosen und milden Psychosen⁴⁷, insbesondere bei Fällen, die mit Rastlosigkeit, Erregbarkeit oder Angstgefühlen einhergehen. Etwa derselbe ist der Anwendungsbereich⁴⁸ von Benactyzin⁴⁹, Suavitil®; endogene Depressionen und – im Gegensatz zum Hydroxyzin – hysterische Reaktionen sprechen nicht an.

Die obenerwähnte Ableitung dieser Präparate aus der Spasmolytika- bzw. Antihistaminika-Reihe geht aus dem Vergleich der Formeln mit jenen bekannter Handelspräparate klar hervor:



⁴² H. G. MORREN, R. DENAYER, R. LINZ, J. MATHIEU, H. STRUBBE und S. TROLIN, *Ind. Chim. Belge* 22 (1957) 409.

⁴³ M. SHALOWITZ, *Geriatrics* 11 (1956) 312.

⁴⁴ S. COHEN und R. R. PARLOUR, *J. Amer. Med. Assoc.* 162 (1956) 948.

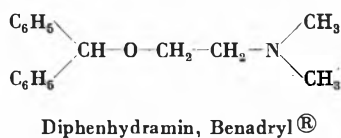
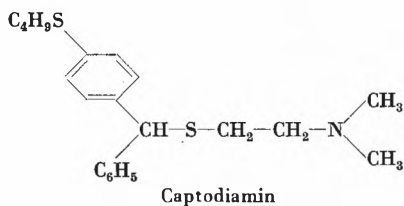
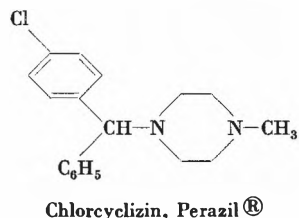
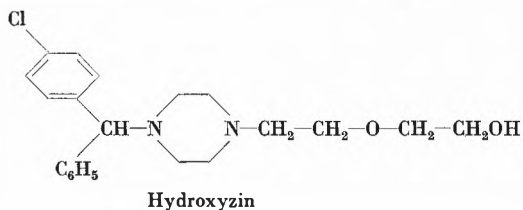
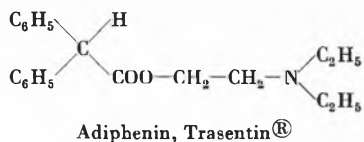
⁴⁵ H. E. HIMWICH, *Dis. Nerv. System* 17 (1956) 109.

⁴⁶ H. WEIDMANN und P. V. PETERSEN, *J. Pharmacol. Exper. Therap.* 108 (1953) 201.

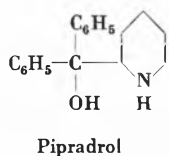
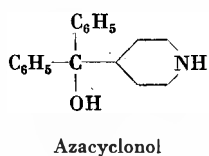
⁴⁷ O. H. ARNOLD, *Wiener med. Wschr.* 106 (1956) 510.

⁴⁸ O. ØSTERGAARD JENSEN, *Dtsch. med. Wschr.* 82 (1957) 1269.

⁴⁹ K. FROMHERZ, *Naunyn-Schmiedebergs Arch. exper. Pathol. Pharmacol.* 173 (1933) 86, 112.

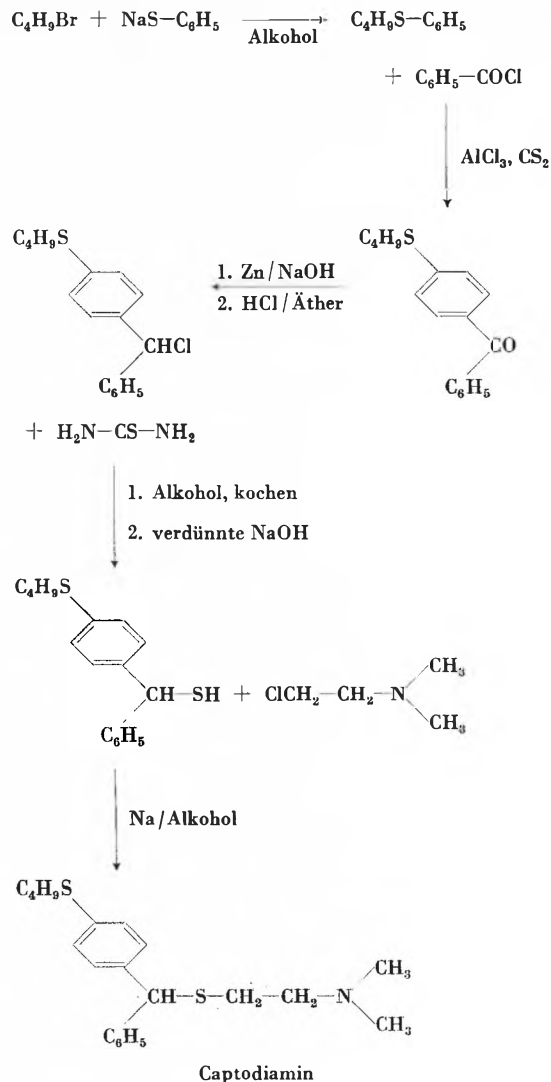


Einer besonderen Erwähnung bedarf die Gegenüberstellung von Azacyclonol und Pipradrol⁵⁰, Meratran®:



Letzteres stellt nämlich ein zentrales Stimulans dar, das gerade bei psychotischen Patienten kontraindiziert ist; beide Präparate wirken sogar gegenseitig antagonistisch. Die Haftstelle der Benzhydrylgruppe am Piperidinring bedingt somit einen drastischen Umschlag der pharmakodynamischen Eigenschaften und dementsprechend auch der therapeutischen Indikationen.

Bei dieser Gruppe zeigt die Darstellung des Captodiamins einen recht interessanten Syntheseweg⁵¹, der hier kurz geschildert werden soll:



6. Hydrazin-Derivate

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen psychotropen Pharmaka mit dämpfendem Effekt bei psychischer Übererregung (Ausnahmen z.B. Thymoleptika vom Typus Tofranil®!), handelt es sich bei den noch zu behandelnden Hydrazin-Derivaten um Verbindungen mit vorwiegend antidepressiven und antriebsstimulierenden Eigenschaften. Ihre praktische Anwendung liegt somit in der Behandlung abnormer psychischer Zustände mit depressiver melancholischer Affektlage.

Mit der Einführung von Isonicotinsäurehydrazid als Tuberkulostatikum^{52, 53} wurde ein seit vielen Jahren bestehendes Vorurteil gegenüber einfachen Hydrazin-Derivaten beseitigt, und die Arzneimittelforschung begann sich für verschiedene Hydrazine mehr als bis anhin zu interessieren. Isonicotinsäurehydrazid wurde – immer im Hinblick auf die Verwendbarkeit als Tuberkulostatikum – chemisch abgewandelt, wobei u. a. auch

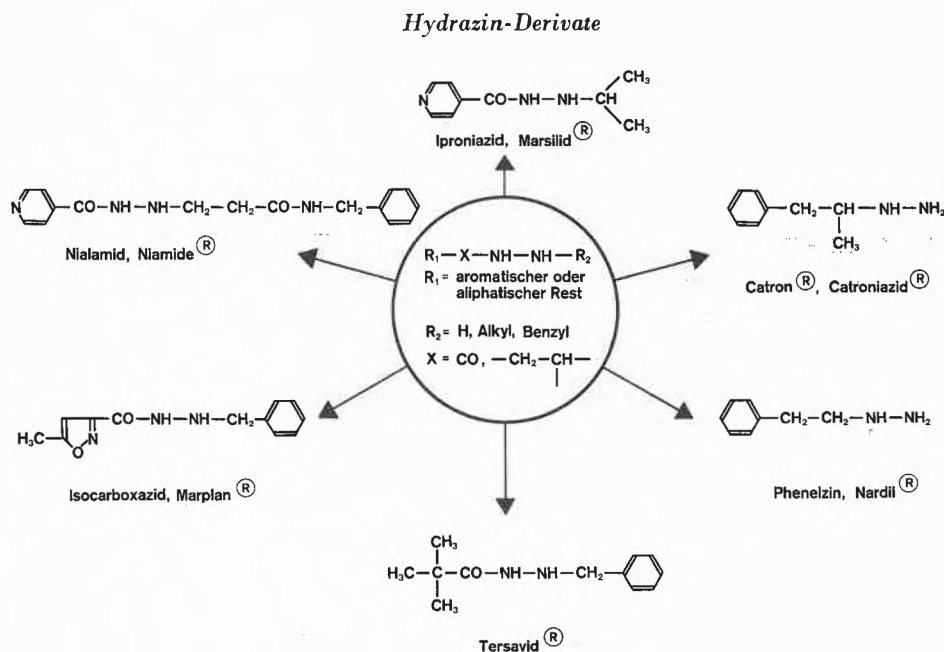
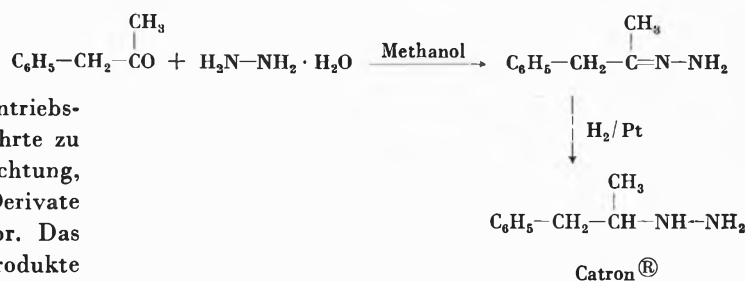
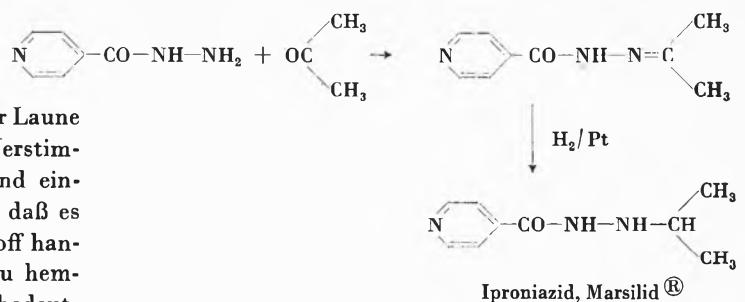
⁵⁰ U.S. Pat. Nr. 2 624 739, H. W. WERNER und C. H. TILFORD, Merrell Comp.

⁵¹ U.S. Pat. Nr. 2 830 088, O. H. HUBNER und P. V. PETERSEN.

⁵² G. DOMACK, H. A. OFFE und W. SIEFKEN, *Dtsch. med. Wschr.* 77 (1952) 573; *Naturwiss.* 39 (1952) 118.

⁵³ I. J. SELIKOFF und E. H. ROBITZEK, *Dis. Chest* 21 (1952) 385.

sein Isopropyl-Derivat, das Iproniazid, zur praktischen Anwendung gelangte. Die klinische Erfahrung zeigte bald, daß mit diesen Präparaten behandelte Patienten an Gewicht zunahmen, guter Laune waren und eventuell vorhandene depressive Verstimmungen verloren⁵⁴. Die nähere Überprüfung und eingehende biochemische Untersuchungen zeigten, daß es sich beim Iproniazid um einen Fermenthemmstoff handelt, der imstande ist, die Monoaminoxidase zu hemmen^{55, 56}, was sich im Anstieg der physiologisch bedeutsamen Monoamine (Catecholamine) Noradrenalin, Serotonin, Dopamin, vor allem im funktionell wichtigen Bereiche des zentralen Nervensystems, manifestiert. Diese Wirkung wird äußerlich durch Aufhebung von Depressionen und durch Antriebssteigerung evident. Diese Zufallsentdeckung führte zu einer enormen Intensivierung dieser Forschungsrichtung, und heute liegt eine ganze Anzahl Hydrazin-Derivate mit monoaminoxidasehemmender Wirkung vor. Das folgende Schema faßt die wichtigsten Handelsprodukte dieser Reihe zusammen.



Die Synthese dieser Verbindungen erfolgt in der Regel über die entsprechenden Hydrazone, wie an den Beispielen des Iproniazid^{56a}, Marsilid® und des Catron®^{56b} ersichtlich:

⁵⁴ F. LEMERE, *Amer. Med. Assoc. Arch. Neurol. Psychiatry* 71 (1954) 624.

⁵⁵ E. A. ZELLER, J. BARSKY, J. R. FOUTS, W. F. KIRCHHEIMER und L. S. VAN ORDEN, *Experientia* 8 (1952) 349.

⁵⁶ E. A. ZELLER und J. BARSKY, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.* 81 (1952) 459.

^{56a} U.S. Pat. Nr. 2685585 und 2703322, H. H. FOX, Hoffmann-La Roche Inc.

^{56b} J. H. BIEL, A. E. DRUKKER, P. A. SHORE, S. SPECTOR und B. B. BRODIE, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 1519.

Das Iproniazid, Marsilid®, hat heute seine ursprüngliche Rolle als Tuberkulostatikum weitgehend eingebüßt; seine Hauptindikation liegt in der Behandlung von Patienten mit milder bis schwerer Depression. Wirksamer als Iproniazid sollen das Isocarboxazid, Marplan®^{57, 58}, und vor allem das Catron®⁵⁹ sein, während das Nialamid, Niamid®, weit höhere Anfangs- und Erhaltungsdosis erfordert. Diese Präparate dienen gleicher-

⁵⁷ R. B. FORD, H. E. BRANHAM und J. J. CLECKLEY, *Clin. Med.* 6 (1959) 1559.

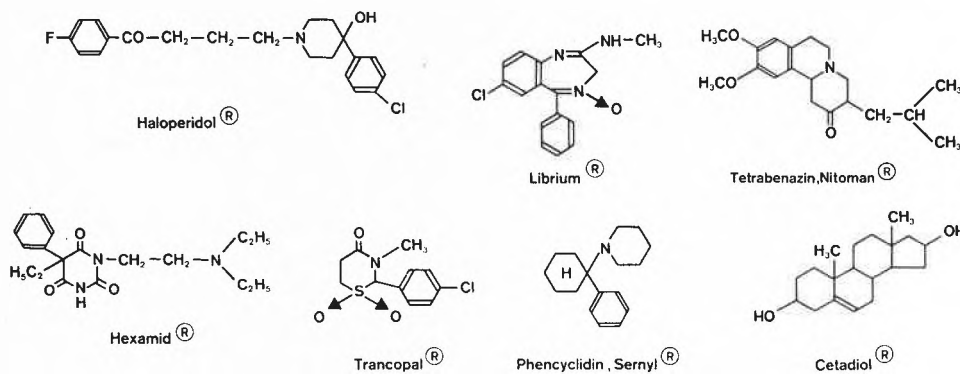
⁵⁸ I. KIMBELL jr. und A. D. POKORNY, *Dis. Nerv. System* 21, Section II, Nr. 3 (1960) 70.

⁵⁹ A. HORITA, *J. Pharmacol. Exper. Therapeut.* 122 (1958) 176.

weise zur Behandlung von Depressionszuständen und zur Schmerzbekämpfung bei schweren Fällen von Angina pectoris⁶⁰, rheumatischer Arthritis und anderen Schmerzsyndromen, welche meistens mit einer depressiven Stimmungslage einhergehen. Das Phenelzin, Nardil®⁶¹, nimmt in der Klinik eine Mittelstellung zwischen Iproniazid und Isocarboxazid oder Catron® ein⁶², was bei seiner sehr nahen chemischen Verwandtschaft mit dem letzteren nicht ohne weiteres zu erwarten war. Die Hauptindikation des Präparates ist die Behandlung der echten, endo-

fisch dämpfende Wirkungen bei psychisch erregten Patienten zukommen sollen; somit sind diese Stoffe ebenfalls zu den psychotropen Pharmaka zu zählen. Sie entstammen den verschiedensten Substanzgruppen und stehen zueinander oder zu den bisher behandelten psychotropen Pharmaka in keinem offensichtlichen Zusammenhang. Ihre praktische Bedeutung kann zurzeit nicht ganz klar abgeschätzt werden, doch scheinen einige von ihnen vielversprechend zu sein. Die folgende Zusammenstellung faßt die wichtigsten dieser Stoffe zusammen:

Verschiedene andere Neuroleptika



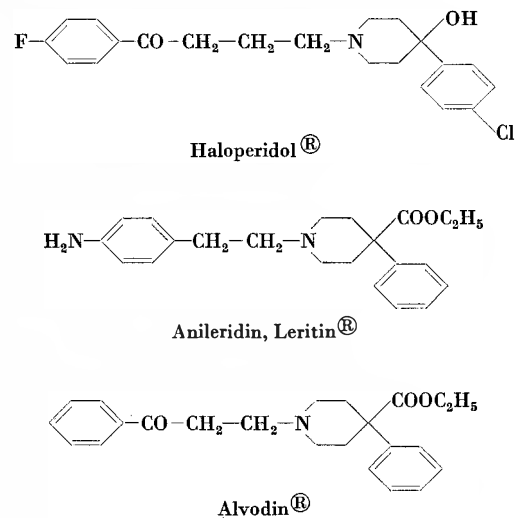
genen Depression. Als letztes Erzeugnis dieser Reihe sei das Tersavid®^{62a} erwähnt, das zwar wohl auch einen Monoaminoxidase-Hemmstoff darstellt, aber vor allem zur spezifischen Behandlung von Angina pectoris indiziert ist.

Die progressive Verlagerung des ursprünglichen Indikationsbereiches, die von der Tuberkulosebehandlung über die Behebung psychischer Depressionen zur Therapie der Angina pectoris und anderer Schmerzzustände führt, zeigt besonders deutlich, wie fruchtbar die Forschungsarbeiten an dieser Hydrazinreihe waren. Es darf in diesem Zusammenhang aber auch nicht verschwiegen werden, daß gerade die neuesten Befunde bei verschiedenen Hydrazinderivaten auf hohe Toxizität hindeuten, und daß das letzte Wort in bezug auf Verträglichkeit dieser Ferment-Hemmstoffe noch nicht gesprochen ist.

7. Verschiedenartig aufgebaute Neuroleptica

Die bisher behandelten psychotropen Pharmaka leiteten sich in erster Linie vom Phenothiazin und seinen Verwandten, vom Reserpin, Hydrazinen, den aliphatischen Polyalkoholen und schließlich vom Diphenylmethan ab. In neuester Zeit ist nun eine ganze Anzahl Substanzen beschrieben worden, denen ebenfalls spezi-

Ohne die einzelnen Präparate werten zu wollen, möchten wir einige davon näher besprechen, die in rein chemischer Hinsicht besonderes Interesse verdienen. Beim Haloperidol®⁶³ fällt die große strukturelle Ähnlichkeit mit den neueren Analgetika der Pethidin-Reihe, wie Anileridin, Leritin® oder Alvodin®, sofort auf:



Trotz dieser äußeren Ähnlichkeit wirkt das Präparat jedoch ganz anders, nämlich als Neuroleptikum wie die

⁶⁰ R. KENAMER und M. PRINZMETAL, *Amer. J. Cardiol.* 3 (1959) 542.

⁶¹ N. THAL, *Dis. Nerv. System* 20 (1959) 197.

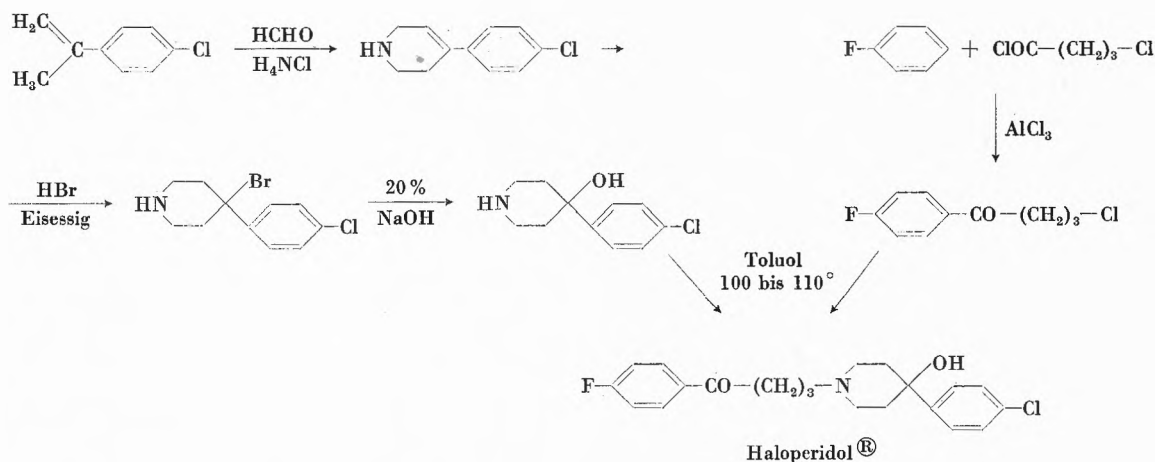
⁶² A. L. SCHERBEL, *Dis. Nerv. System* 21, Sect. II, Nr. 3 (1960) 67.

^{62a} D. A. S. 1088505, H. GUTMANN, O. STRAUB und P. ZELLER, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG.

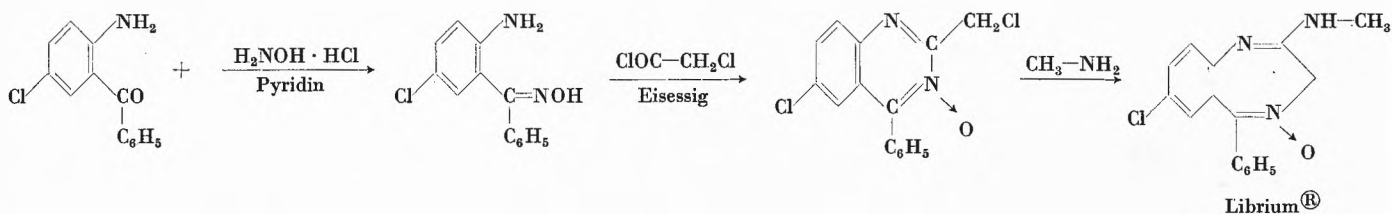
⁶³ P. A. J. JANSSEN und C. J. E. NIEMEGERES, *Arzneimittel-Forsch.* 9 (1959) 765.

Phenothiazine; diese Analogie der pharmakodynamischen Eigenschaften geht sogar so weit, daß es ebenfalls Parkinsonismus hervorruft, wie dies bei verschiedenen Phenothiazinen auch der Fall ist.

Die Herstellung⁶⁴ des Haloperidol® soll folgendes Schema erläutern; besonders interessant ist dabei die Synthese der Piperidinkomponente aus einem *p*-substituierten α -Methyl-styrol durch eine Mannich-Reaktion.



Letztlich ist das Librium® eingeführt worden, welchem die Eigenschaften eines Interneuronenblockers und eines Antikonvulsivums zukommen. Ausgezeichnete Wirkung soll es u. a. bei psychischen Spannungs- und Angstzuständen⁶⁵ haben, wie dies in ausgedehnten klinischen Versuchen in den USA gezeigt wurde. Besonders erwähnenswert ist der letzte Schritt der Synthese, welcher in der Umlagerung des Chinazolin-3-oxides zu einem 1,4-Benzodiazepin-4-oxyd besteht. Diese interessante Synthese einer neuen Körperklasse⁶⁶ sei hier kurz wiedergegeben:



Bei einer Totalsynthese des Emetins wurden 2-Oxo-hexahydro-benzo[a]chinolizine als Zwischenprodukte erhalten und der üblichen, routinemäßig angewendeten pharmakologischen Prüfung unterzogen. Dabei zeigten

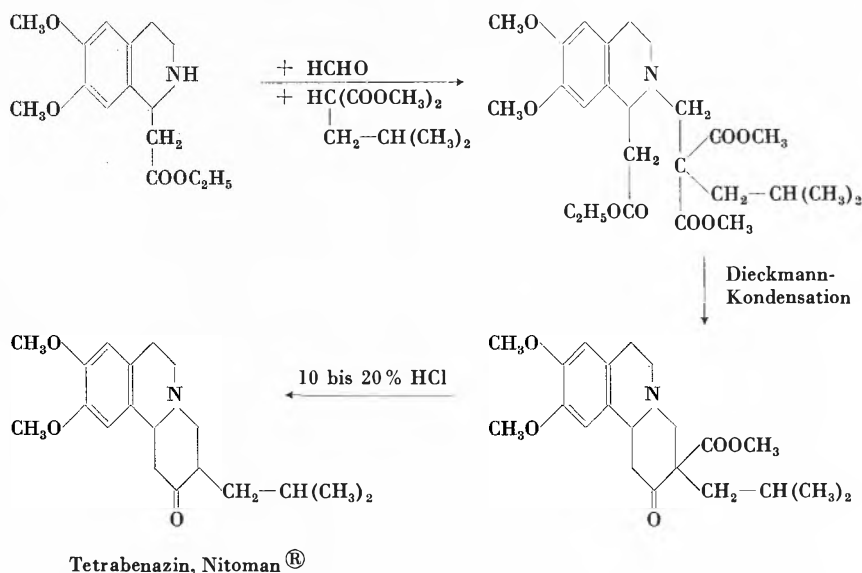
überraschenderweise die 3-alkyl-substituierten Verbindungen narkosepotenzierende und sedative Effekte. Da nach deren Verabreichung der Serotonin- und Noradrenalinhalt im Gehirn bei verschiedenen Tierarten abnimmt⁶⁷, ergibt sich somit ein ähnliches Wirkungsbild, wie es bisher nur von den *Rauwolfia*-Alkaloiden bekannt war; diese Senkung des Catecholamin-Gehaltes scheint sich spezifischer auf das Gehirn auszuwirken als bei

Reserpin. Das beste Präparat dieser Reihe ist vor kurzem unter dem Namen Tetrabenazin, Nitoman®, eingeführt worden; die Indikationen sind dieselben wie jene der «major tranquillizers»⁶⁸. Dauer und Intensität der Wirkung sind geringer als bei Reserpin. Die Verbindung soll vor allem weniger Nebenwirkungen hervorrufen; Blutdrucksenkung und Durchfall z. B. kommen bei der Behandlung nicht vor. Wie die Verbindung beim Vergleich mit Reserpin und den Phenothiazinen abschneidet⁶⁹, soll noch abgewartet werden.

Die Herstellung des Präparates⁷⁰ erfolgt auf folgendem Wege:

⁶⁴ P. A. J. JANSSEN, C. VAN DE WESTERINCH, A. H. M. JAGENEAU, P. J. A. DEMOEN, B. K. F. HERMANS, G. H. P. VAN DAELE, K. H. L. SCHELLEKENS, C. A. M. VAN DER EYCKEN und C. J. E. NIEMEGERES, *J. Med. Pharmac. Chem.* 1 (1959) 281.
⁶⁵ G. A. CONSTANT, *Dis. Nerv. System* 21, Sect. II, Nr. 3 (1960) 37.
⁶⁶ DAS. 1 096 362, L. H. STERNBACH, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG.

⁶⁷ A. PLETSCHE, *Science* 126 (1957) 507.
⁶⁸ F. G. STOCKHAUSEN, *Dis. Nerv. System* 21, Sect. II, Nr. 3 (1960) 115.
⁶⁹ M. E. SMITH, *Dis. Nerv. System* 21, Sect. II, Nr. 3 (1960) 120.
⁷⁰ A. BROSSI, H. LINDLAR, M. WALTER und O. SCHNIDER, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 119.



Mit den vorstehenden Ausführungen haben wir versucht, das Gebiet der psychotropen Pharmaka vom chemischen Standpunkt aus zu umreißen. Es ist ein neues Gebiet der Arzneimittelforschung, das bereits in der kurzen Zeit seines Bestehens schöne und vielversprechende Erfolge bei der Behandlung von psychischen Störungen gezeitigt hat. Parallel zu diesen Untersuchungen, die sich bisher hauptsächlich auf die symptomatische

Therapie von Geisteskrankheiten beschränken, sind noch ausgedehnte Versuche im Gange, die die Abklärung der Ursache von geistigen Störungen bezwecken. Sind diese Arbeiten einmal von Erfolg gekrönt, dann werden Chemiker und Pharmakologen in der Lage sein, dem Arzt Mittel in die Hand zu geben, die all diese Übel an der Wurzel packen.

Die Photographie als Teilgebiet der Photochemie*

Von J. EGGERT

Photographisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

I

Im Anfang einer Photoreaktion steht die Absorption der Strahlung als Ausdruck für das Energieerhaltungsgesetz. Reflektierte und durchgelassene Energie hinterlassen keine Wirkung.

Bei den Strahlungsvorgängen haben wir, wie bei der Elektrolyse, zwischen Primärvorgang und sekundären oder Folgereaktionen zu unterscheiden. Bei der Elektrolyse wird der Primärvorgang durch das Gesetz von FARADAY beherrscht. Er spielt sich zwischen Elektronen, Atomen und Ionen ab. Bei den Strahlungsvorgängen erfolgt der Primärvorgang nach dem Gesetz der quantenhaften Absorption und findet zwischen den absorbierenden Molekeln und den Strahlungsquanten $h\nu$ statt.

Der Ablauf der Sekundärvorgänge hängt von den Eigenschaften der Reaktionsteilnehmer ab. Bei der

Elektrolyse kennt man viele Fälle, bei denen die Menge der Reaktionsprodukte in einfachem Verhältnis zu der Zahl der eingesandten Elektronen steht, z.B. in den Coulombmetern. Hier besteht zwischen Elektrizitätsmenge und Stoffumsatz Äquivalenz. Zeigt sich dieser einfache Zusammenhang nicht, etwa infolge der Überlagerung mehrerer verzweigter Nebenreaktionen, so liefert das Faradaysche Gesetz wenigstens den Hinweis zur Deutung der Vorgänge.

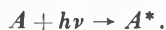
Einen entsprechend einfachen Hinweis für Strahlungsreaktionen enthält das Postulat von EINSTEIN: Jedem absorbierten Strahlungsquant $h\nu$ ist der Ablauf einer elementaren Folgereaktion äquivalent. Dieser Quantenäquivalenzsatz ist aber nicht als Gesetz, sondern lediglich als Postulat aufzufassen, weil die Voraussetzung ungestörter, einfacher Folgereaktionen nur relativ selten gegeben ist. Wie weit EINSTEINS Postulat oder der Grad der Äquivalenz zwischen absorbierter Quantenzahl und

* Nach einem Vortrag, gehalten an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 4. Februar 1961 in Bern.

beobachteter Wirkung erfüllt ist, wird durch die Quantenausbeute φ ausgedrückt:

$$\varphi = \frac{\text{Anzahl ausgelöster Elementarvorgänge}}{\text{Anzahl absorbierter Quanten } h\nu}$$

Obwohl die Grenze naturgemäß verwaschen ist, unterscheidet man zwischen photophysikalischen (P) und photochemischen (C) Reaktionen. In beiden Fällen ist – mindestens formal – anzunehmen, daß die Strahlungsabsorption, wenn auch bisweilen nur für kürzeste Zeit, ein angeregtes Teilchen A^* erzeugt:



Als Folgeaktionen können sich nun mit A^* physikalische und chemische Vorgänge abspielen. Man beobachtet an A^* folgende Arten physikalischer Prozesse (P):

P 1. Fluoreszenz:



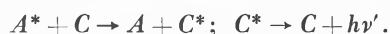
Beispiel: Fluoresceinlösung; absorbiert UV, emittiert grün. Oder Natriumdampf; absorbiert und emittiert gelb (Resonanzfluoreszenz).

P 2. Molekel-Phosphoreszenz, der ein Übergang des angeregten Zustandes A^* in den (längerlebigen) metastabilen Triplettzustand A^{**} vorausgeht.



Beispiel: Feste Lösung von Fluorescein in geschmolzener Borsäure. Absorption und Emission wie oben, aber mit Verzögerung der emittierten Energie.

P 3. Sensibilisierte Fluoreszenz, bei der die Anregung von A^* auf eine andere Stoffart C übergeht, die ausschließlich strahlt:



Beispiel: Gemisch von Hg-Dampf mit anderen Metalldämpfen; absorbiert $h\nu_{2537}$, emittiert $h\nu' \leq h\nu_{2537}$.

P 4. Stöße «zweiter Art»:



Beispiel: Alle lichtechten Farbstoffe im Tageslicht.

P 5. Unmittelbar an die Anregung erfolgende Elektronenemission von A^* nachgewiesen durch den äußeren Photoeffekt.

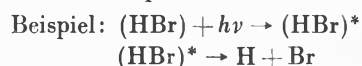
Beispiel: Alkaliphotozellen oder nachgewiesen durch

P 6. den inneren photoelektrischen Effekt.

Beispiele: Lichtelektrische Leitung, Sperrschichtphotoeffekt, Kristallphosphoreszenz (Leuchtstoffe).

Diesen physikalischen Reaktionsmöglichkeiten stehen folgende photochemische Vorgänge (C) gegenüber:

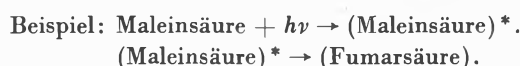
C 1. A^* zerfällt spontan:



Hierauf folgt: $\text{H} + \text{HBr} = \text{H}_2 + \text{Br}$ und $\text{Br} + \text{Br} = \text{Br}_2$;

also $\varphi = 2$, d.h. für jedes absorbierte Strahlungsquant $h\nu$ ($\lambda = 2070 \text{ \AA}$) werden 2 Molekeln HBr in $\text{H}_2 + \text{Br}_2$ zerlegt.

C 2. A^* wandelt sich in eine isomere Form um.

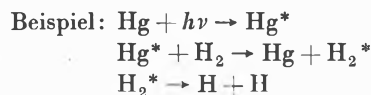


Diese im UV erfolgende Umwandlung erfolgt nur mit geringem φ -Wert ($\varphi = 0,05$), weil die meisten angeregten Molekeln unter Wärmeabgabe in den Grundzustand zurückkehren.

C 3. A^* reagiert mit anderen (artgleichen oder artfremden) Teilchen A oder B, vielfach nachdem A^* zuvor in die längerlebige metastabile Triplett-Form A^{**} übergegangen ist.

Beispiel: Dimerisierung des Anthracens ($\varphi = 0,25$).

C 4. A^* überträgt seine Anregung auf ein anderes Teilchen, das beliebig weiterreagiert, während A zurückgebildet wird (Sensibilisation).



UV-Strahlung zerlegt unter Vermittlung von Hg-Dampf, der UV absorbiert, Wasserstoffmolekeln in Atome.

Auf einem Sensibilisationsvorgang scheint auch die gewaltigste aller Lichtreaktionen zu beruhen, die Assimilation des Kohlendioxyds durch die Pflanzen der Meere und Kontinente. Mengenmäßig übertrifft die Photosynthese die Gesamterzeugung der chemischen und der Metallindustrie, der Kohle- und Erdölförderung um das Mehrhundertfache. Obwohl man noch relativ wenig über den Mechanismus dieses Vorganges weiß, mit dessen Aufklärung sich viele Forschungsgruppen befassen, ist doch nur sicher, daß wir es hier mit einer Reaktion der Energiespeicherung zu tun haben, der von der Technik vorläufig nur in sehr bescheidenem Maße durch Photoelemente nachgeahmt werden kann. Der Wert der Quantenausbeute φ für die Photosynthese ist strittig. In besonders günstigen Fällen der Wachstumsbedingungen ist der Wert $\varphi = 1$ beobachtet worden.

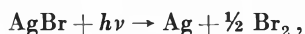
Den energiespeichernden Photoreaktionen stehen solche gegenüber, bei denen das Licht nur eine Auslösung bewirkt. Systeme, in denen solche Auslösevorgänge möglich sind, haben metastabilen Charakter. Ein Gemisch

aus gleichen Raumteilen Chlor und Wasserstoff ist bei erhöhter Temperatur reaktionsfähig, in der Kälte aber relativ lange beständig. Bestrahlung mit blauem Licht bewirkt jedoch die Vereinigung der beiden Gase zu Chlorwasserstoff, unter Umständen explosionsartig. Der Grund für dieses Verhalten ist – ebenso wie bei der Phosgen-Reaktion –, daß blaue Strahlung die Chlor-molekel in zwei Chloratome aufspalten kann, die anschließend eine Kettenreaktion auslösen. Immer dann also, wenn Systeme dieser Art vorliegen, sprechen wir von Auslösevorgängen, deren φ -Wert um Größenordnungen höher liegen kann, als sie bei energiespeichernen Reaktionen beobachtet werden.

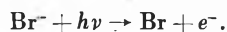
II

Nachdem wir in ganz großen Zügen den Rahmen skizziert haben, in dem sich photochemische Vorgänge abspielen, kommen wir zu der Frage, in welche Gruppe der aufgeführten Reaktionsarten der photographische Prozeß einzuordnen ist. Das hängt davon ab, in welchem Umfange wir ihn betrachten. Rechnen wir ihn von der Belichtung bis zum fertig entwickelten Negativ, so müssen wir den photographischen Prozeß zu den Auslösevorgängen zählen. Die lichtempfindliche Silberhalogen-Schicht bildet nämlich zusammen mit dem reduzierenden Entwickler ein reaktionsfähiges System, das in hinreichend langer Zeit unter allen Umständen Silber liefert, während dieser Reduktionsvorgang zu besonders raschem Ablauf ausgelöst wird, wenn an bestimmten Stellen der Schicht das Licht vorgearbeitet und einen die Reduktion beschleunigt auslösenden Katalysator gebildet hat. Betrachten wir aber nur die Lichtreaktion allein, also die Erzeugung jenes Katalysators oder Entwicklungskeims, dann haben wir einen energiespeichernen Vorgang wie die Photosynthese vor uns.

Man könnte vielleicht annehmen, daß die Photolyse der Silberhalogenide ähnlich verläuft wie die des Bromwasserstoffs, die wir oben als Beispiel kurz betrachteten; tatsächlich hat man früher formuliert:



weil bei der Bestrahlung von Silberbromid Silber und Brom als Reaktionsprodukte nachzuweisen sind. Nun tritt aber während der Bestrahlung des Kristalls eine photoelektrische Leitfähigkeit auf, die sich besonders gut nachweisen läßt, wenn der Vorgang innerhalb eines elektrischen Feldes verläuft. Photoelektrische Leitfähigkeit ist aber nur möglich, wenn die Strahlung Elektronen erzeugt. Da die Absorptionsstellen für die Strahlung in den Halogenionen des Kristalls gelegen sind, folgt als Primärvorgang die Entstehung eines (vorübergehend) freien Elektrons gemäß:



Das Elektron durchläuft den Kristall – beschleunigt bei Gegenwart eines elektrischen Feldes –, bis es Gelegenheit findet, ein Silberion Ag^+ zu entladen:



und ein Silberatom zu bilden. Bisher ist also als Wirkung eines absorbierten Strahlungsquants die Bildung je eines Br- und Ag-Atoms festzuhalten, wie es im Grenzfall auch beobachtet wurde ($\varphi = 1$). Er tritt ein, wenn das Br-Atom durch Reaktion mit einem Akzeptor (z.B. mit dem Bindemittel) stillgelegt wird, oder wenn es als Br_2 entweichen kann. In diesem Falle ist die Bruttoreaktion dieselbe, wie wenn «AgBr-Molekeln» ähnlich den HBr-Molekeln zerlegt würden, indessen ist der Mechanismus des Vorganges eben nicht nach C 1, sondern nach P 6 aufzufassen. Bei starken Bestrahlungen kann schließlich eine Rückreaktion des Broms mit dem entstandenen Silber stattfinden, wobei der φ -Wert weit unter 1 sinkt.

Beim normalen photographischen Primärprozeß kommt es freilich gar nicht zu so starken Belichtungen, daß ein sichtbares «auskopiertes» Silberbild entsteht, sondern schon ein «latentes» Bild vermag den Entwicklungsprozeß auszulösen, also in unserer Sprechweise eine Aggregation von wenigen Silberatomen, die wir bereits als Entwicklungskeime bezeichneten. Betrachten wir kurz, wie dieser Vorgang in einfachster Form zu denken ist. Die Oberfläche der Silberhalogenid-Teilchen der photographischen Emulsion wird bei der chemischen Reifung derselben mit Stellen winziger Verunreinigungen versehen, die teils aus Spuren reduzierten Silbers, teils aus Silbersulfid bestehen. Wird nun durch Bestrahlung ein Elektron frei, so lädt es jene Reifkeime negativ auf, woraufhin sich anschließend Silberionen Ag^+ zu jener Stelle begeben und dort entladen werden können. Dabei entsteht ein Silberatom, das den Reifkeim wachsen und durch Wiederholung dieses Vorganges schließlich so groß werden läßt, daß der Reifkeim zum Entwicklungskeim wird.

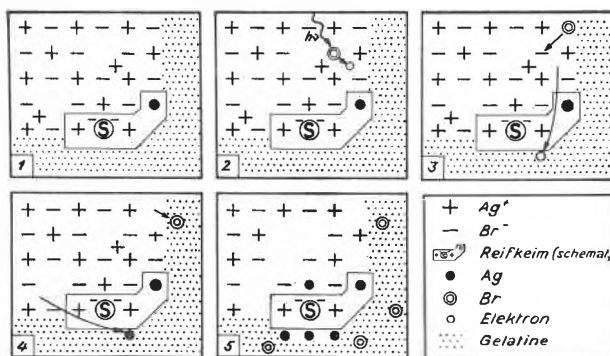


Abb. 1. Schematische Darstellung der Entstehung des latenten Bildes in verschiedenen Stadien des Vorganges (nach Arbeiten von FAJANS, EGGERT und NODDACK, SHEPPARD, POHL und HILSCH, GURNEY und MOTT)

1. Anfangszustand des Silberbromid-Gitters vor der Photolyse
2. Absorption des Quants und: $\text{Br}^- + h\nu = e^- + \text{Br}$
3. Einfangen des Elektrons durch Reifkeime, bestehend aus Silber und Silbersulfid; Wanderung des Bromatoms an die Kristalloberfläche durch «Defektleitung» und Aufnahme durch die Gelatine
4. Anziehung von Ag^+ durch den negativ geladenen Reifkeim, der zum Entwicklungskeim anwächst; dort: $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$
5. Endzustand des AgBr-Gitters nach mehreren gleichen Prozessen

Diese Schilderung, die durch Abb. 1 näher illustriert wird, beschreibt nur den einfachsten Fall. Tatsächlich können die Entwicklungskeime je nach der Art der Belichtung, kurz- oder langfristig, ferner je nach der Wellenlänge des Lichtes und anderen Varianten, die verschiedensten Eigenschaften zeigen, was hier nur angedeutet sei (Schwarzschild-Effekt, Herschel-Effekt und ähnliche Erscheinungen).

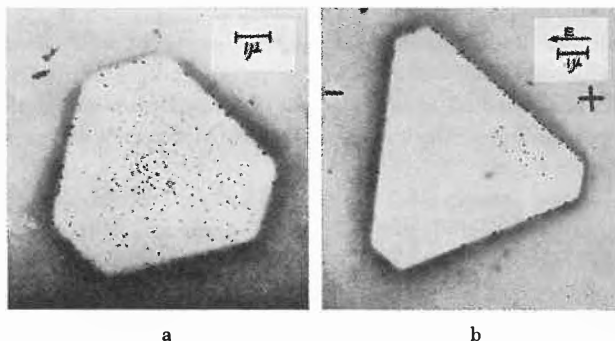


Abb. 2. Silberbromidteilchen einer photographischen Emulsion mit Elektronenblitz belichtet und mit Spezialentwickler zur Sichtbarmachung der Verteilung der Entwicklungskeime behandelt,

a) ohne Gegenwart eines elektrischen Feldes während der Exposition, b) mit Feld in der angegebenen Richtung (nach HAMILTON, HAMM und BRADY, 1956)

Daß bei allen diesen Strahlungsreaktionen elektrische Vorgänge im Spiel sind, sei schließlich an dem vielfach ausgeführten Versuch gezeigt, kurzzeitige Belichtungen in einem elektrischen Felde vorzunehmen. Ohne Feld sind die durch eine Spezialentwicklung sichtbar gemachten Entwicklungskeime über den ganzen Kristall unter Bevorzugung der Oberflächen verteilt (Abb. 2a), während sich bei Gegenwart eines elektrischen Feldes die Keime auf der dem positiven Pol gegenüberliegenden Kristallseite sammeln (Abb. 2b).

In diesem Zusammenhang sei noch auf folgenden Befund hingewiesen. Man kann Silberhalogenid-Sperrschichtzellen aus einer Silbergrundplatte, einer dünnen (20μ) elektrolytisch auf dieser Platte erzeugten Silberhalogenidschicht und einer darüber gedampften, noch dünneren Silberschicht herstellen. Bestrahlt man diese Zellen von der dünnen Deckschicht her, so fließt zwischen Deckschicht und Grundplatte in einem angelegten Außenleiter ein Strom, der im Grenzfalle den Wert $\varphi = 1$ liefert; einem absorbierten Quant ultravioletten Lichts entspricht also ein Elektron im äußeren Stromkreise – eine weitere Bestätigung für die Auffassung, daß der photographische Primärprozeß ein innerer lichtelektrischer Effekt ist. Auch die spektrale Empfindlichkeit der Zellen stimmt mit derjenigen der photographischen Schichten überein.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Description d'un micro-ozoniseur de laboratoire

Les générateurs classiques d'ozone sont le plus souvent fixes et encombrants. Les appareils commerciaux les mieux conçus, compacts, procurent une économie relative de place mais restent lourds à manier. Au surplus, quelle que soit la maniabilité de ces appareils, il est peu recommandé, en raison de leur capacité productrice d'ozone, de les installer ailleurs que dans des locaux spécialement ventilés.

Le chimiste qui doit utiliser l'ozone n'effectue donc généralement pas ses expériences dans son propre laboratoire. Cette obligation entraîne des pertes de temps particulièrement illogiques lorsque les essais nécessitent la mise en œuvre de petites quantités d'ozone. Ce cas s'est présenté à nous et il nous a paru peu opportun d'utiliser pour nos travaux un ozoniseur classique dont le débit aurait été démesuré relativement aux nécessités de l'expérience.

C'est pourquoi, nous avons¹ construit un ozoniseur très simple qui, grâce à sa faible puissance et son encombrement extrêmement réduit, peut être utilisé sans

inconvént au laboratoire. Dans cet appareil, la production et la consommation de l'ozone s'effectuent à quelques centimètres d'intervalle.

L'appareil (voir la figure 1) est en pyrex d'épaisseur standard. Il comporte une électrode centrale *E* de 12 cm de longueur et de 6 mm de diamètre extérieur dans sa partie efficace. Cette électrode est remplie de mercure et connectée à la source de haute tension par l'intermédiaire d'un fil de nickel-chrome de 2 mm de diamètre. Le manchon réfrigérant *R*, mis à la terre, constitue l'électrode neutre. Cette disposition procure une grande sécurité pour l'expérimentateur puisque aucune partie extérieure de l'appareil n'est sous tension en cours de fonctionnement. L'espace annulaire libre compris entre les deux électrodes est de 1,5 mm. Pour les autres dimensions de l'appareil voir la figure 1. Les parties rodées doivent être légèrement lubrifiées avec une graisse à la silicone. Le ballon *B* contient la solution de la substance à ozoniser.

La quantité d'ozone produite (mesurée à l'extrémité du capillaire *C* par titrage iodométrique d'après BOELTER *et al.*²) varie, comme on sait, en fonction de trois paramètres principaux :

¹ E. DEMOLE, Thèse de Doctorat, Paris 1958.

² E. D. BOELTER, G. L. PUTNAM et E. I. LASH, *Anal. Chem.* 22 (1950) 1533.

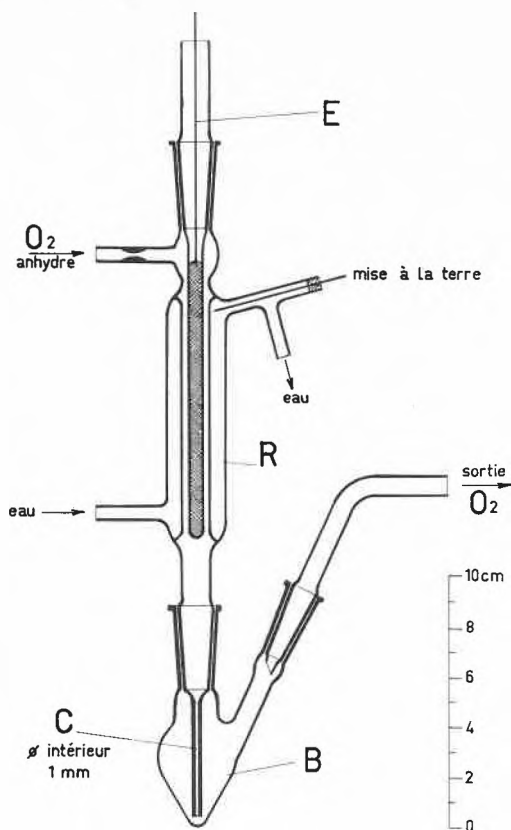


Fig. 1. Micro-ozoniseur de laboratoire

1. la tension appliquée (voir figure 2);
2. le débit gazeux (voir figure 3); la concentration du gaz effluent en ozone diminue lorsque le débit augmente, alors que le rendement en valeur absolue continue de croître jusqu'à la limite approximative de 73 mg O₃/h sous 12 kV;
3. la température de l'eau constituant l'électrode extérieure R, la production d'ozone diminuant avec l'élévation de la température. Pour notre appareil, la variation de la production d'ozone entre 0° et 20° est petite comme le montrent les chiffres suivants :

Température de l'eau de refroidissement

	1°	10°	20°
Production relative d'ozone	1,05	1,00	0,95

Dans des conditions moyennes de fonctionnement (tension d'alimentation de 12 kV, débit gazeux de 1000 cm³/h et température de l'eau de refroidissement de 10°), le gaz effluent contient 4,25% de O₃ en poids, ce qui correspond à une productivité de 53,5 mg O₃/h (1,1 mM). Ce rendement favorable est dû en grande partie aux dimensions très réduites de l'appareil (trajet très court de l'ozone et refroidissement efficace par le manchon R).

Le rendement en O₃ de l'ozoniseur est suffisamment reproductible pour qu'on puisse choisir les conditions de son fonctionnement de manière à obtenir une teneur déterminée en ozone. Toutefois, le rendement de l'appareil tend à varier lentement en fonction du nombre d'heures d'utilisation (avec notre ozoniseur nous avons observé

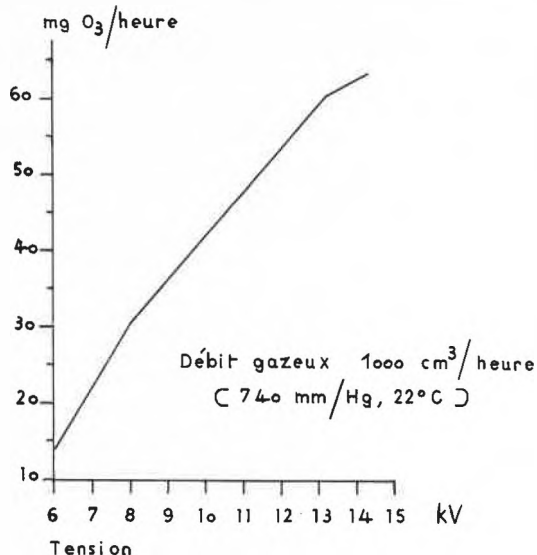


Fig. 2. Quantité d'ozone produite en fonction de la tension appliquée

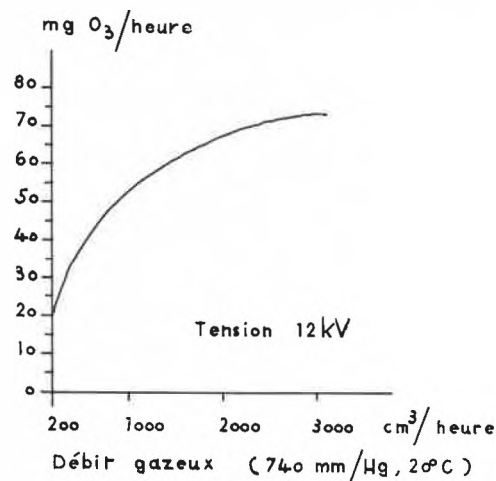


Fig. 3. Quantité d'ozone produite en fonction du débit gazeux

une lente augmentation de productivité) et il est par conséquent nécessaire de procéder de temps à autre à un nouvel étalonnage. On sait par ailleurs que chaque ozoniseur possède un comportement qui lui est propre³. Aussi les chiffres que nous indiquons pour notre appareil ne prétendent-ils pas s'appliquer rigoureusement aux autres ozoniseurs de même construction.

Nous utilisons ce micro-ozoniseur pour le traitement de quantités de substances variant de quelques milligrammes à quelques grammes et pouvons le recommander comme appareil de laboratoire peu coûteux à construire. La puissance électrique consommée est de l'ordre du watt.

Les auteurs remercient la Direction de la maison Firmenich & Cie pour l'autorisation de publier ce travail.

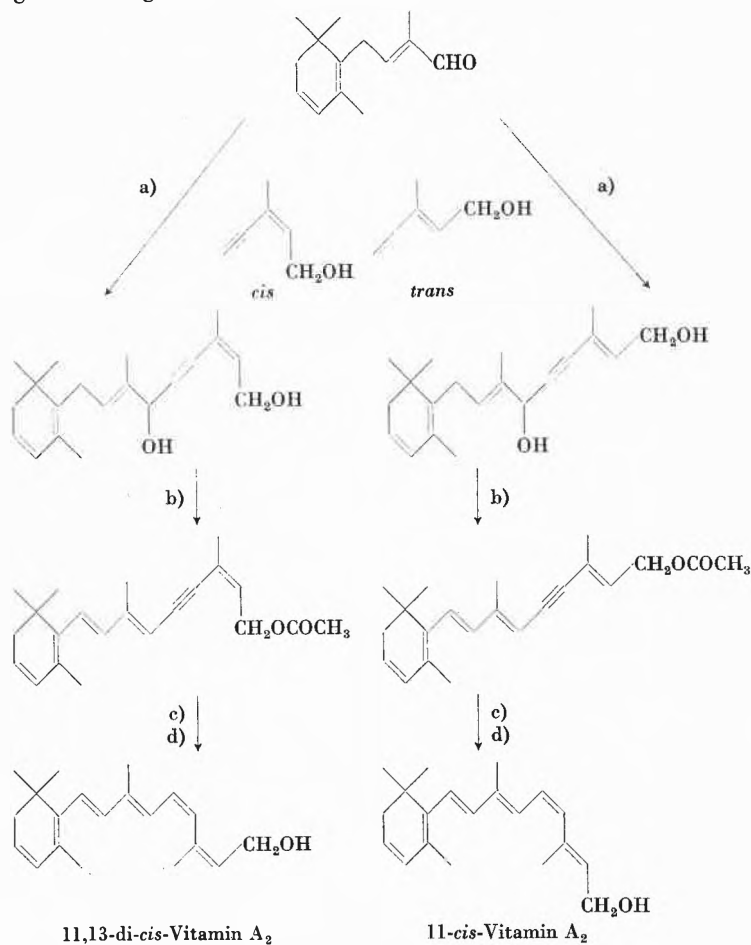
E. DEMOLE et H. WUEST

Firmenich & Cie, Genève, Laboratoires de Recherches
(Direction : Dr M. STOLL)

³ L. I. SMITH, F. L. GREENWOOD et O. HUDRLIK, *Org. Synth.* 26 (1946) 70.

Sterisch gehinderte Raumformen der Vitamine A und A₂*

11-*cis*(neob)- und 11,13-di-*cis*(neoc)-Vitamin A₂ wurden ausgehend von Dehydro-β-C₁₄-aldehyd¹ und den *cis-trans*-isomeren 3-Methyl-2-penten-4-in-1-olen auf folgendem Wege erhalten:



11,13-di-*cis*-Vitamin A₂
a) Grignard-Reaktion
b) Acetylierung, Dehydratisierung

11-*cis*-Vitamin A₂
c) Hydrierung
d) Verseifung

Die der technischen Vitamin-A-Synthese² entsprechende Umkehrung obiger Reaktionsfolge a) → c) → b) → d) gab die höhere schmelzende Kristallform des all-*trans*-Vitamins A₂ und seines Phenylazo-benzoates. Alle früher von uns beschriebenen Präparate von niederem Schmelzpunkt³ konnten in die höher schmelzenden Formen übergeführt werden.

Bei der analogen Darstellung der Vitamin-A-Isomeren⁴ ist es uns gelungen, das 11,13-di-*cis*-Vitamin A in kristalliner Form zu erhalten (Smp. 86–88°). Es ist auffallend, daß von den je 6 Isomeren der Vitamin-A- und A₂-Reihe die 11,13-di-*cis*-Verbindungen den höchsten Schmelzpunkt aufweisen.

O. ISLER, R. RÜEGG und U. SCHWIETER

Chemische Forschungsabteilung
der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

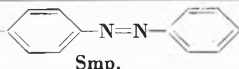
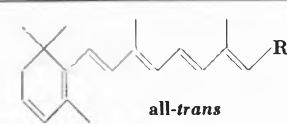
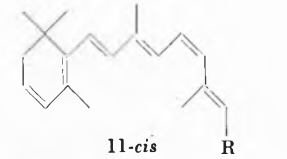
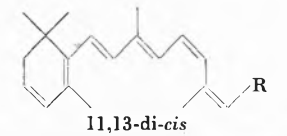
* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 11. Februar 1961 anlässlich der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Fribourg.

¹ O. ISLER, M. MONTAVON, R. RÜEGG und P. ZELLER, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 259.

² O. ISLER, W. HUBER, A. RONCO und M. KOFLER, *Helv. Chim. Acta* 30 (1947) 1911.

³ U. SCHWIETER, *Chimia* 14 (1960) 362.

⁴ W. OROSHNIK, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 2651.

	R = CH ₂ OH Smp.	R = CH ₂ OCO-  Smp.	R = CHO Smp.
 all- <i>trans</i>	63–65°	96–98°	77–78°
 11- <i>cis</i>	ölig	36–38°	ölig
 11,13-di- <i>cis</i>	91–93°	82–83°	ölig (sehr instabil)

Chronique Chronik Cronaca

Werner-Preis. Anlässlich der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Fribourg wurde PD Dr. E. F. LÜSCHER, Leiter der biochemischen Abteilung des Zentrallaboratoriums des Rotkreuz-Blutspendedienstes in Bern, für seine Untersuchungen über die Biochemie der menschlichen Thrombocyten mit dem Werner-Preis ausgezeichnet. – Der Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft wurde an PD Dr. K. BERNAUER, Universität Zürich, und Hoffmann-La Roche & Co. AG., Basel, verliehen für seine Arbeiten über Curare-Alkaloide.

Preis «Atome für den Frieden». Dieser, zum Gedenken an HENRY und EDSEL FORD gestiftete Preis in der Höhe von 75000 \$ wurde für das Jahr 1961 an J. B. COCKCROFT, Cambridge, Nobelpreisträger 1951 für Physik, verliehen.

Universität Zürich. PD Dr. A. S. DREIDING wurde zum Oberassistenten am Organisch-Chemischen Institut der Universität Zürich gewählt.

Die Bundesdelegierten im Stiftungsrat des Nationalfonds. Der Bundesrat hat für die Jahre 1961 bis 1964 als Delegierte des Bundesrates im Stiftungsrat des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung be-

zeichnet: Prof. Dr. P. ROSSET, Neuenburg; Dr. A. LUSSE, Zug; Dr. E. VODOZ, Bern; Oberstbrigadier R. VON WATTENWYL, Bern; Dr. W. GRÜTTER, Bern, und Dr. F. HUMMLER, Bern. Als Delegierte des Bundes im nationalen Forschungsrat des Schweizerischen Nationalfonds wurden bezeichnet: Prof. Dr. H. PALLMANN, Zürich, für die Zeit von 1961 bis 1964, und Prof. Dr. ALOYS MÜLLER, Fribourg, von 1961 bis 1962.

Neuer Delegierter für Atomfragen. Der Bundesrat hat Prof. Dr. U. W. HOCHSTRASSER, zurzeit wissenschaftlicher Attaché bei der schweizerischen Botschaft in Washington, zum Delegierten für Fragen der Atomenergie ernannt anstelle des zum Chef der Abteilung für internationale Organisationen des Eidgenössischen Politischen Departements gewählten Dr. JAKOB BURCKHARDT.

† **Dr. Ernst Staechelin.** Im 69. Altersjahr starb in Basel Ingenieur Dr. ERNST STAEHELIN, Vizepräsident des Verwaltungsrates der Lonza AG.

† **Professor Rudolf Jürgens.** In Berlin starb im 65. Altersjahr Professor RUDOLF JÜRGENS, ehemaliger Leiter der medizinischen Forschungsabteilung der Hoffmann-La Roche & Co. AG, in Basel.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 16. März: Prof. Dr. T. LYNEN (Max-Planck-Institut für Zellchemie und Institut für Biochemie der Universität München), Die Biosynthese der Fettsäuren.

Einführung in die Probleme der Kernenergie für Ingenieure. Die an der Studentagung SIA/SVA vom 24./26. März 1960 in Zürich gehaltenen Referate zur Einführung in die Probleme der Kernenergie für Ingenieure sind in einem Sammelband herausgekommen. Das mit «Kernenergie» betitelte Heft Nr. 30 der «Blauen Reihe» der *Technischen Rundschau* kann zum Preise von Fr. 12.80 beim Verlag Hallwag AG, Nordring 4, Bern, bezogen werden.

Gefahrlose Handhabung von Radioisotopen. In Ergänzung des 1958 erschienenen Handbuches *Safe Handling of Radioisotopes* hat die Internationale Atomenergie-Organisation zwei Beihfte herausgegeben, welche dem kleinen Radioisotopenverbraucher Hinweise technischer und medizinischer Natur zur Lösung der Strahlenschutzprobleme vermitteln. Sie sind beim schweizerischen Depositär, Librairie Payot, Genève, erhältlich.

Broschüre über Äther. Eine neue, 40 Seiten umfassende Broschüre über die Eigenschaften und Anwendungszwecke von Äthern und Glykodiäthern ist von der Union Carbide International Company herausgegeben worden. Sie steht Interessenten kostenlos zur Verfügung. Nachfragen richte man an das Chemicals Department der Union Carbide International Company, 270 Park Avenue, New York 17, N. Y. (U.S.A.), unter Referenz: RF-40524.

Schweizer Mustermesse. Die diesjährige Schweizer Mustermesse in Basel findet vom 15. bis 25. April statt. Als Neuerung wird dabei zusätzlich zu der bestehenden, vor allem auf die Anwendung in der Elektroindustrie ausgerichteten Kunststoff-

gruppe in Halle 2 ein Kunststoffzentrum mit über hundert Ausstellern in Halle 9 geschaffen.

3. Internationaler Aerosol-Kongress. Dieser, von der Föderation Europäischer Aerosol-Verbände (F.E.A.) organisierte und in deren Auftrag von der International Aerosol Association (I.A.A.) durchzuführende Kongress findet vom 4. bis 6. Oktober 1961 im Kunst- und Kongresshaus in Luzern statt. Erstmals ist damit eine Aerosol-Ausstellung verbunden. Interessenten sind gebeten, sich an die Geschäftsstelle der International Aerosol Association, Waisenhausstraße 2, Zürich 1, zu wenden, um das vollständige Kongressprogramm und alle Unterlagen für die Anmeldung zu erhalten.

Zweiter Fortbildungskurs über Kerntechnik am Neuenburger Technikum. Der zweite Kurs dieser Art wird vom 8. Mai bis 9. Dezember 1961 in Locle zur Durchführung gelangen. Auskunft erteilt die Direktion des Neuenburger Technikums in Locle.

18. Internationaler Kongress für reine und angewandte Chemie. An diesem Kongress in Montreal (vgl. *Chimia* 15 [1961] 229) wird Professor G. SCHWARZENBACH, ETH Zürich, einen Plenarvortrag halten über «Metastabile Produkte von anorganischen Molekülen und Ionen, hervorgebracht durch Addition oder Elimination von Protonen». Das dritte und letzte Rundschreiben, das alle weiteren Einzelheiten enthält, wird Mitte März zum Versand kommen und allen zugestellt werden, welche die dem ersten und zweiten Rundschreiben beigelegten Informationskarten eingesandt haben. Weitere Interessenten, die auf die Versandliste gesetzt werden möchten, sind gebeten, sofort den Sekretär des 18. Internationalen Kongresses für reine und angewandte Chemie, National Research Council, Ottawa, Kanada (Drahtanschrift: RESEARCH, Ottawa), zu benachrichtigen.

XXXIII. Internationaler Kongress über Industrielle Chemie. Dieser Kongress findet vom 28. September bis 8. Oktober 1961

in Bordeaux (Frankreich) statt. Interessenten wenden sich an die Commission permanente d'organisation des congrès, 28, rue Saint-Dominique, Paris 7^e.

Internationales Symposium «Le contrôle de la criticité». Die O.E.C.E. veranstaltet dieses Symposium vom 2. bis 5. Mai 1961 in Karlsruhe. Auskunft erteilt l'Agence Européenne pour l'Energie Nucleaire, de l'O.E.C.E., 38, boulevard Suchet, Paris 16^e.

Mobil baut Petrochemiewerk in Neapel. Die Mobil Chimica Italiana S.p.A., ein neugegründetes, mit der Socony Mobil Oil Co. liiertes Chemie-Unternehmen, wird in Neapel eine große Fabrik für die Herstellung von Basis-Chemikalien errichten.

Communications Mitteilungen Comunicazioni

Neue Mitglieder

Brönnimann Matthias Dr., Kantonales Technikum, Burgdorf
Hunn Fred Dr., Rebenweg 36, Uster
Schlunegger Urs Peter, lic. phil. nat., Bielstraße 23, Lyß

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 9 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export/Import

Die schweizerischen Exporte/Importe chemischer Produkte betragen im Monat Dezember bzw. Januar bis Dezember 1960:

Warenbezeichnung	Kapitel	Export		Import	
		Beträge in 1000 Franken			
		Dezember	Total*** Jan.-Dez.	Dezember	Total*** Jan.-Dez.
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	2 771	33 008	11 007	112 832
Organische chemische Erzeugnisse	29	45 504	425 286	30 667	343 356
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	37 859	354 580	5 219	49 414
Düngemittel	31	84	2 380	2 227	35 417
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinten	32	42 478	432 618	6 958	72 041
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	5 402	53 048	2 666	26 399
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	3 539	39 289	2 423	21 805
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	639	7 701	769	9 311
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36*	196	1 077	215	1 807
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37**	18	145	187	2 187
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	13 563	117 093	4 471	50 216
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktivmassen und Kautschukwaren	39	10 693	111 126	19 451	193 267
Diverse Chemikalien diverser nicht aufgeführter Kapitel	div.	2 146	27 073	9 984	109 455
Total		164 892	1 604 424	96 244	1 027 507

* Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10

** Nur Position 3708.01

*** Definitive Ergebnisse der Oberzolldirektion

Japan

Der dem japanischen Finanzministerium vorgelegte Entwurf zu einem neuen Zolltarif sieht 2190 Warenpositionen vor gegenüber bisher 943. 1557 Positionen sollen keine Änderungen erfahren, während vorgesehen ist, 253 Positionen zu erhöhen und 380 zu reduzieren. Der Zollansatz für organische Pharmazeutika soll keine Änderung erfahren.

Ekuador

Für Waren der Liste 2 sind seit dem 16. Dezember 1960 bei der Einfuhr keine Depots mehr zu stellen. Somit ist nur noch die Importsteuer auf den cif-Wert zu entrichten, die für diese Waren 10% beträgt.

Pakistan

Am 1. Januar 1961 erfolgte die Umstellung der pakistanischen Währung auf das Dezimalsystem. Darnach wird die pakistanische Rupie (pRs) aus 100 Paise bestehen. Bis Ende 1959 war sie in 16 Annas oder 64 Pice oder 192 Pies aufgeteilt.

Die gesamtschweizerischen Exporte/Importe betragen im Monat Dezember bzw. Januar bis Dezember 1960:

Warengruppen	Export		Import	
	Beträge in 1000 Franken			
	Dezember	Total *** Januar–Dezember	Dezember	Total *** Januar–Dezember
Maschinen und Apparate	203 450	1 818 760	87 235	901 506
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	46 932	455 166	40 520	362 901
Optische, medizinische Instrumente und Apparate	31 184	306 454	14 828	136 437
Diverse Fahrzeuge	4 874	66 515	37 118	789 301
Diverse Metalle	41 212	427 238	136 217	1 354 731
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	17 603	213 582	22 423	238 971
Uhren	131 661	1 259 243	3 123	29 751
Chemische Erzeugnisse	164 892	1 604 424	96 244	1 027 507
Textilien	89 892	995 057	101 440	970 550
Erzeugnisse übriger Industrien	87 958	984 307	370 601	3 836 472
Total	819 658	8 130 746	909 749	9 648 127

Frankreich

Der ab 1. Januar 1961 geltende Zolltarif wurde im *Journal Officiel* vom 29. Dezember 1960 veröffentlicht. Er enthält in verschiedenen Spalten die ungekürzten Zollsätze des EWG-Außentaris, die nach dem Beschleunigungsbeschluß angeglichene Außenzollsätze für Waren aus meistbegünstigten Nichtmitgliedländern der EWG sowie der EWG-Zollsätze. Im *Journal Officiel* vom 5. Januar 1961 wurden neue französische Liberalisierungsmaßnahmen veröffentlicht. Darnach sind rund 250 Zollpositionen, insbesondere Rohstoffe, von allen mengenmäßigen Beschränkungen befreit. Die neue Liste ersetzt jene vom 23. Februar 1960.

Belgien

Der neue, ab 1. Januar 1961 geltende Belgisch-Luxemburgische Einfuhrzolltarif wurde am 15. Dezember 1960 im *Moniteur Belge* veröffentlicht. Er enthält zwei Zollspalten, eine für EWG-Waren und eine zweite für Waren aus anderen Ländern.

Jugoslawien

Das Unternehmen «Karbon» in Zagreb hat kürzlich die Produktion von Farben für die Lederindustrie aufgenommen. Diese Farben mußten bisher aus dem Ausland eingeführt werden.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Beiträge zur Physik und Chemie des 20. Jahrhunderts. LISE MEITNER, OTTO HAHN, MAX VON LAUE zum 80. Geburtstag. Von O. R. FRISCH, F. A. PANETH, F. LAVES und P. ROSBAUD. XI 285 Seiten. Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig 1959. Gebunden DM 29.50. – Anlässlich des 80. Geburtstages von LISE MEITNER (7. November 1958) OTTO HAHN (8. März 1959) und MAX VON LAUE (9. Oktober 1959) ist ein Band mit 26 Veröffentlichungen aus den Arbeitsgebieten der drei Jubilare erschienen. Die Arbeiten berichten über neue Forschungsergebnisse, bringen aber auch Erinnerungen persönlicher Natur. Für Lise Meitner schrieben: K. PRZIBRAM, Erinnerungen an ein altes physikalisches Institut; S. ROSENBLUM, Spectres magnétiques des particules alpha; W. HEITLER, The Penetration of Gamma-Rays through Matter and the Development of Radiation Theory; W. GENTNER, Einiges aus der frühen Geschichte der Gamma-Strahlen; C. S. WU, History of Beta Decay; H. OLSEN und H. WERGELAND, Bremsstrahlung; A. FLAMMERSFELD, Zur Geschichte der Atomkernisomerie; für Otto Hahn: K. E. ZIMEN, Einige Erinnerungen an das Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie; ALEXIS C. PAPPAS, Radiochemical Studies and Short-Lived Fission Products; B. KARLIK, Zu den Grundlagen der Szintillationspektrometrie; GLENN T. SEABORG, Early Radiochemical Investigations of Plutonium; G. VON HEVESY, Einige Anwendungen des radioaktiven Eisens; A. H. W. ATEN, Some Experiments with Astatine; N. RIEHL, Untersuchungen über Kristallwachstum und Mischkristallbildung als Anwendungsgebiet für radioaktive Isotope; H.-J. BORN, Zur Frage der geochemischen Folgerungen aus den Hahnschen Arbeiten über Mitfällungen; H. BADENHAUSEN, H. GÖTTE und L. WIESNER, Die Herstellung radioaktiv markierter Farbstoffe, ausgehend von Benzol, das aus ¹⁴C-Acetylen gewonnen ist; für Max von Laue: P. P. EWALD, Vor

fünfzig Jahren; W. L. BRAGG, The Diffraction of Röntgen Rays by Crystals; F. LAVES, Kristallstruktur und Kristallchemie von Elementen und metallischen Verbindungen; A. GUINIER, L'étude des structures cristallines imparfaites par les rayons X; H. JAGDZINSKI, Struktur- und Phasenbegriff in Mischkristallen; KATHLEEN LONSDALE, Vibrating Atoms in Crystals; W. HOPPE, Organische Moleküle und Röntgenstrahlen; J. M. BIJVOET, Anomalous Scattering in the Determination of Phase and of Absolute Configuration; R. HOSMANN, Struktur von Atomen und Atomaggregaten; G. BORRMANN, Röntgenwellenfelder. – Diese Aufzählung der Titel gibt einen Begriff von der Vielfalt der behandelten Themata, die ein bestimmtes Teilgebiet in meist abgerundeter Form behandeln. W. Nowacki

Chemische Technologie, Band 4: *Organische Technologie II*. 2. Auflage. Von K. WINNACKER und L. KÜCHLER. XXIV + 1153 Seiten. Verlag Carl Hanser, München 1960. Gebunden DM 124.–. – Wenn ein fünfbandiges Sammelwerk im Zeitraum von sieben Jahren eine zweite Auflage erlebt, so ist dies schon ein deutliches Zeichen, daß es bei den Fachgenossen eine gute Aufnahme gefunden hat. Der vorliegende zweite Teil der *Organischen Technologie* von WINNACKER/KÜCHLER ist gegenüber der letzten Auflage beträchtlich erweitert und überarbeitet worden. Fast alle Kapitel sind auf den neuesten Stand gebracht worden. So sind bei den Farbstoffen die Reaktivfarbstoffe, das Spinnfärben von Chemiefasern und der Pigmentdruck neu aufgenommen worden. Desgleichen sind die Textilhilfsmittel und bei den Terpenen das Kolophonium weit stärker als in der früheren Auflage berücksichtigt. Der starken Entwicklung des Kunststoffgebietes ist ebenfalls Rechnung getragen worden, wobei die Niederdrucksynthesen von Polyolefinen, die isotaktischen Polymeren, die Polycarbonate und Polyoxymethylen eingehend behandelt werden.

Auch das Kapitel über natürliche und synthetische Elastomere wurde durch die neuesten technischen Entwicklungen bereichert. Bei den Chemiefasern haben die vollsynthetischen Fasern eine wesentliche Erweiterung erfahren, ebenso sind alle neuen Entwicklungen in der Lederherstellung und bei den Explosivstoffen berücksichtigt worden. Das Kapitel über die Fabrikation der photographischen Filme, Platten und Papiere ist völlig neu gestaltet worden. Das gleiche trifft für das Gebiet der Konservierungsverfahren von Lebensmitteln zu. Das Gebiet der Stärke- und Zuckerindustrie ist in der neuen Auflage zu einem Kapitel zusammengefaßt, wodurch eine straffere Gliederung erzielt wurde. Der Abschnitt über Chemotherapeutika ist gänzlich neu gestaltet und die neuesten Ergebnisse auf dem Gebiet der Hormone und Polypeptide sind berücksichtigt worden. Die chemischen Schädlingsbekämpfungsmittel sind entsprechend ihrer großen Bedeutung weit ausführlicher behandelt und die Abschnitte über Toxykologie stark erweitert worden. Die Neuauflage des «Winnacker/Küchler» wird wiederum das größte Interesse aller Fachleute finden und dürfte in keiner chemischen Bibliothek fehlen. Die Ausstattung des Buches ist vorzüglich, und die darin enthaltenen Fließschemas geben ein klares Bild der jeweiligen chemischen Verfahren.

H. Hopff

Analytische Trennung und Identifizierung organischer Substanzen. Für den Gebrauch in Unterrichtslaboratorien. Von O. NEUNHOEFFER unter Mitarbeit von H. WOGGEN und G. LEHMANN. XII + 116 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1960. Gebunden DM 18.-. – Wenn wir von der Methodik der chemischen Toxikologie absehen, welche auf die grundlegenden vor etwa hundert Jahren erschienenen Publikationen von JEAN STAS und JULIUS OTTO zurückgeht, und wenn wir die Elementaranalyse ausschließen, so wurde eigentlich erstmals von HERMANN STAUDINGER im Jahre 1923 eine Anleitung zur organischen qualitativen Analyse herausgegeben. Unter Berücksichtigung der molekularanalytischen und strukturanalytischen Methodik sollte ein allgemeingültiger Trennungsgang für organische Stoffe geschaffen werden, wie er für anorganische Verbindungen bzw. Ionen seit langem bestand und in den Unterrichtslaboratorien fast ausschließlich geübt wurde. Ausbildungsmäßig ist merkwürdigerweise die organische Analyse jahrzehntlang vernachlässigt worden. Nur Spezialisten, wie z. B. Gerichtschemiker, befaßten sich mit diesem Gebiet. – NEUNHOEFFER hat in seinem knapp gefaßten Werk auf einen allgemeinen Analysengang verzichtet, und zwar aus der Erkenntnis heraus, daß bei der sehr großen Zahl organischer Verbindungen ein solcher gar nicht anzugeben ist. – Die Gliederung des Buches in vier Hauptabschnitte erscheint sehr zweckmäßig. Der 1. Teil (Allgemeine Zusammenhänge) befaßt sich mit den Methoden zur Darstellung einheitlicher Substanzen, wobei die Grundprinzipien der organischen Analyse, nämlich die *Füchtigkeit* und *Löslichkeit* der in Frage kommenden Stoffe, didaktisch klar hervorgehoben werden. Die Prüfung auf einzelne Elemente und vor allem auf funktionelle Gruppen werden behandelt, wobei auf allgemeine Regelmäßigkeiten der verschiedenen physikalischen Konstanten organischer Stoffe hingewiesen wird. Etwas ausführlicher als die Prinzipien der Trennung und Erkennung wird mit Recht auf die Methodik der Papierchromatographie eingegangen. Die Ausführungen über den sinnvollen Gebrauch der chemischen Literatur seien in diesem ersten Teil auch noch hervorgehoben. – Der 2. Teil (Kurzer Trennungsgang) bietet einen Überblick über die zur Anwendung gelangenden Methoden unter bewußtem Verzicht auf einen allgemeinen Trennungsgang, wie er bei STAUDINGER-KERN angestrebt wird. Dieser Teil setzt nach unserer Auffassung die gründliche Kenntnis der organischen Chemie voraus. Durch die Beschränkung auf das Wesentliche gewinnt das Werk an Klarheit. – Der 3. Teil (Identifizierungsreaktionen) befaßt sich hauptsächlich mit strukturanalytischen Reaktionen, welche zu Derivaten führen, welche stabil sind und charakteristische Schmelzpunkte aufweisen. Von diesem Gesichtspunkte aus werden die verschiedenen Stoffklassen behandelt. – Der 4. Teil enthält schließlich in Form von Tabellen Angaben über die physikalischen Konstanten der berücksichtigten Stoffe, d. h. man findet hier die Schmelzpunkte, Siedepunkte, Dichte, Brechungsindizes, welche zur Identifizierung herangezogen werden. – Das Werk von NEUNHOEFFER stellt entschieden eine wertvolle Bereicherung auf dem Gebiete der organischen Analyse im deutschen Sprachgebiet dar und ist für den Unterricht der Chemiker sehr zu empfehlen, es wird aber auch dem in der Praxis stehenden Fachmann viele Anregungen bieten.

A. Bürgin

Encyclopedia of Chemical Technology. Second Supplement Volume. Von R. E. KIRK und D. F. OTHMER. XVI + 970 Seiten. The Interscience Encyclopedia Inc., New York 1960. Gebunden \$ 25.00. – Der zweite Ergänzungsband des wohlbekannten Nachschlagewerkes der technischen Chemie in englischer Sprache enthält in den fast 1000 Sei-

ten gegen 60 unabhängige Artikel. Diese sind alphabetisch geordnet und beziehen sich auf Gebiete bzw. Stoffe, bei denen seit der Herausgabe der Bände des Hauptwerkes größere Fortschritte zu verzeichnen sind bzw. vermehrte Bedeutung erlangt haben. Daß Gebieten, wie demjenigen der Acetylenchemie, der elektrischen Zellen, der Borchemie, der Gaschromatographie, der oberflächenaktiven Stoffe usw., besonders große Kapitel gewidmet sind, ist ein deutlicher Beweis hierfür. Die einzige Ausnahme bildet vielleicht das Kapitel über «Chemical Coding», dessen Länge sich wohl nur schwer rechtfertigen läßt. – Die einzelnen Artikel sind sehr gleichartig und übersichtlich aufgebaut, und den vielen kompetenten Autoren, meist aus Industriekreisen, ist es erstaunlich gut gelungen, sich auf das Wesentliche zu beschränken, so daß sich der Leser über die einzelnen Themata sehr leicht, dennoch aber recht gründlich orientieren kann. Das für jedes Nachschlagewerk wichtige Inhaltsverzeichnis ist klar und übersichtlich, und ein Fachwortverzeichnis, das sich auch auf das Hauptwerk bezieht, erleichtert den Gebrauch des Buches. – Der Ergänzungsband ist zweifelsohne eine empfehlenswerte Bereicherung und insbesondere eine zeitgemäße Erneuerung des wertvollen Nachschlagewerkes.

A. Guyer

Physical Methods of Organic Chemistry. Part III, Vol. I of *Technique of Organic Chemistry*. 3., neubearbeitete und erweiterte Auflage. Herausgegeben von A. WEISSBERGER. XII + 836 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1960. Gebunden \$ 24.50. – Der dritte Teil der Neuauflage von WEISSBERGERs Werk enthält vor allem optische Methoden, zunächst die sichtbaren, ultravioletten, infraroten und Raman-Spektren, die Kolorimetrie und Photometry (W. WEST und Mitarbeiter), die hier im Vergleich zu Band IX dieser Serie in gekürzter Fassung erscheinen. Eine etwas eingehendere Behandlung des nahen Schumann-Gebietes (180 bis 200 m μ), das in den letzten Jahren intensiv und erfolgreich zur Strukturaufklärung herangezogen wurde, wäre wünschbar gewesen. Die Kapitel über Fluoreszenz, Phosphoreszenz und Lichtstreuung (N. WOTHERSPOON und G. OSTER) leiten über zur Polarimetrie (W. HELLER und D. D. FITTS), die uns im Verhältnis zu andern Kapiteln (z. B. Infrarot) zu eingehend beschrieben erscheint, und der damit zusammenhängenden Rotationsdispersion (W. KLYNE und A. C. PARKER). Mit Freude stellt man fest, daß neben H. A. SCHERAGA Professor R. SIGNER (Bern) für die Beschreibung der Strömungsdoppelbrechung zeichnet. Die letzten Kapitel enthalten Kerr- und Faraday-Effekt, Dielektrizitätskonstanten- und Dipolmessungen (C. G. und R. J. W. LE FÈVRE, C. E. WARING und R. L. CUSTER, C. P. SMYTH und J. G. POWLER). Zu bedauern ist, daß in mehreren Kapiteln keine Literaturangaben aus den letzten zwei bis drei Jahren zu finden sind. Trotzdem wird auch der dritte Teil dieses Werkes für den Organiker ein willkommenes Mittel zur Einführung in die genannten Gebiete der physikalischen Chemie sein.

H. Zollinger

Taschenbuch der Stadtentwässerung. 18., verbesserte Auflage. Von K. IMHOFF. 342 Seiten. Verlag Oldenbourg, München 1960. Gebunden DM 15.-. – Die neue Auflage von IMHOFFs Taschenbuch ist wiederum in knapper Form gehalten. Sie führt den Anfänger in ausgezeichneter Weise in die Gebiete des Kanalisationsbaus, der Abwasserbehandlung und des Gewässerschutzes ein. Aber auch für den Fortgeschrittenen ist das Buch von großem Wert, ja, wird ihm meist zum unentbehrlichen Helfer, namentlich wegen der vielen Hinweise auf die Originalliteratur, die in den neueren Auflagen, zum Vorteil des Taschenbuchs, immer zahlreicher wurden. Gegenüber der letzten Ausgabe wurde das Buch an verschiedenen Stellen erweitert, um auch den neuesten Erkenntnissen gerecht zu werden.

F. Zehender

Organic Reactions. Vol. XI. Editor A. C. COPE. VIII + 501 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1960. Gebunden \$ 12.00. – In diesem neuesten Band der jedem Chemiker wohlbekanntesten Reihe werden fünf wichtige Methoden zusammenfassend dargestellt: Die Beckmannsche Umlagerung (Autoren: L. G. DONARUMA und W. Z. HELDT, 156 Seiten, 593 Literaturzitate); die Ringerweiterungsmethoden nach DEMJANOV und TIFFENAU (Autoren: P. A. S. SMITH und D. R. BAER, 32 Seiten, 110 Literaturzitate); die Arylierung ungesättigter Verbindungen durch Diazoniumsalze (die sogenannte «Meerwein-Arylierung») (Autor: C. S. RONDESTVEDT jr., 72 Seiten, 161 Literaturzitate); die Faworski-Umlagerung von α -Haloketonen (Autor: A. S. KENDE, 53 Seiten, 127 Literaturzitate); der Hofmannsche Abbau von Aminen (Autoren: A. C. COPE und E. R. TRUMBULL, 176 Seiten, 391 Literaturzitate). Die Literatur ist in den meisten Fällen bis 1957 bzw. 1958 berücksichtigt, mit einzelnen Ergänzungen noch neuerer Arbeiten. Die Darstellung folgt dem gewohnten, hohen Standard: Einführung, Mechanismus, Anwendungsbereich, ausgewählte Bei-

spiele, tabellarischer Literaturüberblick. Einzelnen Literaturzusammenstellungen ist aus der Anzahl der zitierten Patente ein eminentes technisches Interesse an der betreffenden Reaktion zu entnehmen. Zu dem von COPE und TRUMBULL verfaßten Kapitel ist zu sagen, daß es die sogenannte «erschöpfende Methylierung» nach HOFMANN, den «Hofmannschen Abbau», sowie die neueren Olefinierungsreaktionen mit Hilfe von Aminoxydpyrolysen umfaßt. Hofmannsche Abbaureaktionen an Alkaloiden sind in einer gesonderten Tabelle übersichtlich dargestellt. Alle Methoden besitzen einen überraschend breiten Anwendungsbereich für Synthesen. Der neue Band wird dem präparativ arbeitenden Chemiker in Kürze so unentbehrlich sein, wie die bisher erschienenen zehn Bände bereits geworden sind.

C. H. Eugster

Statistische Methoden für Naturwissenschaftler, Mediziner und Ingenieure. Von A. LINDER. Mathematische Reihe, Band 3. Dritte, umgearbeitete und stark erweiterte Auflage. 484 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1960. Gebunden Fr. 54.-. – Gegenüber der 1951 erschienenen zweiten Auflage wurde der Umfang des im deutschen Sprachgebiet seit Jahren eingeführten Standardwerks verdoppelt. Wie nicht anders zu erwarten, entsprechen die Erweiterungen und Zusätze ganz den Anforderungen der Praxis, die im gleichen Maß steigen, wie die Anwendungen statistischer Methoden weitere Verbreitung finden und allmählich Allgemeingut werden. Insbesondere seien genannt: Abschnitte über orthogonale Vergleiche, über ungleiche Häufigkeiten bei der Streuungszersetzung, über Streuungskomponenten, über orthogonale Polynome bei der nicht-linearen Regression, über Mitstreuungszersetzung (Kovarianzanalyse) und über das Schätzen von Parametern nach dem Verfahren der größten Mutmaßlichkeit (*maximum likelihood*). Die früheren Abschnitte über das Beurteilen von Durchschnitten, Streuungen und Häufigkeiten, über Streuungszersetzung, Korrelation und Regression haben durch die Umarbeitung und neue Anordnung an Klarheit und Tiefe gewonnen. Es ist bemerkenswert, wie es dem Verfasser gelingt, ohne jede Polemik sowohl Vertrauensgrenzen wie Mutungsgrenzen einen angemessenen Platz zuzuweisen, sowohl R. A. FISHER wie A. WALD gerecht zu werden. Das bewährte Prinzip, im gleichen Band sowohl Grundsätze und Anwendungen wie auch, davon getrennt, die theoretischen Grundlagen mathematisch darzustellen, wurde beibehalten, ebenso die Erläuterung aller Verfahren durch zahlreiche aus der Praxis stammende Beispiele. Die durchdachten Rechenschemas, die vielen praktischen Hinweise und nicht zuletzt die vorzügliche Ausstattung tragen ebenfalls dazu bei, die Neuauflage des Buches dem im Titel genannten Personenkreis, insbesondere auch dem wissenschaftlich oder technologisch tätigen Chemiker, zu einem ebenso unentbehrlichen Hilfsmittel ihrer Arbeit werden zu lassen wie die vorhergehenden.

R. Borth

Physical Chemistry of Surfaces. Von A. W. ADAMSON. XIV + 630. Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1960. Gebunden \$ 12.75. – Der Autor will nach seinen eigenen Angaben mit diesem Buch erstens dem vorgerückten Studenten ein Lehrbuch über Oberflächenchemie geben; zweitens sollen dem Chemiker in der Praxis, der selten über eine Spezialausbildung in Oberflächenchemie verfügt, die Grundlagen des Gebietes vermittelt werden, so daß er anschließend den Zugang zu den Originalarbeiten findet. Das Buch will also recht eigentlich ein Lehrbuch der physikalischen Chemie der Oberflächen sein; es stellt damit, soviel der Referent weiß, etwas Neues auf diesem Gebiet dar. – Tatsächlich ist der Lehrbuchcharakter sehr ausgeprägt; das Buch ist zum Teil geradezu eine gedruckte Vorlesung. (Der Autor sagt auch, es sei aus einer wiederholt gehaltenen Vorlesung entstanden.) Die mathematischen Ableitungen sind von viel Text begleitet, das im Text Gesagte ist durch zahlreiche (graphisch zum Teil allerdings nicht ganz geglückte) Figuren verdeutlicht; schließlich wird alles noch durch größenordnungsmäßig hundert «problems» ergänzt, eingeübt, und auch «gewürzt». Welche Gebiete behandelt werden, ersieht man am besten aus den Titeln der dreizehn Kapitel, die wir hier der Einfachheit halber in der Originalsprache wiedergeben: Capillarity. The Nature and Thermodynamics of Liquid-Gas Interfaces. Surface Films on Liquid Substrates. Electrical Aspects of Surface Chemistry. Surfaces of Solids. Long Range Forces. Friction and Lubrication. Wetting, Flotation, and Detergency. Emulsions and Foams. The Surface Area of Solids and an Introduction to Adsorption. Adsorption of Gases and Vapors on Solids; the Surface Area of Solids. Chemisorption and Catalysis. Adsorption from Solution. – Die Kapitel selbst sind reichhaltig; insbesondere werden auch zahlreiche «Anwendungen» der Grunderscheinungen – wenn man so sagen will – besprochen. Am Ende jedes Kapitels wird zusammenfassende und Originalliteratur angegeben. Das Namenregister umfaßt 12 und das Sachregister 27 Seiten.

F. Grün

Lipide Metabolism. Von K. BLOCH. XIV + 411 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1960. Gebunden \$ 10.50. – Das vorliegende Buch, für dessen Qualität der Name des Herausgebers wohl die beste Empfehlung darstellt, ist gewissermaßen ein Analogon zu dem im gleichen Verlage erschienenen Band *Lipide Chemistry*. Von den acht Kapiteln seien hervorgehoben: die Ausführungen über Stoffwechsel der Glyceride von BORGSTRÖM, der ungesättigten Fettsäuren von J. F. MEAD und Bildung und Stoffwechsel der Gallensäuren von S. BERGSTRÖM. ASSELINEAU und LEDERER geben eine Darstellung des Stoffwechsels und der Chemie der Bakterienlipide. Auch Stoffwechsel und Funktion der Phosphatide, enzymatische Aspekte des Fettsäure-Ab- und -Aufbaues und die hormonale Regulation des Fettstoffwechsels finden Berücksichtigung. – Die kurzen, klaren Darstellungen vermitteln in trefflicher Weise einen Einblick unserer heutigen Kenntnisse über den Lipidstoffwechsel, die in den letzten Jahren eine sehr wesentliche Erweiterung und Vertiefung erfahren.

K. Bernhard

Mises au point de chimie analytique pure et appliquée et d'analyse bromatologique, huitième série. Publiées sous la direction de J. A. GAUTHIER. 148 pages. Masson & Cie. Paris 1960. Broché 26 NF. – Parmi les cinq articles que comporte cette série, trois d'entre eux sont d'intérêt général pour le chimiste analyste désireux de rester au courant des progrès de sa discipline. Le premier article, dû à P. CHOVIN, traite de la chromatographie en phase gazeuse, technique moderne par excellence. Après une introduction théorique accompagnée d'une description de l'appareillage, l'auteur établit le palmarès des succès de la nouvelle méthode tout en ne cachant pas que son application reste encore délicate. On lira également avec intérêt l'excellent article d'A. DESVIGNES consacré à l'analyse par voie microbiologique. Grâce à sa haute sensibilité et à sa spécificité, cette méthode permet le dosage de nombreuses substances dans les cas où l'analyse physico-chimique se révèle impuissante. Toutefois les progrès de l'analyse microbiologique sont encore freinés par l'ignorance de beaucoup de réactions enzymatiques. Un troisième article d'intérêt général, dû à G. LE MOAN, concerne un problème devenu particulièrement urgent, celui qui est posé par l'emploi des produits antiparasitaires ou «pesticides» en agriculture. L'auteur s'attache spécialement à décrire les énormes difficultés inhérentes au dosage des résidus toxiques dans l'atmosphère, les sols et les aliments. – L'ensemble est accompagné d'exemples concrets et d'une riche documentation bibliographique. Les deux autres articles s'adressent plutôt aux spécialistes et s'intitulent: Analyse bactériologique des sucres et des sirops (P. DEVILLERS) et Dosage des groupements C-méthyle et identification des chaînes alcoylées dans les molécules organiques (P. PERCHERON).

R. Brochon

Précis d'analyse qualitative. Von R. FLATT. 2. Auflage. 240 Seiten. Payot, Lausanne 1959. Gebunden. – Das Buch ist in drei Teile gegliedert. Im ersten Teil werden die Grundbegriffe der Chemie wässriger Lösungen auf elementarer Basis erörtert. Nach einer kurzen, präzisen Erläuterung der chemischen Formelsprache wird der Begriff des chemischen Gleichgewichts eingeführt und an zahlreichen, geschickt ausgewählten Beispielen demonstriert. Ein Kapitel über Redoxreaktionen beschließt diesen Abschnitt, der durch viele Rechenbeispiele ergänzt ist. Der zweite Teil enthält die gebräuchlichen Nachweisreaktionen für Kationen und Anionen. Dieser Abschnitt ist dank den zahlreichen Tabellen sehr übersichtlich gestaltet. Der abschließende dritte Teil enthält eine ausführliche Anleitung zum klassischen Analysengang. Was die vorliegende Darstellung besonders auszeichnet, ist die Tatsache, daß sie aus einer jahrzehntelangen praktischen Erfahrung hervorgegangen ist. Der Verfasser weiß um die Schwierigkeiten, die dem Studierenden in den ersten Monaten seiner chemischen Tätigkeit begegnen. Beim Durcharbeiten des Buches werden diese Anfangsschwierigkeiten zweifellos behoben, und zugleich wird eine solide Grundlage geschaffen, auf der in den folgenden Semestern aufgebaut werden kann.

P. Schindler

Electrochimie théorique. Par E. DARMOIS et G. DARMOIS. 240 pages. Masson et Cie, Paris 1960. Relié 39 NF. – Il y a deux ans la science française déplorait la perte d'un de ses éminents représentants, EUGENE DARMOIS, membre de l'Institut de France. Le présent volume, rédigé en collaboration avec sa femme, G. DARMOIS, est sa dernière œuvre scientifique. Beaucoup de chapitres, par exemple ceux relatifs à l'électroosmose ou à la surtension de l'hydrogène, qui ont été l'objet d'importants travaux des auteurs, portent fortement l'empreinte des idées personnelles de E. DARMOIS et peuvent être, en quelque sorte, considérés comme un testament scientifique. – Un tiers de l'ouvrage environ est consacré aux propriétés et à la théorie des solutions électrolytiques. On y trouvera un exposé moderne et

bien étoffé sur les difficiles et multiples aspects de la structure interne des électrolytes. Dans les chapitres qui suivent sont discutées, entre autres, les forces électromotrices des piles réversibles avec leurs applications pratiques (mesure du pH etc.), la cinétique des processus aux électrodes (surtension, passivité), la double-couche électrochimique. A côté de ces domaines classiques de l'électrochimie théorique, les auteurs ont aussi abordé toute une série d'autres sujets. C'est ainsi qu'un chapitre est consacré aux phénomènes électrocinétiques (électroosmose, électrophorèse, f. é. m. de filtration), un autre à l'électrochimie des décharges dans les gaz. Bien qu'il s'agisse essentiellement d'un ouvrage sur l'électrochimie théorique, il contient également quelques pages sur des applications pratiques (galvano-plastic, polissage électrolytique). Sans doute, la grande variété des domaines traités sur un espace restreint n'a-t-elle permis, dans beaucoup de cas, que d'aborder brièvement le sujet. Mais il a été ainsi possible de mettre en évidence les aspects les plus divers des mêmes phénomènes fondamentaux. Le jeune ingénieur ou chercheur désireux de s'initier à l'électrochimie théorique trouvera dans le présent ouvrage un guide sûr tandis que, pour le lecteur plus avancé, la mise au point de bien des problèmes constituera une stimulation précieuse.

N. Ibl

Activation Analysis Handbook. Von R. C. KOCH. 219 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden \$ 8.00. — Comme le dit bien le Professeur CH. D. CORYELL dans son introduction, le principe de l'analyse par activation, si clair à comprendre, cache une grande complexité que seul découvre celui qui cherche à l'appliquer à un problème précis. Or, il serait bien malheureux que ces difficultés arrêtent les futurs utilisateurs d'une méthode si élégante. C'est le mérite du Dr KOCH d'avoir préparé, en une monographie d'une présentation impeccable, un guide sûr pour tous ceux que l'analyse par activation attire. — Après une courte introduction rappelant les fondements de la méthode, l'auteur, dans les deux chapitres suivants, étudie brièvement l'aspect théorique de la méthode, puis développe quelques considérations d'ordre expérimental. Avec le 4^e chapitre, l'auteur présente la manière dont il faut utiliser les tables qui suivent, et constituent la partie la plus importante du livre. En plus de 150 pages, la principale table énumère pour chaque élément, dans l'ordre des nombres atomiques croissants, tout d'abord les constantes nucléaires utiles pour l'analyse par activation, puis les différentes réactions nucléaires connues, avec de très nombreux renvois aux mémoires originaux à consulter. Un court glossaire, une abondante bibliographique, et un index terminent cet ouvrage. — En somme, un ouvrage précieux et indispensable à tous ceux qui approchent de près ou de loin cette méthode moderne d'analyse chimique.

P. Lerch

Organic Syntheses, Vol. 40. Von M. S. NEWMAN. VIII + 114 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1960. Gebunden \$ 4.00. — In Fortsetzung der für das organisch-synthetische Laboratorium unentbehrlichen Buchreihe (vgl. Besprechungen der Bände 38 und 39 in *Chimia* 14 [1960] 271) enthält dieser Band weitere 39 gut ausgearbeitete und überprüfte Herstellungsvorschriften organischer Chemikalien. Eine verdienstvolle Gepflogenheit der Herausgeber ist der besondere Hinweis auf die Gefährlichkeit bestimmter Verbindungen. So liegen diesem Bande zwei Separatblätter bei über die anzuwendenden Vorsichtsmaßnahmen bei der Herstellung von Diazomethan und Destillation von Azodicarbonsäureester.

H. Schaltegger

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Organic Coating Technology, Vol. II: *Pigments and Pigmented Coatings*. Von H. F. PAYNE. Seiten 675 bis 1399. John Wiley & Sons, New York/London 1961. Gebunden \$ 17.50.

Introduction to Petroleum Chemicals. A Series of Lectures at the Manchester College of Science and Technology. Von H. STEINER. X + 200 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden 50 s.

Wasser als Löschmittel. Anwendung und Technik im Brandschutz. Bücherei der Brandschutzwissenschaft. Von O. HERTERICH. XII + 235 Seiten. Verlag A. Hüthig, Heidelberg 1960. Gebunden DM 28.—

The Chemistry of Lignin. Supplement Volume, covering the Literature for the Years 1949–1958. Von F. E. BRAUNS und D. A. BRAUNS. X + 804 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden \$ 18.00.

Chemistry of the Amino Acids. 3 Bände. Von J. P. GREENSTEIN und M. WINITZ. 2872 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1961. Gebunden \$ 100.00.

Handbuch der Frischwasser- und Abwasser-Biologie, Band II, Lfg. 7. Von H. LIEBMANN. Seiten 961 bis 1149. Verlag R. Oldenbourg, München 1960. Broschiert DM 20.—

Semiconductor Abstracts, Vol. VI/1958. Herausgegeben vom Battelle Memorial Institute. 528 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1961. Gebunden \$ 14.00.

Nuclear Science Series. Herausgegeben von der National Academy of Sciences. National Research Council, Washington 1960.

NAS-NS 3013: *The Radiochemistry of Beryllium*. Von A. W. FAIRHALL. 58 Seiten. Broschiert \$ 0.75.

NAS-NS 3015: *The Radiochemistry of Zinc*. Von H. G. HICKS. 58 Seiten. Broschiert \$ 0.75.

NAS-NS 3016: *The Radiochemistry of Protactinium*. Von H. W. KIRBY. 80 Seiten. Broschiert \$ 1.00.

NAS-NS 3017: *The Radiochemistry of Iron*. Von J. M. NIELSEN. 42 Seiten. Broschiert \$ 0.50.

L'industrie chimique en Europe, 1959–1960. Etude préparée par le Comité des Produits Chimiques de l'O.E.C.E. 225 Seiten. Herausgegeben von der O.E.C.E., Paris 1961. Broschiert.

Grundlagen der anorganischen Chemie. Von H. KAUFMANN und L. JECKLIN. 136 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau 1960. Broschiert Fr. 6.40, Schul- und Studentenpreis Fr. 5.80.

Infrared Methods: Principles and Applications. Von G. K. T. CONN und D. G. AVERY. VIII + 203 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden \$ 6.80.

The Theory of Transition-Metal Ions. Von J. S. GRIFFITH. X + 455 Seiten. Cambridge University Press, Cambridge 1961. Gebunden 95 s.

Electrode Processes. Discussions of the Faraday Society No. 1, 1947. 338 Seiten. Reprinted by Butterworths, London 1961. Gebunden 60 s.

The Glycolysis and Respiration of Tumors. Von A. C. AISENBERG. XIV + 224 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 8.00.

Physikalische Grundlagen der Chemie-Ingenieur-Technik. Von P. GRASSMANN. Band 1 der «Grundlagen der Chemischen Technik», Verfahrenstechnik der chemischen und verwandter Industrien. Herausgegeben von H. MOHLER und O. FUCHS. 944 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau/Frankfurt am Main 1961. Gebunden Fr. 80.—

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Cibacronblau 2R*, ein Originalprodukt der CIBA, ist eine zum Färben auf nativen und regenerierten Cellulosefaserstoffen universell verwendbare, ausgiebige Blaumarke. Sie läßt sich nach allen Foulard- sowie nach dem Ausziehverfahren färben und bietet wegen ihrer hohen Reaktivfähigkeit insbesondere für das Kalt-Verweil-Färbverfahren großes Interesse. Im Druck eignet sich der Farbstoff für den Direktdruck auf nativen und regenerierten Cellulosefasern, auf naphtholierter Ware, für Buntreserven unter Naphtholblau und unter ® *Cibantin-Klotzfärbungen* sowie für den Direktdruck auf Wolle und Naturseide. Besonders hervorzuhebende Merkmale von *Cibacronblau 2R* sind neben den guten Allgemeinechtheiten die gute Löslichkeit, die leichte Auswaschbarkeit des nichtfixierten Farbstoffanteils und die gute Säure- und Alkalistabilität der Faser/Farbstoff-Bindung. Färbungen und Drucke von *Cibacronblau 2R* eignen sich für die Kunstharzausrüstung und für PVC-Beschichtungen.

® *Cibacronbrillantrot 2GP*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein weiterer Vertreter der P-Marken des *Cibacron*-Sortiments mit spezieller Eignung für die Foulard-Färbverfahren und für den Druck; als P-Marke zeichnet sich der Farbstoff durch sehr gute Auswaschbarkeit nichtfixierter Farbstoffanteile aus. *Cibacronbrillantrot 2GP* ist sehr gut löslich und ergibt Färbungen und Drucke von guten Allgemeinechtheiten und guter Stabilität der Faser/Farbstoff-Bindung. Weitere Vorzüge des Farbstoffs sind das Decken toter Baumwolle sowie die Eignung für Kunstharzappreturen, PVC-Beschichtungen und für Gummierungszwecke. *Cibacronbrillantrot 2GP* wird zum Färben von nativen und regenerierten Cellulosefaserstoffen und von Wolle sowie für den Direktdruck auf allen Cellulosefaserstoffen, Wolle, Naturseide und naphtholierter Ware, überdies für Buntreserven unter Naphtholblau, Anilinschwarz und ® *Cibantin-Klotzfärbungen* empfohlen. Helle bis mittlere Färbungen sind weiß ätzbar.

® Registrierte Marke.

Methoden der Bildaufzeichnung mit Ausnahme der klassischen photographischen Verfahren*

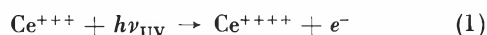
Von J. EGGERT und K. PFISTER

Photographisches Institut der Eidgenössischen
Technischen Hochschule, Zürich

Die klassischen photographischen Verfahren sind wegen ihrer mannigfaltigen Anwendbarkeit unersetzlich. Ein wichtiger Grund für die Vielseitigkeit der Photographie ist ihre Empfindlichkeit für Strahlungen kleiner als 10000 Å (nahes Ultrarot), fast ohne Begrenzung für kürzeste Wellenlängen und Korpuskularstrahlen höchster Energie. Diese Empfindlichkeit offenbart sich aber erst in Zusammenhang mit dem klassischen Entwicklungsvorgang, durch den die primäre Wirkung der Strahlung, gemessen am gebildeten Silber, gewaltig – bis zum Faktor 10^9 – verstärkt werden kann.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, den photographischen Verfahren, die sich der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze bedienen, Methoden an die Seite zu stellen, denen andere Lichtreaktionen zugrunde liegen. Wir betrachten nachfolgend eine Auswahl solcher Systeme, die meistens sogar bereits technische Bedeutung erlangt haben.

Der Photographie mit Silberhalogeniden noch ziemlich nahe steht das «Lichtempfindliche Glas», das von der Corning Gesellschaft im Staate New York (USA) hergestellt wird und über das S.D. STOOKEY¹ berichtet hat. In diesem Glase, das in reduzierendem Milieu erschmolzen wurde, befinden sich dreiwertige Cerionen Ce^{+++} neben einwertigen Goldionen Au^+ . Da die Ce^{+++} -Ionen ultraviolettes Licht absorbieren, können folgende Vorgänge stattfinden:



Im ersten, eigentlichen photochemischen Prozeß wird das aufgenommene Lichtquant $h\nu$ dazu verwendet, das dreiwertige Cerion in vierwertiges Cerion unter Abspaltung eines Elektrons e^- zu verwandeln (Gl. 1). Dieses, im Gegensatz zu den übrigen anwesenden Partnern sehr bewegliche Elektron neutralisiert bei nächster Gelegenheit ein einwertiges Goldion und erzeugt damit ein

Goldatom (Gl. 2). Bei Bestrahlung eines solchen Glases mit UV hinter einem photographischen Negativ entstehen also nach Maßgabe der absorbierten Strahlung Goldatome. Sie sind vorerst unsichtbar und lassen sich erst dann erkennen, wenn man die Glasplatte auf 600°C erwärmt. Mit steigender Temperatur werden die Goldatome zunehmend beweglicher und koagulieren zu größeren, allerdings immer noch ultramikroskopischen Teilchen zusammen, die im Glas ein purpurblaues Sol bilden.

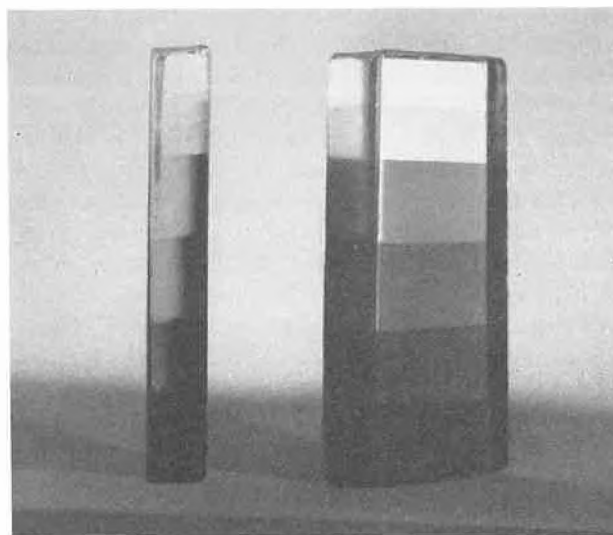


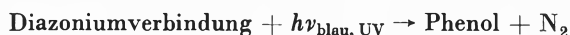
Abb. 1. Front- und Seitenansicht einer stufenweise mit UV bestrahlten Platte aus «Lichtempfindlichem Glas» der Corning Glass Works, Corning, N. Y., nach Entwicklung bei 600°C. Das Bild besteht aus kolloidalem Gold und ist bis weit in die Tiefe der Schicht ausgebreitet

Stufenförmig ansteigende Belichtungen liefern so eine Skala wachsender Dichten, die in der relativ dicken Glasschicht von der Seite betrachtet die zunehmende Ausdehnung in die Tiefe der Schicht erkennen lassen (Abb. 1). Die Empfindlichkeit dieses Verfahrens ist sehr gering, höchstens entsprechend derjenigen photographischer Auskopierschichten. Allerdings ist «Lichtempfindliches Glas» völlig farblos, also nur UV-empfindlich und, mindestens in normalem künstlichem Licht, ohne Gefahr der Verschleierung zu hantieren.

* Nach einem Vortrag, gehalten an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 4. Februar 1961 in Bern.

¹ S.D. STOOKEY, Photosensitive Glass, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 856.

Eine Reihe von Verfahren bedient sich der photochemischen Wirksamkeit von Diazoniumverbindungen. Man faßt diese Gruppe unter dem Namen «Diazotypie» zusammen. Die gemeinsame Reaktion wird am einfachsten formuliert:



Unter der Wirkung kurzwelligen Lichtes wird also aus der Diazoniumverbindung Stickstoff abgespalten, wobei sie in ein Phenol übergeht. Anfangs versuchte man durch weitere Reaktionen mit diesem Phenol eine Bildaufzeichnungsmethode zu schaffen. Erst in den zwanziger Jahren gelang es der Firma Kalle & Co.², einer Anregung von G. KÖGEL zufolge, ein brauchbares Diazotypie-Verfahren zu entwickeln, das in der Folgezeit unter mancher Abwandlung auch von anderen Stellen durchgeführt wurde. Der Kunstgriff bei diesen «Ozalid»-Materialien (OZALID «geschüttelt» aus DIAZOL) ist der, daß man die durch das Licht zersetzte Substanz unbeachtet läßt, dagegen das übriggebliebene Diazoniumsalz auf die eine oder andere Weise in alkalischem Milieu (Ammoniakdampf, Anfeuchten mit dünner Sodalösung) mit einer Kupplersubstanz (z. B. Resorcin) zu einem Azofarbstoff reagieren läßt. Diese Methode erreicht in der ganzen Welt einen gewaltigen Umsatz und hat z. B. die früheren Blaupausen weitgehend verdrängt.

Aber auch der Stickstoff, der bei der photochemischen Zerlegung der Diazoniumverbindungen entweicht, läßt sich zur Bildaufzeichnung heranziehen. Belichtet man Diazoniumsalze, die in geeigneten Bindemitteln (Hochpolymeren) gelöst sind, so kann der Stickstoff nicht wie beim bindemittelfreien Ozalidpapier entweichen, sondern er bleibt in dem glasigen System gefangen. Nach der Belichtung sieht man also nichts. Erwärmt man aber die Schicht, so erweicht das Bindemittel und erlaubt dem entstandenen Stickstoff, kleine «Ballons» aufzublasen, die nach dem Erkalten der Schicht als eine Art Schaum bestehen bleiben. Die Kalvar Corporation in New Orleans, Louisiana (USA), hat mit ihren «Kalfax»-Schichten gezeigt, daß auf diese Weise ein Material beachtlich hoher Auflösung geschaffen werden kann

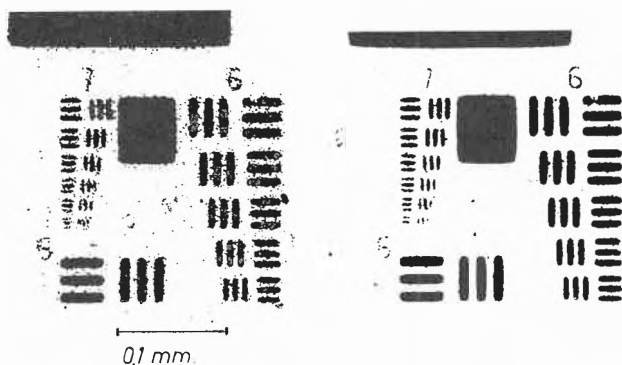


Abb. 2. Mikrophotographische Aufnahme der Kontaktkopie zweier Strichteste auf Kalfax-Film (rechts gesteigertes Auflösungsvermögen im Vergleich zu links). Durchmesser der Bläschen: 0,1 bis 0,3 μ

(Abb. 2). Das Bemerkenswerte bei diesen an sich farblosen Schichten ist, daß die im projizierten Bild beobachtete «Schwärzungsskala» gar nicht auf Lichtschwächung durch Absorption, sondern durch Streuung an den Bläschen beruht.

Ein anderes, im wesentlichen auf chemischen Reaktionen beruhendes Verfahren ist von dem amerikanischen Konzern 3M (Minnesota Mining and Manufacturing Co.) ausgearbeitet und unter der Bezeichnung «Thermofax» verbreitet worden. Auch hier handelt es sich, wie bei den Diazotypien, um eine Kopiermethode, die als Reflexkopie Direktpositive vom Original liefert.

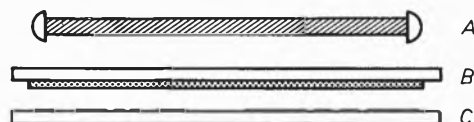


Abb. 3. Schema des Thermofax-Verfahrens des Minnesota Mining and Manufacturing (3M)-Konzerns. A Glühkörper, B thermoaktive Schicht, C Strichvorlage

Abb. 3 zeigt den Vorgang: Von einem kräftig geheizten stabförmigen Glühkörper A fällt die Strahlung durch die aktive Schicht B auf die zu kopierende Vorlage C mit schwarzen Schriftzeichen, deren Farbstoff möglichst auch im Ultrarot absorbieren muß und am besten aus einem dunklen Pigment wie dem Ruß der Drucker-schwärze besteht, jedoch nicht aus wasserlöslichen Tintenfarbstoffen, die das Ultrarot meist durchlassen. Die Strahlung, die nicht in B, sondern nur in den schwarzen Flächen von C absorbiert wird, bewirkt bei hinreichend hoher Temperatur von A eine so hohe Temperatursteigerung in C, daß in der engangliegenden aktiven Schicht eine Reaktion ablaufen kann. Nach verschiedenen Änderungen verwendet 3M in der aktiven Schicht jetzt Substanzgemische, die bei gesteigerter Temperatur einen blauschwarzen Farbstoff liefern. Geeignet sind z. B. Gemische von fettsauren Eisen- oder anderen Schwermetallsalzen und Gallussäure in einem wachsartigen Medium; dieses schmilzt in der Nachbarschaft der erhitzten Schriftzeichen, so daß die beiden Komponenten miteinander reagieren können, im vorliegenden Falle zu Eisengallat, also jener Substanz, mit der unsere Vorfahren schon ihre Briefe geschrieben haben! Freilich darf nicht verschwiegen werden, daß das Auflösungsvermögen dieser Methode nur bescheiden ist und daß das Kopiermaterial vor zu starker Erwärmung geschützt werden muß. Dennoch hat das Verfahren wegen seiner verblüffenden Einfachheit als Kopiergerät «Thermofax Secretary» große Verbreitung gefunden.

Damit wollen wir die chemischen Methoden verlassen und uns drei photophysikalischen Verfahren zuwenden. Das erste bedient sich der Photoleitfähigkeit von Halbleitern; die meistbenutzten sind Selen- und Zinkoxyd-

² MAXIMILIAN SCHMIDT, Diazotypie-papiere und -filme, *Fortschritte der Photographie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1. Band (1938) S. 374, sowie 3. Band (1944) S. 269.

schichten³. In beiden Fällen verfährt man folgendermaßen: Die Schichten werden durch eine Corona-Entladung auf das Potential von einigen hundert Volt gebracht, wobei die Selenplatte positiv, die ZnO-Schicht negativ aufgeladen wird. Soll eine Strichvorlage, z. B. ein Brief, reproduziert werden, so wird das Objekt optisch auf die geladene Schicht abgebildet. Dort wo Licht, also die Helle des weißen Papierhintergrundes, auf die geladene Halbleiterschicht fällt, bricht das Potential nach relativ kurzer Exposition zusammen, während es an solchen Stellen unverändert bestehen bleibt, die nicht vom Licht getroffen werden, die also in unserem Beispiel den schwarzen Buchstaben des Briefes entsprechen. Nach der Belichtung befindet sich dann auf der Halbleiteroberfläche ein «elektrostatisches latentes Bild». Um es sichtbar zu machen, braucht man nur noch gefärbtes Harzpulver entgegengesetzter Ladung über die Schicht zu stäuben und den Staub geeignet zu fixieren. Im Falle des Zinkoxyds, das in einer Bindemittelschicht auf Papier aufgetragen wird, braucht der Harzstaub nur durch eine anschließende Wärmebehandlung in die Unterlage eingeschmolzen zu werden, wobei allerdings zu beachten ist, daß die optische Abbildung der Vorlage wegen der Seitenrichtigkeit über einen Spiegel erfolgen muß. In vieler Hinsicht einfacher ist das Arbeiten mit Selenplatten, bei denen der elektrostatisch angezogene Staub schließlich (wieder elektrostatisch) auf ein beliebiges Papier übertragen werden und dort durch Hitze fixiert werden kann (Abb. 4). Diese von C. F. CARLSON⁴ entscheidend geförderte und von der Haloid XeroX Inc., Rochester (N. Y., USA), ständig weiter entwickelte Methode ist bei Verwendung von beliebig oft benützbaren Selenplatten als Xerographie bekannt, während die ZnO-Papiere von der Radio-Corporation America ursprünglich für das Electrofax-Verfahren vorbehalten waren, jetzt aber allenthalben, z. B. auch in Japan, verwendet werden (Abb. 5).

Eine vielversprechende Variante dieses Verfahrens ist die Parallele zur Röntgenphotographie. Da Röntgenstrahlen ebenfalls imstande sind, Oberflächenladungen der Halbleiter zu vernichten, läßt sich in der Tat eine «Xeroradiographie» oder «Röntgenxerographie» durch-

³ KARL HAUFFE, Elektrophotographie, *Angew. Chem.* 72 (1960) 730.

⁴ CHESTER F. CARLSON, Xerography, *Progress in Photography*, 1955 bis 1958, *The Focal Press* 11 (1958).

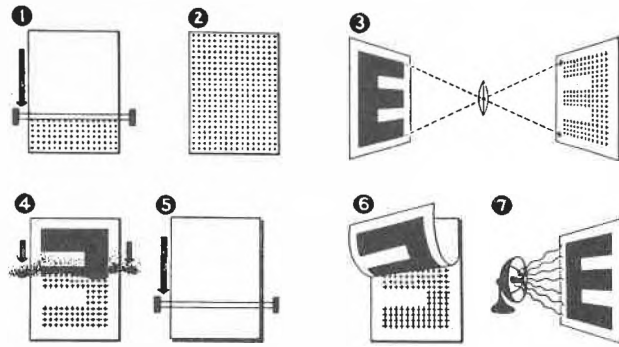


Abb. 4. Schematische Darstellung des Xerographie-Prozesses. 1 und 2: Positive Aufladung der Selenplatte, 3: Belichtung und Erzeugung des latenten elektrostatischen Bildes, 4: Entwicklung durch Bestäuben mit negativ geladenem Harzstaub, 5 und 6: Übertragung des Staubbildes auf positiv geladenes Papier, 7: Fixieren des Bildes durch Einschmelzen des Staubes auf der Papierfaser

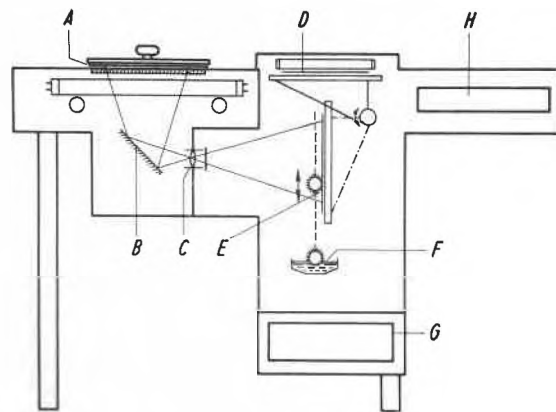


Abb. 5. Schematische Darstellung einer mit ZnO-Papier arbeitenden Kopiermaschine. A Original, B Umlenkspiegel, C Optik, D Aufladung des ZnO-Papiers, E Belichtung und Entwicklung des ZnO-Papiers, F Magnet mit Toner und Eisenpulver, G Elektronik, H Fixierofen

führen⁵. Sie hat für technische Serienuntersuchungen, namentlich in der Flugzeugindustrie an wichtigen Maschinenteilen, eine ständige Verwendung gefunden, weil das Verfahren bei zweckmäßiger Anwendung eine hohe Fehlererkennbarkeit besitzt (Abb. 6). In der Medizin

⁵ R. G. VYVERBERG, H. E. CLARK und J. H. DESSAUER, *Industrial Xerography in 1955 Nondestructive Testing*, May-June 1955; J. H. DESSAUER, G. R. MOTT und H. BOGDANOFF, Die Xerographie von heute, *Schweiz. Photo-Rdsch.* Hefte 1, 2 und 3 (1957); T. T. BICKMORE, M. LEVY und J. HALL, High-Resolution Xerography by Aerosol Development, *Photogr. Sci. Eng.* 4 (1960) 37.

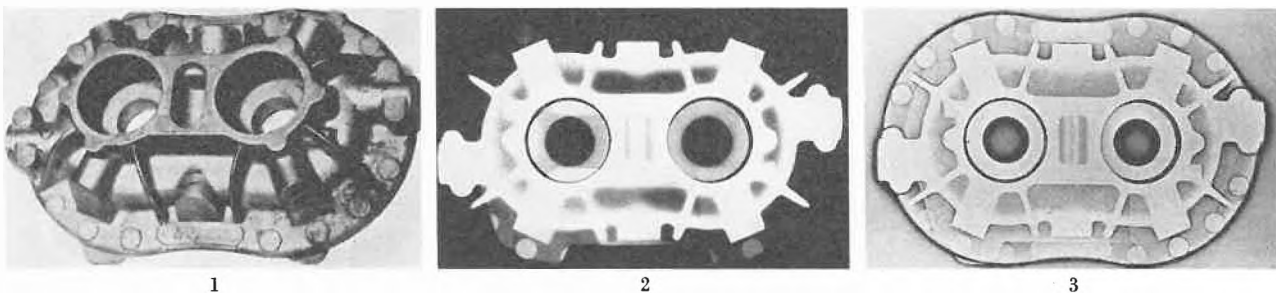


Abb. 6. Werkstückaufnahme, ein Vergleich. 1 normale Photographie, 2 Röntgenphotographie, 3 Röntgenxerographie

wird die Methode vorerst zögernd eingesetzt, weil sie die Empfindlichkeit des photographischen Verfahrens nur knapp erreicht. Immerhin interessiert es sicher, einen Blick auf die röntgenxerographische Aufnahme einer Hand zu werfen, weil bei dem Vergleich mit der entsprechenden Röntgenaufnahme der hervorstechende Unterschied zwischen beiden Bildern deutlich in Erscheinung tritt (Abb. 7). Er besteht darin, daß das Strahlungsrelief der Röntgenstrahlung nach Durch-

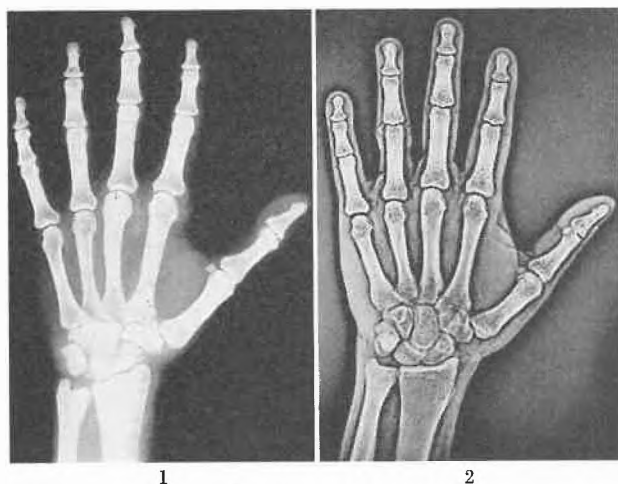


Abb. 7. Handaufnahme. 1 Röntgenphotographie, 2 Röntgenxerographie

setzen des Objektes vom photographischen Prozeß praktisch intensitätsgetreu wiedergegeben wird, während der röntgenxerographische Vorgang vorwiegend nur diejenigen Stellen des Strahlungsreliefs registriert, an denen die Intensität mehr oder weniger starke Änderungen erleidet (Abb. 8).

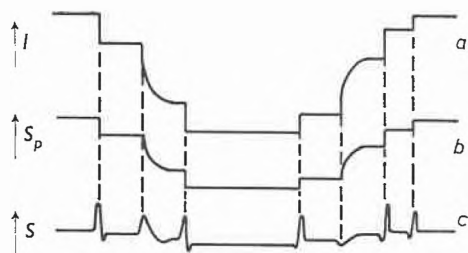


Abb. 8. Schematische Gegenüberstellung von: a Röntgenstrahlintensität I nach Durchstrahlung des Objektes (Röntgenstrahlrelief), b photographische Schwärzung S_p gemäß dem Röntgenstrahlrelief, c röntgenxerographische Schwärzung S_x gemäß dem Röntgenstrahlrelief

Die Photoleitfähigkeit der Halbleiter kann aber, wie der 3M-Konzern gezeigt hat, noch auf andere Weise zur Bilderzeugung herangezogen werden. Wird das Negativ einer Zeichnung oder eines Schriftstückes auf ZnO-Papier abgebildet, so wird dieses an den jetzt hell projizierten Strichen oder Buchstaben leitfähig, so daß senkrecht zur Papierebene leitfähige Stege in die Tiefe des Papiers entstehen. Dieser Effekt wird zum Ablauf einer Elektrolyse ausgewertet, indem man die Unterseite des

Papiers mit einer Aluminiumfolie versieht (Anode), während seine Oberfläche mit einem Wischer behandelt wird, der mit einer Metallsalzlösung getränkt ist (Kathode). An den belichteten Stellen entsteht nunmehr ein elektrolytisches Metallbild, z. B. aus abgeschiedenem Silber gebildet. Schon früher hat man elektrolytische Bilder auf Jodkaliumstärkepapier erzeugt, wobei der Schreibstift an seiner Spitze anodisch Jod ausschied, wenn die Unterlage des feuchten Papiers in einer Metallwalze (Kathode) bestand. Solche Jodstärkebilder sind relativ beständig.

Das zweite photophysikalische Verfahren, das wir betrachten wollen, geht, soweit uns bekannt ist, auf einen Gedanken von M. CZERNY⁶ zurück, der sich schon vor 1938 mit dem Problem beschäftigte, Ultrarotstrahlung zu registrieren, z. B. für Zwecke der Spektralphotometrie. CZERNY ließ die UR-Strahlung auf eine dünne Kollodiumschicht fallen, die rückwärtig berußt war und auf ihrer Vorderseite eine hauchdünne Schicht einer geeigneten Paraffinmischung trug. Das Ganze befand sich in einem hohen, dem Paraffindampfdruck entsprechenden Vakuum. Nach kurzer UR-Exposition verdampfte etwas Paraffin an den bestrahlten Stellen, wodurch die Schichtdicke hier abnahm und an der Änderung der Interferenzfarbe auf normalem photographischem Wege feststellbar war.

Grundsätzlich den gleichen Vorgang dieser «Evaporoskopie» von CZERNY verwendete später, 1943, F. FISCHER bei seinem Eidophor-Verfahren der Fernsehgroßprojektion, das unter entscheidender Mitarbeit von E. BAUMANN und E. GREENER von der Firma CIBA (Gretag) weiterentwickelt wurde⁷. Auch beim Eidophor-Prozeß ist eine dünne Ölschicht der Empfänger, jedoch diesmal nicht für Ultrarotstrahlung, sondern für den Elektronenstrahl der Fernsehöhre, wobei also auch in diesem Falle der gesamte Prozeß im Vakuum abläuft. Die Interferenzphotographie CZERNYS ist aber jetzt, da es sich um Projektion handelt, durch eine Schlierenmethode ersetzt, die es gestattet, das Relief der farblosen Ölschicht auf dem Projektionsschirm (durch ein Barrensysteem) in ein Schwarzweißbild mit allen Halbtönen zu verwandeln (Abb. 9). Was also bei der Kalfax-Schicht durch die Streuung des Lichtes an der mehr oder weniger großen Zahl vorhandener Bläschen geschah, erfolgt hier durch die mehr oder weniger große Dicke der Ölschicht, die natürlich nach der Projektion immer wieder in die ursprüngliche Dicke zurückweicht.

Dieses Verfahren ist zuletzt noch dahingehend modifiziert worden, daß man die für das Fernsehen und seine Großprojektion nur kurzzeitig existenten «Bilder» stabilisiert und auf einen Schmalfilm gebracht hat. Diese Methode hat W. E. GLENN bei General Electric Company

⁶ M. CZERNY und P. MOLLET, Neue Versuche zur Photographie im Ultraroten, *Z. Physik* 108 (1938) 85.

⁷ Eine sowohl historisch als auch technisch gute Darstellung der Methode ist der Broschüre *Eidophor* zu entnehmen, die von der CIBA AG, Basel, 1959 herausgegeben wurde.

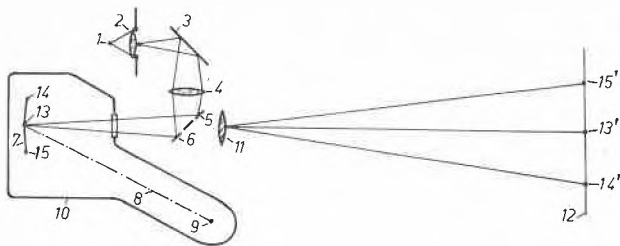


Abb. 9. Optische Gesamtanlage des Eidophor-Projektors. 1 Lichtquelle, 2 Kondensator, 3 Kaltspiegel, 4 Kondensator, 5 und 6 Barrenelemente, 7 Eidophor-Spiegel, 8 Kathodenstrahl, 9 Kathode, 10 Vakuumkammer, 11 Projektionsobjektiv, 12 Projektionsschirm, 13 14 15 Bildpunkte auf dem Eidophor-Spiegel, 13' 14' 15' korrespondierende Bildpunkte auf dem Projektionsschirm

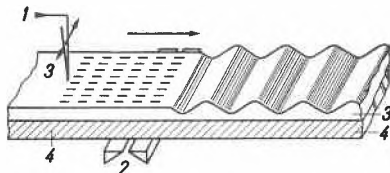


Abb. 10. Thermoplastische Bildaufzeichnung. 1 Elektronenstrahl, 2 Induktionsheizung, 3 thermoplastische Schicht, nach dem Aufladen, Erwärmen und Erkalten mit bildmäßigem Relief versehen (hier gewellt), 4 Filmunterlage

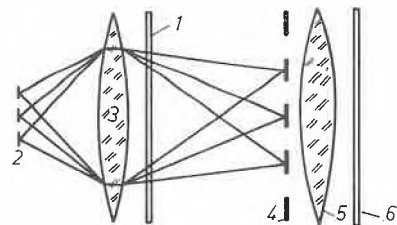


Abb. 11. Projektion von thermoplastischem Film. 1 Film ohne Relief, 2 Lichtquelle: Schlitzreihe, 3 Kondensatorlinse, 4 Barrensystem, 5 Projektionsschirm. In dieser Form erhält der Schirm kein Licht. Ein Oberflächenrelief im Film lenkt die Lichtstrahlen der Schlitzreihen zwischen die Barren und auf den Schirm, wo jetzt ein Schwarzweißbild entsteht

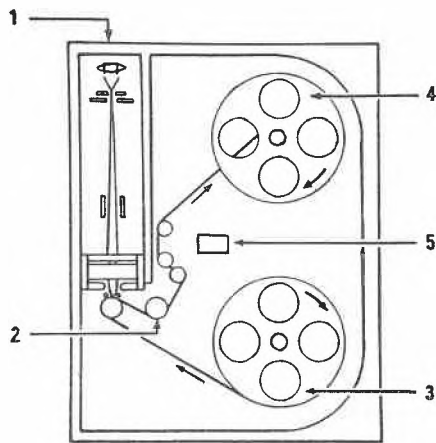


Abb. 12. Apparat für plastische Bildaufzeichnung. 1 Fernsehaufnahmegerät, Elektronenstrahl belädt Film; 2 Induktionsheizung; 3 Abwickelspule; 4 Aufwickelspule; 5 optische Kontrolle

of America ausgearbeitet⁸. Hierfür ist nötig, daß der Elektronenstrahl einen (schichtfreien, völlig farblosen) Film bildmäßig auflädt, so daß er nach dem Erweichen beim Erwärmen ein Relief bildet (Abb. 10). Nach dem Erkalten bleibt dies Relief erhalten und kann mit Hilfe einer Schlierenoptik («Barrensystem») – aber nur auf diese Weise – sichtbar gemacht werden (Abb. 11). Im ganzen vollzieht sich die Arbeitsweise im Sinne von Abb. 12.

Zwar nicht zu unserem Thema gehörig, aber in diesem Zusammenhang doch erwähnenswert sind die Verfahren, die sich der Bildwandlerröhre bedienen. Das Beispiel zeigt nämlich, daß physikalische Methoden auch den normalen photographischen Prozeß sehr wirksam

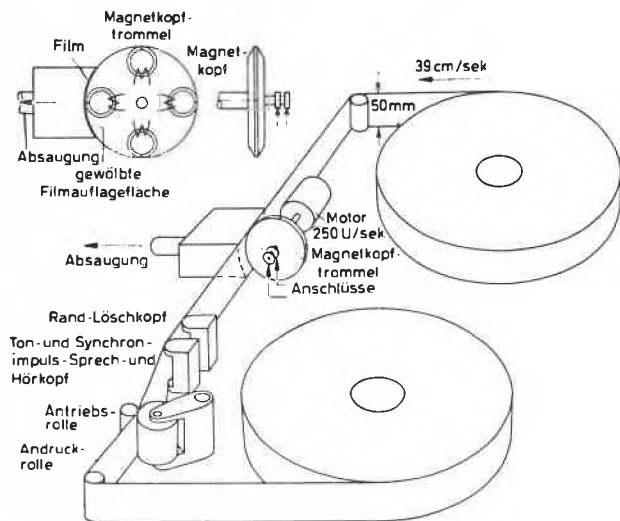


Abb. 13. Prinzipieller Aufbau der Tischplatte des Ampex-Bildaufzeichnungsgerätes

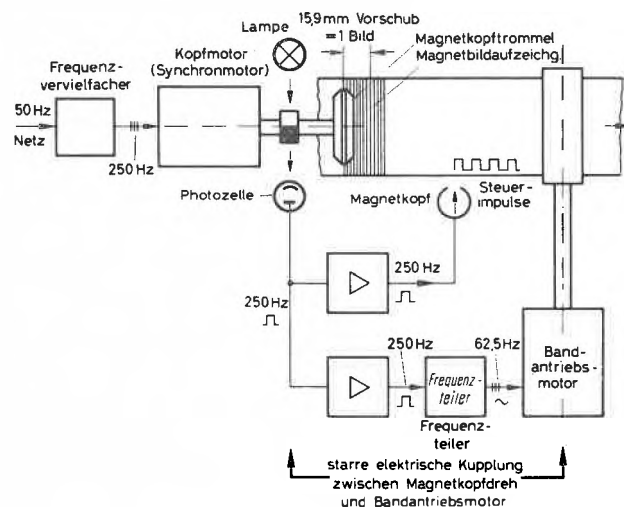


Abb. 14. Schemadarstellung der magnetischen Aufnahme von Fernseh Bildern

⁸ Thermoplastic Recording, veröffentlicht durch Research Information Services, General Electric Co., Research Laboratory, Schenectady, N. Y., USA (Januar 1960), zitiert nach *Perspective 2* (1960) 187, The Focal Press, London.

zu unterstützen vermögen. Ursprünglich wurden diese Röhren nur zur Sichtbarmachung von Infrarot-Bildern, dann aber auch zur Herstellung von lichtstarken Röntgen-Schirmbildaufnahmen verwendet⁹. Man hat sie jetzt aber durch gesteigerte Wirksamkeit (Kaskadenschaltung mehrerer Röhren)¹⁰ sowie Verbesserung der Optik¹¹ soweit entwickeln können, daß Momentaufnahmen bei Mondlicht möglich sind.

Wohl die kühnste Methode der Bildaufzeichnung ist die magnetische – das dritte photophysikalische Verfahren, das wir betrachten. Der Phototeil steckt in der Fernsehrohr, die ihre Impulse normalerweise (mit gehöriger Synchronisation) in den Empfänger sendet. Seit wenigen Jahren hat man es aber gelernt, zuerst in den USA bei der Ampex-Corporation, neuerdings aber auch

⁹ Vgl. W. SCHAFFERNICHT, *Physik. Bl.* 4 (1948) 4; J. DOSSE, *Physik. Bl.* 9 (1953) 66; W. HEIMANN, *Physik. Bl.* 16 (1960) 227.

¹⁰ J. D. MAX GEE, *Imp. Coll. Sci. Technol.*

¹¹ A. BOWERS, NV. Optische Industrie de Oude, Delft.

in Japan, diese äußerst kurzzeitigen Impulse auf einem 7 cm breiten Magnetband, quer zu seiner Laufrichtung, aufzuzeichnen, so daß man unmittelbar nach der Aufnahme die Wiedergabe betrachten kann (Abb. 13, 14). Die Qualität derselben entspricht etwa der eines 16-mm-Umkehrfilms. Die deutschen Rundfunkstellen sind bereits seit einiger Zeit mit mehreren solchen Geräten ausgestattet, die von Siemens den vorliegenden Verhältnissen angepaßt wurden¹².

Unser Überblick hat gezeigt, daß die Photographie durch andere Methoden wiederholt aus ihren Anwendungsgebieten verdrängt wurde. Wir sind aber der Ansicht, daß ihr immer eine bedeutende Domäne verbleiben wird, da ja auch in ihren eigensten Methoden Fortschritte entstehen, wie z. B. in den letzten Jahrzehnten die Farbenphotographie gezeigt hat.

¹² H. FRIESS, Die magnetische Aufzeichnung von Fernsehbildern, *Kinotechn.* 12 (1958) 146.

Über die spektrale photographische Sensibilisation*

Von HANS ZWICKY

Typon AG, Burgdorf

Die beiden wichtigsten Eigenschaften des Halogensilbers für die Anwendung in der Photographie sind die Entwickelbarkeit des latenten Bildes und seine spektrale Sensibilisierbarkeit. Entsprechend ihrer Eigenabsorption ist eine Bromsilberemulsion nur für den kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums, für das Ultraviolett und für energiereichere Strahlung empfindlich. 1873 zeigte VOGEL erstmals, daß man mit Hilfe von Farbstoffen den spektralen Empfindlichkeitsbereich des Halogensilbers erweitern kann; und heute ist man in der Lage, Sensibilisierungen bis etwa 1300 m μ auszuführen.

Die verschiedenen Anwendungsgebiete der Photographie stellen im allgemeinen die verschiedensten spektralen Empfindlichkeitsansprüche an das photographische Material. Beispielsweise sollte ein normaler Schwarzweiß-Amateurfilm in seiner spektralen Empfindlichkeit ungefähr derjenigen des menschlichen Auges entsprechen, damit farbige Gegenstände tonwertrichtig wiedergegeben werden. Ein Farbfilm dagegen erfordert für die drei das farbige Bild aufbauenden Schichten möglichst selektive Empfindlichkeiten, während für viele technische Materialien eine hohe Gelb-Grün-Sensibilisierung mit scharfem Abfall bei etwa 560 μ verlangt wird. Die Spektrogramme einiger Sensibilisierungsfarbstoffe zeigt Abb. 1.

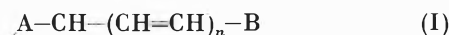
* Nach einem Vortrag, gehalten an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 4. Februar 1961 in Bern.

Aus praktischen Gründen unterteilt man die sensibilisierten Schichten in orthochromatische und panchromatische. Orthochromatisch nennt man ein Material, wenn seine Farbenempfindlichkeit eine Verarbeitung bei rotem Dunkelkammerlicht erlaubt; panchromatisch, wenn über den ganzen sichtbaren Bereich sensibilisiert wurde.

In der ersten Zeit nach der VOGELschen Entdeckung sensibilisierte der Verbraucher seine Platten durch Baden in einer Farbstofflösung selbst. Heute werden die Sensibilisatoren meist vor dem Vergießen der Emulsion direkt zugesetzt. Dies war von dem Moment an möglich, wo Farbstoffe zur Verfügung standen, die die Lagerfähigkeit des photographischen Materials nicht mehr beeinträchtigten.

Sensibilisierungsfarbstoffe

An sich besitzen die verschiedensten Farbstoffe sensibilisierende Eigenschaften, praktisch brauchbar erwiesen sich aber mit ganz wenigen Ausnahmen nur die Polymethinfarbstoffe der allgemeinen Formel I.



A bedeutet darin eine Elektronenakzeptor- und B eine Elektronendonatorgruppe. Als Sensibilisatoren haben die Cyanine, die Oxonole und die Merocyanine, deren Akzeptor- und Donatorgruppen in der Tabelle 1 auf-

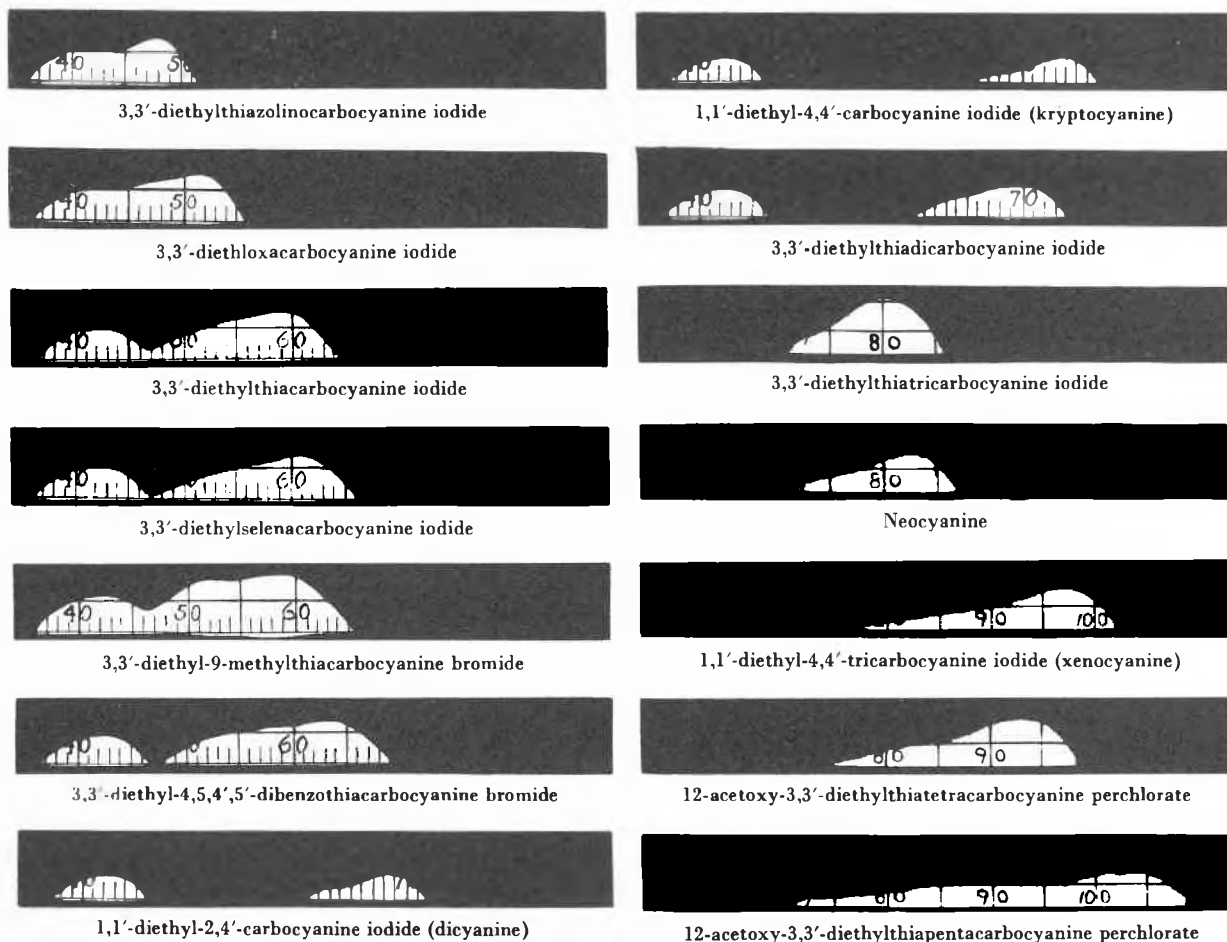


Abb. 1. Sensibilisierungsspektren einiger Farbstoffe in einer Chlor-Bromsilberemulsion (nach MEES, *The Theory of the Photographic Process*)

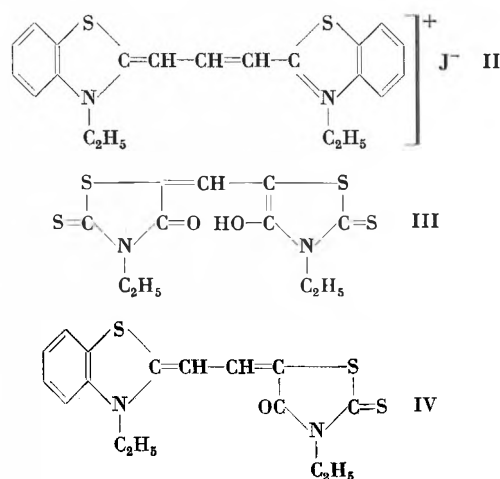
geführt sind, besondere Bedeutung. Eine Neuentwicklung sind die von VAN DORMAEL, NYS und DEPOORTER¹ hergestellten Phosphinine.

Tabelle 1: Elektronenakzeptor- und Donatorgruppen für photographisch wirksame Polymethin-farbstoffe

A	B	Bezeichnung
$\begin{array}{c} + \\ =N \end{array}$	$-N$	Cyanine
$O=C$	$C-O$	Oxonole
$O=C$	$-N$	Merocyanine
$\begin{array}{c} + \\ >P \end{array}$	$=P$	Phosphinine

Die Akzeptor- und Donatorgruppen sind bei den Sensibilisatoren meistens ein Bestandteil irgendwelcher heterozyklischer Ringsysteme wie Thiazole, Oxazole, Selenazole, Imidazole, Thiohydantoin, Rhodanine,

Pyrazolone, Isoxazole usw.² Drei typische Vertreter geben die Formeln II (Cyanin), III (Oxonol) und IV (Merocyanin).



¹ A. VAN DORMAEL, J. NYS und A. DEPOORTER, *Sci. Ind. Photogr.* 31 (1960) 398.

² Siehe z. B. H. ZWICKY, *Chimia* 9 (1955) 37.

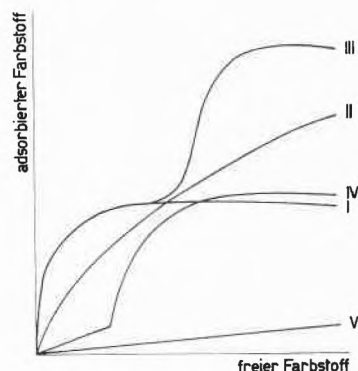
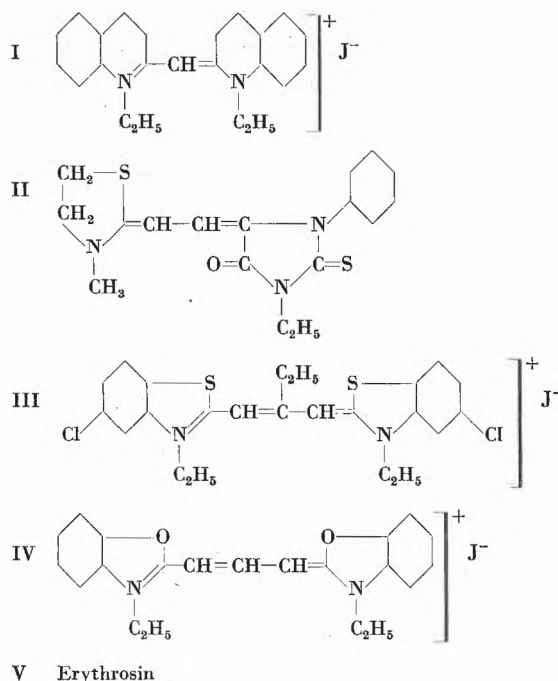


Abb. 2. Adsorptionsisothermen (schematisch) einiger Sensibilisatoren an Silberbromid

Durch die verschiedensten Substitutionen in den heterozyklischen Kernen, in der Polymethinkette, an den Stickstoffatomen, durch die Veränderung der Kettenlänge und durch den Aufbau asymmetrischer Farbstoffe gelangt man zu einer außerordentlich großen Mannigfaltigkeit von Produkten, die alle mehr oder weniger als Sensibilisatoren wirksam sind. Eine neuere ausführliche Zusammenstellung gibt z. B. KIMURA^{3,4}.

Sensibilisierungsmechanismus

Damit eine bestimmte spektrale Sensibilisierung zustande kommt, müssen drei grundsätzliche Bedingungen erfüllt werden:

1. Der Farbstoff muß an der Oberfläche des Halogensilberkornes adsorbiert werden.
2. Der Farbstoff muß in adsorbiertem Zustand im gewünschten Spektralbereich absorbieren.
3. Die durch die Lichtabsorption angeregten Farbstoffmoleküle müssen in der Lage sein, die aufgenommene Energie an das Halogensilbergitter weiterzugeben.

Alle drei Bedingungen sind eng verknüpft mit der Konstitution der Farbstoffe. Bei der Diskussion von Problemen der spektralen Sensibilisierung handelt es sich deshalb meist um Beziehungen zwischen Konstitution und Adsorption, Konstitution und Absorption und Konstitution und Energieübertragung, wobei die drei Fragestellungen zum Teil natürlich voneinander abhängig sind.

³ S. KIMURA, *Sci. Publ. Fuji Photo I* (1953) 76, 2 (1954) 116.

⁴ P. GLAFKIDES, *Chimie photographique*, Paul Montel, Paris, 2^e édition, S. 583.

Adsorption der Sensibilisatoren am Halogensilberkristall

Bei Zusatz eines Sensibilisators zu einer photographischen Emulsion bildet sich ein Gleichgewicht zwischen dem Farbstoff am Halogensilberkorn und dem nicht adsorbierten Farbstoff in der Lösung. Die Bestimmung dieses Gleichgewichtes für verschiedene Konzentrationen bei konstanter Temperatur ergibt die Adsorptionsisotherme, welche für die verschiedenen Farbstoffe in ihrer Form sehr unterschiedlich verlaufen kann. Die bis heute beobachteten charakteristischen Adsorptionsisothermen sind in Abb. 2 schematisch zusammengestellt.

Der einfachste Fall wird dargestellt durch die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme (Kurve I). Charakteristisch ist hier das Erreichen eines Sättigungszustandes, der einer monomolekularen Bedeckung der Kristalloberfläche entspricht. Ebenfalls beobachtet wird die FREUNDLICHsche Adsorptionsisotherme, wo bei steigender Konzentration der adsorbierte Farbstoff weit über die zur Erreichung einer monomolekularen Bedeckung notwendigen Menge ansteigt (Kurve II). Eine doppelte LANGMUIR-Isotherme zeigt Kurve III. Hier wird nach dem Aufbau einer ersten Farbstoffschicht eine zweite darüber gelagert, und da viele Farbstoffe aufgerichtet mit der polaren Seite gegen die Kristalloberfläche adsorbiert werden, nimmt man an, daß die zweite Schicht im umgekehrten Sinne mit den polaren Gruppen nach außen aufgebaut wird. Dieser Fall des 3,3'-9-Triäthyl-5,5-dichlorbenzthiocarbocyanins dürfte aber zu den seltenen gehören. Ebenfalls vereinzelt steht das Erythrosin, einer der wenigen nicht zu den Polymethinen ge-

hörenden Sensibilisatoren, mit seiner geringen Adsorption (Kurve V). Sehr häufig dagegen werden Adsorptionsisothermen mit Umwandlungspunkten beobachtet, wie sie Kurve IV darstellt. Man muß annehmen, daß bei niedrigen Konzentrationen die Farbstoffmoleküle flach auf der Kornoberfläche liegen und bei zunehmender Konzentration aufgerichtet werden, so daß wesentlich mehr Platz zur Verfügung steht; oder aber, daß zu Beginn wohl eine hochgestellte, aber unregelmäßige Adsorption erfolgt, eine höhere Konzentration hingegen eine Zusammenlagerung zu größeren Farbstoffaggregaten bewirkt.

Ein solcher Zustandswechsel wurde schon vor längerer Zeit von SCHEIBE und JELLY⁵ in Lösungen von Sensibilisierungsfarbstoffen nachgewiesen (Abb. 3), und er läßt sich ebensogut an den Sensibilisierungsspektren selbst nachweisen, wie dies Abb. 4 zeigt.

Abb. 3 zeigt das Verhalten des in dieser Hinsicht wohl am besten untersuchten 1,1'-Diäthyl-2,2'-cyaninchlorid (Pseudoisocyanin) in wässriger Lösung bei verschiedenen Konzentrationen. In sehr verdünnter Lösung hat der Farbstoff die für Cyanine typische Absorption mit einem bei längeren Wellen liegenden Hauptmaximum und sehr steilem Abfall und einem kleineren Maximum auf der kurzwelligen Seite. Wird die Farbstoffkonzentration erhöht, so steigt vorerst die Absorption im kurzwelligen Gebiet. Diese neue, als H-Bande bezeichnete Absorption hat bis heute noch keine befriedigende Erklärung gefunden. Bei weiterer Konzentrationserhöhung tritt dann im langwelligen Gebiet eine außerordentlich hohe schmale Absorptionsbande auf, die den durch Zusammenlagerung aus mehreren Einzelmolekülen entstandenen Farbstoffaggregaten oder reversiblen Polymeren zugeschrieben werden muß (J-Bande).

Ein analoges Verhalten zeigen viele Farbstoffe bei der Adsorption am Halogensilberkristall, nur tritt hier – bewirkt durch die Stabilisierung der Farbstoffmoleküle an der Kornoberfläche – die Ausbildung der J-Aggregate oft schon bei geringen Konzentrationen auf und kann auch bei Farbstoffen beobachtet werden, die in Lösung keine J-Bande erkennen lassen.

Wesentlich ist nun, ob und wie weit sich das verschiedene Verhalten der einzelnen Farbstoffe bei der Adsorption auf die Sensibilisierungsintensität auszuwirken vermag. Eindeutig ist sicher, daß die Adsorption eine unbedingt notwendige Voraussetzung für die spektrale Sensibilisierung ist; ebenso eindeutig ist aber auch, daß zwischen der adsorbierten Farbstoffmenge und der Sensibilisierungsintensität keine direkte Beziehung besteht. Beispielsweise ist das Erythrosin (Kurve V, Abb. 2) ein ganz guter Sensibilisator, während das 3,3-Dimethylbenzoxocarbocyanin trotz seiner viel besseren Adsorption nur schlecht sensibilisiert.

Für viele Fälle sehr wichtig hingegen ist die Ausbildung einer J-Bande (auch Sensibilisierung zweiter Art

genannt), weil damit oft sehr intensive, nach längeren Wellen steil abfallende Sensibilisierungen erhalten wer-

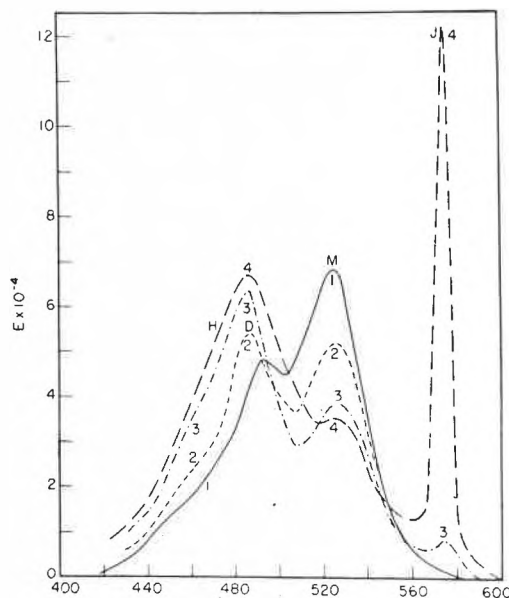


Abb. 3. Absorptionsspektrum von 1,1'-Diäthyl-2,2'-cyaninchlorid in wässriger Lösung bei 25°C. 1–1, $3 \cdot 10^{-5}$ m, 2–1, $3 \cdot 10^{-4}$ m, 3–7, $1 \cdot 10^{-3}$ m, 4–1, $4 \cdot 10^{-2}$ m

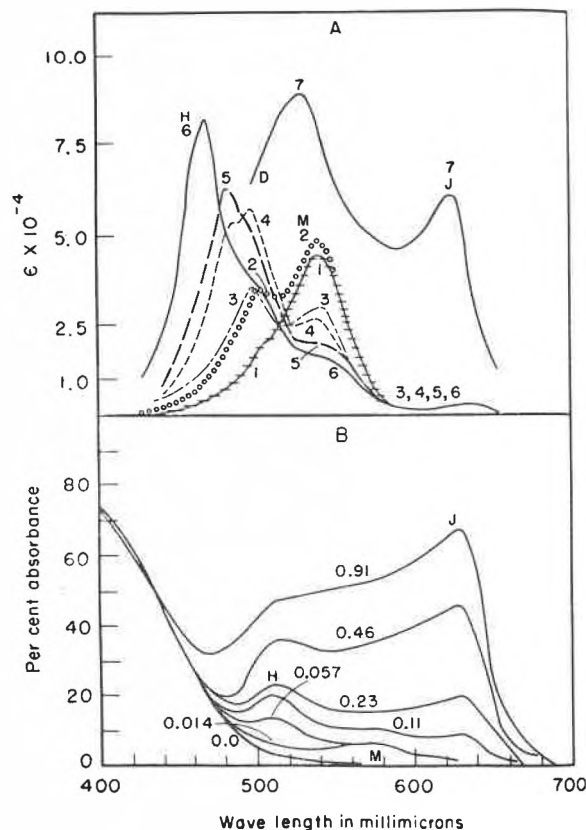
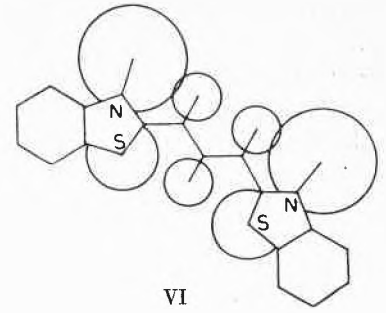
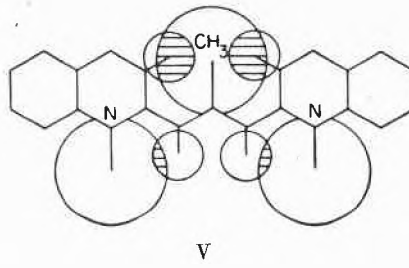
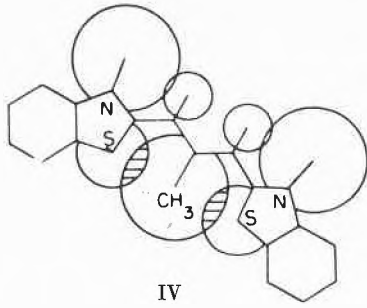


Abb. 4. Absorptionsspektrum von 9-Äthyl-3,3'-Dimethylbenzthiocarbocyanin-Bromid in Wasser und in einer Bromjodemulsion
A: Im Wasser 1 $2 \cdot 10^{-6}$ m, 2 $2 \cdot 10^{-5}$ m, 3 $1 \cdot 10^{-4}$ m, 4 $3 \cdot 10^{-4}$ m, 5 $1 \cdot 10^{-3}$ m, 6 $1 \cdot 10^{-2}$ m, 7 $2 \cdot 10^{-4}$ m mit kolloidem AgBr
B: Bromjodemulsion, 0,93 mg AgBr/cm². Die angegebenen Zahlen geben die μg Farbstoff/cm² an

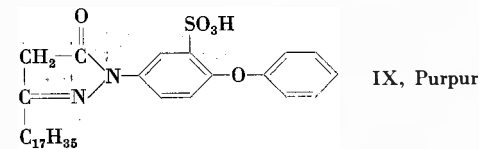
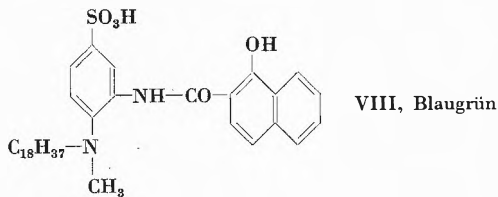
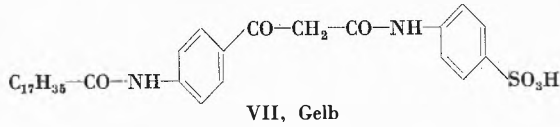
⁵ G. SCHEIBE, *Naturwiss.* 25 75 (1937). Siehe auch MEES, *The Theory of Photographic Process*, Revised Edition, S. 430.



den können, die bei vielen technischen Anwendungen von großer Bedeutung sind. Das Hauptverdienst, die Beziehungen zwischen Konstitution und der Bildungsfähigkeit von J-Aggregaten am Korn genauer untersucht zu haben, kommt L. G. S. BROOKER zu⁶. In diesen Arbeiten wird gezeigt, daß die wesentliche Voraussetzung eine räumlich dichte Packung des Sensibilisator-moleküls ist, aber doch so, daß die Ebenen der beiden heterozyklischen Kerne noch nicht gegeneinander verdreht sind. Formel IV zeigt einen typischen kompakten Farbstoff mit J-Bandenbildung, während der Farbstoff V aus räumlichen Gründen verdreht ist und kaum mehr sensibilisiert. Ist ein Farbstoff locker gebaut (VI), so kann er wohl sensibilisieren, doch braucht es, falls überhaupt noch J-Aggregate gebildet werden, höhere Konzentrationen.

Auch die Einschränkung der Zahl der möglichen Stereoisomeren, wie beispielsweise durch gleiche Substitutionen in den N-Atomen von Imidazolfarbstoffen, führt zu einer Begünstigung der J-Aggregatbildung.

Große Bedeutung bei der Betrachtung der Adsorptionsverhältnisse von Sensibilisatoren besitzt der Einfluß, den all die andern in einer photographischen Emulsion vorhandenen Substanzen auf die Kornoberfläche ausüben. Neben dem Bindemittel, wie Gelatine, können Stabilisatoren, Härtungsmittel, Netzmittel und bei Farbschichten vor allem Kupplungskomponenten mit dem Sensibilisator in Konkurrenz treten, und dieses Kräftespiel an der ohnehin nicht einheitlichen Kornoberfläche ist außerordentlich schwer überblickbar.



Zur Illustration seien zwei Beispiele aus einer Arbeit von KLEIN und MOLL⁷ angeführt. Das erste (Abb. 5) zeigt die Desorption eines bestimmten Farbstoffes durch die drei für den Aufbau eines Farbfilmes notwendigen Kupplungskomponenten. Auf der Abszisse ist die Konzentration der Komponente pro g AgBr aufgetragen, auf der Ordinate die pro g AgBr adsorbierte Sensibilisatormenge. Durch alle drei Komponenten wird der Farbstoff von der Kornoberfläche verdrängt, wenn auch in unterschiedlichem Maße. Der verwendete Farbstoff ist ein einfaches Thiocarbocyanin, die Konstitution der Komponenten geben die Formeln VII bis IX.

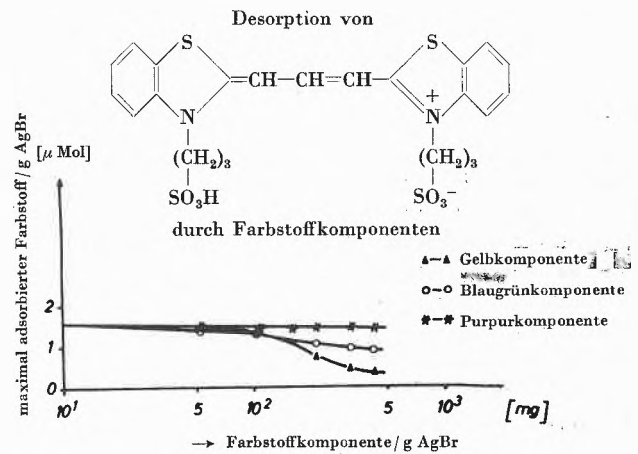
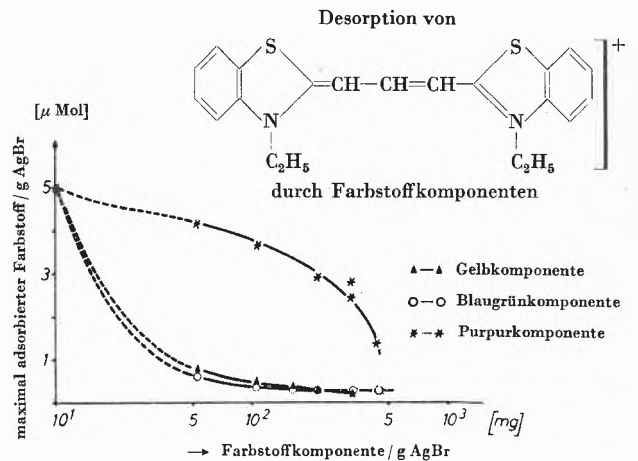


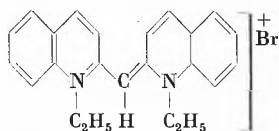
Abb. 5. Desorption des Sensibilisators durch die Kupplungskomponenten von Coloremulsionen

⁶ L. G. S. BROOKER, *J. Photogr. Sci.* 1 (1953) 173.

⁷ E. KLEIN und F. MOLL, *Colloque international de photographie scientifique*, Liège 1959.

Substituiert man in den Äthylgruppen am Stickstoffatom des Benzthiazolkerns ein Wasserstoffatom durch eine Sulfogruppe, so erhält man ein Sulfobetain, welches an sich weniger gut adsorbiert, hingegen nur noch durch hohe Komponentenkonzentrationen desorbiert wird.

Das zweite Beispiel zeigt den Einfluß zweier gebräuchlicher Stabilisierungsmittel auf die Adsorption von Pseudoisocyaninbromid an Silberbromid.



Stabilisatorzusatz: 5-Mercaptotetrazol, 5-Methyl-7-oxy-2,3,4-triazaindolin
 Zugabe: 1. Sensibilisator, 2. Stabilisator

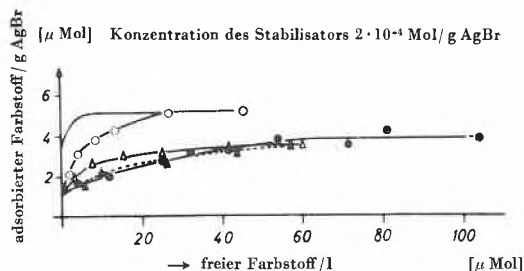


Abb. 6. Desorption des Sensibilisators durch Stabilisatoren

Die Adsorptionsisotherme des Farbstoffes allein wird durch die ausgezogene nicht markierte Kurve wiedergegeben. Durch Zusatz der Stabilisatoren sinkt die adsorbierte Farbstoffmenge. Die resultierende Adsorptionsisotherme ist aber in einem Fall zudem noch abhängig von der Art des Zusatzes der beiden in Konkurrenz stehenden Molekülsorten. Wird das Mercaptotetrazol vor dem Stabilisator zugegeben, so ist die adsorbierte Farbstoffmenge ganz wesentlich niedriger. Beim Indolizin ist die Reihenfolge der Zugabe praktisch ohne Einfluß.

Absorption der Sensibilisatoren

Die Polymethinfarbstoffe haben nicht nur dank ihren sensibilisierenden Eigenschaften in den letzten Jahren eine eingehende Bearbeitung erfahren, sondern sind auch von theoretischer Seite her zu umfangreichen Arbeiten über die Beziehungen zwischen Konstitution und Absorption herangezogen worden (H. KUHN, G. L. S. BROOKER, PESTEMER u. a.⁸). Da im Zusammenhang mit

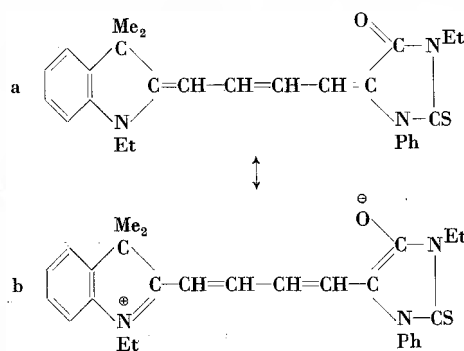


Abb. 8. Verschiebung des Absorptionsmaximums bei Veränderung des Polarisationszustandes durch das Lösungsmittel

der spektralen Sensibilisierung besonders das Absorptionsspektrum des adsorbierten Farbstoffes interessiert, soll an dieser Stelle lediglich kurz die Veränderung der Absorption durch die Adsorption, die sogenannte Rotverschiebung, besprochen werden.

Eine Gegenüberstellung von Absorptions- und Sensibilisierungsspektrum (was gleichbedeutend ist wie die Absorption in adsorbiertem Zustand) für drei symmetrische Carbocyanine gibt Abb. 7.

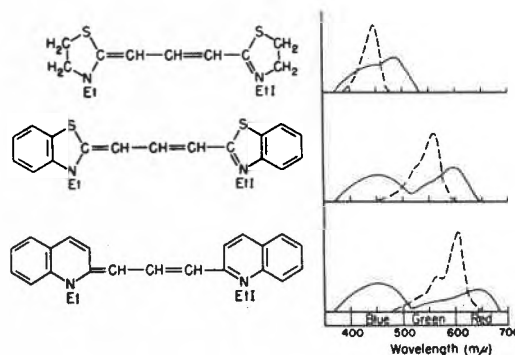
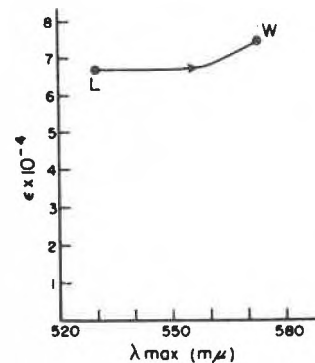


Abb. 7. Veränderung der Absorption durch die Adsorption. Punktierter Kurve: Absorption in methanolischer Lösung. Ausgezogene Kurve: Sensibilisierungsspektrum (die Ordinaten sind nicht miteinander vergleichbar, die eine gibt die Extinktion, die andere die photographische Empfindlichkeit an)

Das Ausmaß der Rotverschiebung ist vom Farbstoff und von der angewandten Konzentration abhängig und kann bis zu 100 mμ betragen. Wie oben bereits gezeigt wurde, treten aber auch im kurzwelligen Gebiet Veränderungen auf (H-Bande, Abb. 4).

Neben der bereits besprochenen Bildung von reversiblen Polymeren, die vor allem im langwelligen Gebiet zu Veränderungen führen kann, muß zur Deutung der Erscheinung besonders die Änderung der Ladungsverteilung durch die stark polare Kornoberfläche herangezogen werden.

Wie bei der Bildung der J-Aggregate, kann die Erscheinung auch hier übersichtlich in Lösungen mit verschiedenen polaren Lösungsmitteln studiert werden.



⁸ H. PESTEMER und D. BRÜCK, Houben-Weyl 1955, Band 3/2, S. 610.

Die in Abb. 8 gezeigte Kurve stellt die Verschiebung des Absorptionsmaximums eines Merocyanins bei sukzessiver Änderung des Lösungsmittels von Lutidin zu Wasser dar⁹. Da je nach der Konstitution des Farbstoffes ebenfalls das umgekehrte Verhalten beobachtet wird, können auch die im kurzwelligen Gebiet auftretenden Veränderungen u. U. durch die Veränderung des Polarisationszustandes bei der Adsorption gedeutet werden. Ein Versuch zur Deutung der H-Bande auf dieser Basis wurde jedoch bis heute noch nicht gemacht.

Energieübertragung

Wie oben ausgeführt wurde, genügen Adsorption und Absorption allein noch nicht zur Erzeugung der spektralen Sensibilisierung. Die dritte notwendige Bedingung zur Bildung eines latenten Bildes ist die Energieübertragung an das Halogensilberkorn. Über den Mechanismus dieser Energieübertragung wurde in älterer und neuerer Zeit sehr viel geschrieben und diskutiert. Heute stehen zwei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten im Vordergrund der Betrachtung, nämlich der Übergang eines Elektrons vom Farbstoff in das Leitfähigkeitsband des Halogensilbers und die Energieübertragung als solche z. B. durch einen Resonanzvorgang. Zwischen den beiden Theorien ist bis heute keine eindeutige Entscheidung gefallen. Es soll hier auch nicht auf deren Einzelheiten eingegangen werden, sondern es sollen nur die wichtigsten experimentellen Tatsachen aufgeführt werden, die jede Theorie zu berücksichtigen hat¹⁰.

a) Übertragungszahl

Aus den Arbeiten von EGGERT, ARENS und MEIDINGER¹¹ geht hervor, daß ein einzelnes Sensibilisator-molekül in der Lage ist, mehrere Elektronen im Leitfähigkeitsband des Halogensilbers zu erzeugen und damit auch die Bildung mehrerer Silberatome zu verursachen. Definiert man als Übertragungszahl die Anzahl Silberatome, die pro Sensibilisator-molekül gebildet werden können, so findet man, daß diese Übertragungszahl weit über 100 erreichen kann. Sie ist auch abhängig von der Konstitution des Sensibilisators. Es muß allerdings bemerkt werden, daß eine so hohe Übertragungszahl zur Erzeugung eines normalen latenten Bildes gar nicht notwendig ist, weil die Anzahl der Sensibilisator-moleküle pro Korn viel größer ist als die zur Erzeugung der Entwickelbarkeit notwendige Zahl der Silberatome. Die Möglichkeit der Regenerierung des Farbstoffmoleküls muß aber vorhanden sein.

b) Keimverteilung

Die bei der Belichtung erzeugten Entwicklungskeime können sich an der Kornoberfläche oder im Korninnern

befinden. Die Topographie dieser Keime ist abhängig von der Emulsion und von den Belichtungsbedingungen. Die Emulsionsrezeptur bedingt eine bestimmte gegebene Verteilung der Störstellen im Kristall und hat damit einen wesentlichen Einfluß auf die Verteilung des latenten Bildes. Durch die verschiedenen möglichen Belichtungsbedingungen (kurzzeitig mit hoher Intensität oder umgekehrt) werden die vorhandenen Störstellen verschieden beliefert, was zu der unterschiedlichen Verteilung der Entwicklungskeime führt. Im Zusammenhang mit der spektralen Sensibilisierung ist wichtig, daß bis heute keine Unterschiede im Verhalten des latenten Bildes, erzeugt durch Belichtung im Blau oder erzeugt durch Belichtung im Sensibilisierungsbereich, gefunden werden konnten. Obschon im Sensibilisierungsbereich die Leitfähigkeitselektronen alle an der Kornoberfläche gebildet werden müssen, zum Unterschied bei der Belichtung im Blau, konnte bis heute kein Unterschied in der Topographie der Keime gefunden werden.

c) Übersensibilisierung und Antisensibilisierung

Schon vor längerer Zeit wurde festgestellt, daß man bei Verwendung zweier verschiedener Sensibilisatoren unter Umständen eine wesentlich intensivere Sensibilisierung erhält, als dies die Intensitäten der Einzelfarbstoffe erwarten ließen. Eine genauere Untersuchung ergab dann, daß es nicht notwendig ist, eine Sensibilisatorkombination zu verwenden, sondern daß oft andere Stoffe ebenso in der Lage sind, die Wirksamkeit eines Sensibilisators zu erhöhen. Man nennt solche Stoffe Übersensibilisatoren, und sie wirken meist schon in außerordentlich kleiner Konzentration, verglichen mit der Sensibilisatorkonzentration, ohne daß sie auf die Adsorption und Absorption des Sensibilisators einen wesentlichen Einfluß ausüben vermögen¹².

Nahe verwandt mit der Übersensibilisierung ist die von CARROLL und WEST¹³ entdeckte Antisensibilisierung. Bei der Antisensibilisierung tritt bei Zusatz eines bestimmten Stoffes, des Antisensibilisators, genau das Umgekehrte wie bei der Übersensibilisierung ein; die Sensibilisierungsintensität sinkt stark ab, ohne daß eine Desensibilisierung im Eigenempfindlichkeitsbereich auftreten würde. Schematisch sind die Verhältnisse in der Abb. 9 wiedergegeben.

Beide Erscheinungen sind miteinander verwandt und stehen in engem Zusammenhang mit der Bildung von J-Aggregaten. Wie die Arbeiten von CARROLL und WEST zeigten, wird durch einen Übersensibilisator der Übergang der durch den Farbstoff aufgenommenen Energie an das Halogensilber erleichtert, durch den Antisensibilisator aber erschwert. Notwendig ist also, daß Über- und Antisensibilisator in die polymeren Aggregate eingebaut werden und daß sie in der Lage sind, die durch

⁹ L. G. S. BROOKER, *Experientia Supplementum II*, Birkhäuser, Basel 1956, S. 229. Siehe auch K. DIMROTH, *Chimia* 15 (1961) 80.

¹⁰ Siehe z. B. W. WEST, *J. Chim. Physique* 1958, 672.

J. ZÖRNER, W. MEIDINGER und H. ARENS, *Helv. Chim. Acta* 31 (1958) 1163.

¹² R. BRUNNER, A. E. OBERTH, G. PICK und G. SCHEIBE, *Z. Elektrochem.* 62 (1958) 132 und 146.

¹³ B. H. CARROLL und W. WEST, *Photographic Sensitivity*, Butterworths, Scientific Publications, London 1951, S. 162.

dieses Aggregat transportierte Energie aufzunehmen. Sie unterscheiden sich einzig darin, was sie mit der aufgenommenen Energie machen. Während sie der Übersensibilisator für die Sensibilisierung nutzbar verwertet durch Übertragung auf das Korn, wird sie durch den Antisensibilisator zerstört.

Konstitutionsmäßige Zusammenhänge zwischen Sensibilisator und Übersensibilisator kennt man bis heute kaum; dagegen gehören die Antisensibilisatoren zu den überladenen Sensibilisatoren, d. h. zu Polymethinfarbstoffen, bei welchen die heterozyklischen Kerne aus räumlichen Gründen nicht mehr in einer Ebene liegen können und die die aufgenommene Energie durch thermische Schwingungsvorgänge oder Fluoreszenz verlieren.

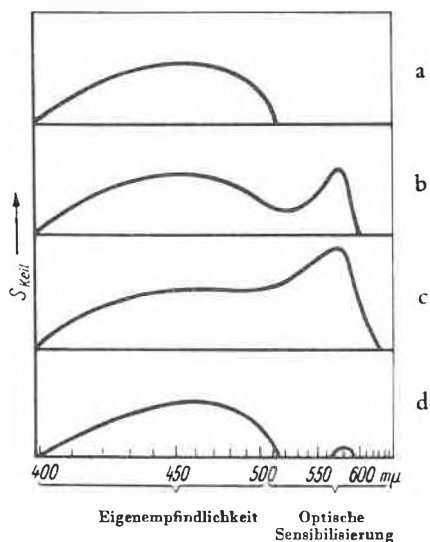


Abb. 9. Schematische Darstellung von Über- und Antisensibilisierung. a) unsensibilisierte Emulsion, b) spektralsensibilisierte Emulsion, c) übersensibilisierte Emulsion, d) antisensibilisierte Emulsion

d) Desensibilisierung

Die Desensibilisierung photographischer Schichten ist eine an sich schon lange bekannte Erscheinung. Es gibt Desensibilisatoren, die in sehr kleiner Konzentration fähig sind, bei der Belichtung die Erzeugung eines entwickelbaren latenten Bildes zu verhindern, die aber ein bereits vorhandenes latentes Bild nicht beeinflussen.

Ohne näher auf die heutige Auffassung über die Desensibilisierung einzugehen, muß eine Theorie über die

spektrale Sensibilisierung auch der Tatsache gerecht werden, daß eine große Zahl von Sensibilisierungsfarbstoffen gleichzeitig mit ihrer sensibilisierenden Wirkung desensibilisierende Eigenschaften erkennen lassen. Es gibt Farbstoffe, bei denen diese Wirksamkeit schon bei niedriger Konzentration auftritt, bei andern kann sie erst bei höheren Mengen festgestellt werden. Damit steht auch im Zusammenhang, daß die optimale Sensibilisierungsintensität normalerweise weit unterhalb der monomolekularen Bedeckung der Kornoberfläche durch den Sensibilisator erreicht wird. Ein typisches Beispiel zeigt Abb. 10.

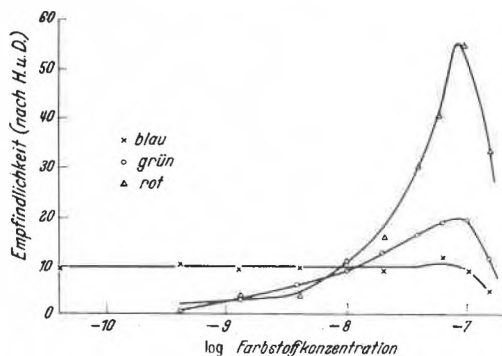


Abb. 10. Abhängigkeit der spektralen Empfindlichkeit von der Farbstoffmenge

Das Abfallen der Empfindlichkeit erfolgt für alle drei in Betracht gezogenen Spektralbereiche an der gleichen Stelle. Erst von dieser Konzentration an ist der Farbstoff in der Lage, die Entstehung eines latenten Bildes zu verhindern, d. h. er wirkt als Desensibilisator.

Schlußbemerkungen

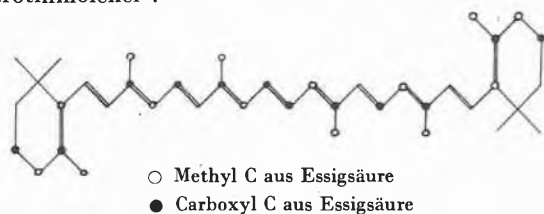
Viele Erscheinungen der spektralen Sensibilisierung photographischer Emulsionen können heute verstanden werden und fanden in den letzten Jahren eine befriedigende Deutung. Man kann aber das Gesamtproblem nicht als gelöst betrachten. Besonders die Frage der Energieübertragung steht weiterhin zur Diskussion, und auch bei der Übersensibilisierung liegen noch ungelöste Probleme vor. Viele Unsicherheiten kommen vor allem durch die Inhomogenität der Kornoberfläche, und es darf gerade durch Untersuchungen von dieser Seite viel erwartet werden für die tiefere Durchdringung des Gesamtproblems.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Neues über die Biosynthese der Carotinoide*

Zahlreiche Schimmelpilze fallen durch ihre hohe Carotinproduktion auf. Viele von ihnen lassen sich ohne Beeinträchtigung ihrer Carotinbildung auf synthetischen Nährlösungen kultivieren, wobei als Kohlenstoffquelle meist Glucose dargeboten wird. Ersetzt man bei *Phycomyces blakesleanus* und *Mucor hiemalis* die Glucose durch Essigsäure, so wird eine beachtliche Steigerung der Carotinbildung festgestellt. Daraus kann geschlossen werden, daß die Essigsäure als primitivste Vorstufe der Carotinoide zu betrachten ist. Der oxydative Abbau des von *Mucor hiemalis* aus ^{14}C -markiertem Acetat gebildeten β -Carotins lieferte die im untenstehenden Schema angegebene Verteilung der Essigsäure-C-Atome in der Carotinmolekel¹.

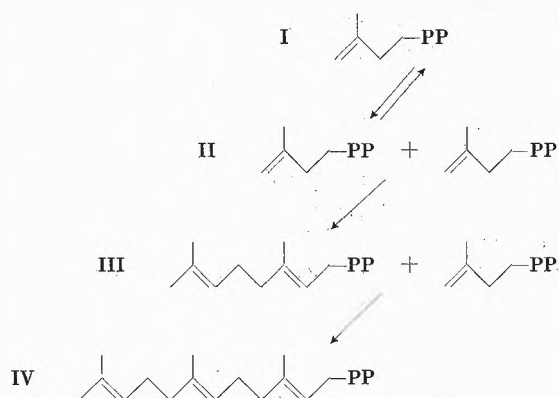


Die Essigsäure-C-Atome werden regelmäßig im β -Carotin eingebaut, wobei in allen Isopreneinheiten dieselbe Anordnung zu finden ist. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß aus der Essigsäure zunächst die C_5 -Bausteine gebildet werden, aus denen dann die Isoprenkette aufgebaut wird. Zum gleichen Ergebnis ist man bei der Untersuchung anderer isoprenoide Naturstoffe gelangt, womit die biogenetische Isoprenregel von Ruzicka², wonach alle isoprenoide Verbindungen in der Natur aus einer gemeinsamen C_5 -Vorstufe hervorgehen, ihre experimentelle Bestätigung gefunden hat.

Es sind in der Natur verschiedene Verbindungen aufgefunden worden, die das Kohlenstoffgerüst des Isoprens aufweisen und die man als mögliche C_5 -Vorstufen in Betracht gezogen hat (z. B. β -Methylcrotonsäure, β -Hydroxy- β -methylglutarsäure, β -Hydroxy- β -methylvaleriansäure). Die strukturelle Verwandtschaft des von Folkers isolierten und in seiner Konstitution aufgeklärten acetatpährenden Faktors, Mevalonsäure³, mit β -Hydroxy- β -methylglutarsäure, bewog Tavormina⁴,

ihre biologische Aktivität als Vorstufe in der Biosynthese des Squalens zu prüfen. Im Gegensatz zu den zuerst angeführten Verbindungen wird die Mevalonsäure quantitativ in Squalen bzw. Cholesterin eingebaut. Die Mevalonsäure ist auch im Aufbau der Carotinoide aktiv^{5,6}. Bei der Mevalonsäure muß es sich demnach um eine Verbindung handeln, die dem postulierten «aktiven Isopren» recht nahe steht.

Bei der Untersuchung der biologischen Umwandlung von Mevalonsäure in Squalen konnten Bloch⁷ und Lynen^{8,9} das «aktive Isopren» isolieren und mit Δ^3 -Isopentenylpyrophosphat (I) identifizieren. Weitere Arbeiten^{10,11,12,13} führten zur Aufklärung des Kondensationsmechanismus, nach dem die C_5 -Einheiten zu aliphatischen Isoprenketten verknüpft werden:



In einer vorgelagerten Reaktion wird die Doppelbindung von Isopentenylpyrophosphat (I) zum Dimethylallylpyrophosphat (II)^{10,11} umgelagert (Isopentenylpyrophosphat-Isomerase), dem ersten Allylpyrophosphat, das den Aufbau der Isoprenkette auslöst. Die Alkylierung des Isopentenylpyrophosphats (I) mit II führt zum Geranylpyrophosphat (III)¹⁰, das mit einer zweiten Molekel I zum Farnesylpyrophosphat (IV)⁸ verlängert wird (Farnesylpyrophosphat-Synthetase). Der

* Nach einem Vortrag, gehalten von E. C. Grob in der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Fribourg am 11. Februar 1961.

¹ E. C. Grob und R. Büttler, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 1975.

² L. Ruzicka, *Experientia* 9 (1953) 357.

³ L. D. Wright, E. L. Cresson, H. R. Skeggs, G. D. E. Macrae, C. H. Hoffman, D. E. Wolf und K. Folkers, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 5273.

⁴ P. A. Tavormina, M. H. Gibbs und J. W. Huff, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 4498.

⁵ E. C. Grob, *Chimia* 11 (1957) 378.

⁶ G. D. Braithwaite und T. W. Goodwin, *Biochem. J.* 65 (1957) 31.

⁷ S. Chaykin, J. Law, A. H. Phillips, T. T. Tchen und K. Bloch, *Proc. Nat. Acad. Sci. (U.S.A.)* 44 (1958) 998.

⁸ F. Lynen, H. Eggerer, U. Henning und I. Kessel, *Angew. Chem.* 70 (1958) 738.

⁹ H. Eggerer und F. Lynen, *Liebigs Ann. Chem.* 630 (1960) 58.

¹⁰ F. Lynen, B. W. Agranoff, H. Eggerer, U. Henning und E. M. Möslein, *Angew. Chem.* 71 (1959) 657.

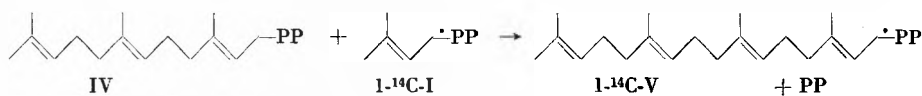
¹¹ B. W. Agranoff, H. Eggerer, U. Henning und F. Lynen, *J. Biol. Chem.* 235 (1960) 326.

¹² F. Lynen und U. Henning, *Angew. Chem.* 72 (1960) 820.

¹³ U. Henning, E. M. Möslein, B. Arreguin und F. Lynen, *Biochem. Z.* 333 (1961) 534.

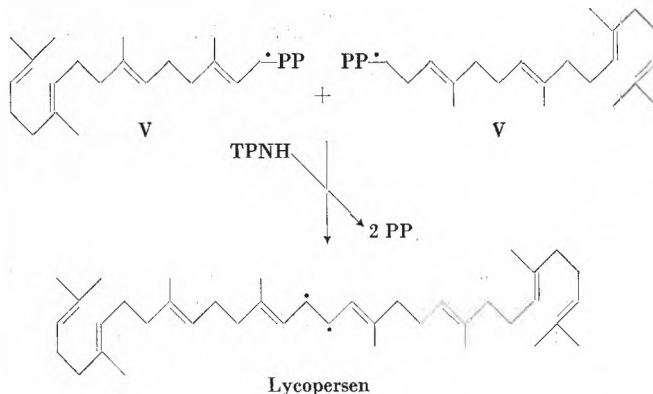
Einbau von Isopentenyl-pyrophosphat (I) in der Makromolekel des Kautschuks^{12, 13} beweist die Allgemeingültigkeit des Mechanismus für den Aufbau von Isoprenketten.

Bei systematischen Untersuchungen¹⁴ konnten wir vor kurzem die Biosynthese von Geranylgeranyl-pyrophosphat (V) aufklären. Aus Bäckerhefe wurde ein Enzym 5fach angereichert, das die Alkylierung von Isopentenyl-pyrophosphat (I) mit Farnesyl-pyrophosphat (IV) unter Bildung von Geranylgeranyl-pyrophosphat (V) katalysiert. Hemmt man die im Hefe-Extrakt befindliche Isopentenyl-pyrophosphat-Isomerase^{10, 11} mit Jodacetamid, so kann die Terpensynthese nur durch Zusatz eines Allyl-pyrophosphats wieder in Gang gebracht werden. Bei der Inkubation von synthetischem Farnesyl-pyrophosphat (IV) (nach EGGERER¹⁵ synthetisiert), $1\text{-}^{14}\text{C}$ -Isopentenyl-pyrophosphat⁹ und Mg^{++} ($6 \cdot 10^{-3}$) mit Enzym, das mit 10^{-3} m Jodacetamid vorinkubiert wurde, bildete sich eine neue, radioaktive, wasserlösliche Verbindung, die durch $1\text{-}n$ HClO_4 rasch hydrolysiert wird. Die Spaltung des Reaktionsproduktes mit Phosphatase führt ausschließlich zum Geranylgeraniol (VI). Der radioaktive Alkohol wurde in den kristallisierten 4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-4-ester¹⁶ übergeführt und zur konstanten spezifischen Radioaktivität umkristallisiert. Das bei der Säurespaltung von ^{32}P -Geranylgeranyl-pyrophosphat (V) in der wässrigen Phase verbleibende Bruchstück wurde papierchromatographisch mit anorganischem Pyrophosphat identifiziert. Die enzymatische Reaktion besitzt ein scharfes pH-Optimum bei pH 6,0 und verwendet nur den Pyrophosphorsäure-Ester des Farnesols (IV). Farnesyl-phosphat ist inaktiv. Mehrere Befunde sprechen dafür, daß das Enzym mit der Farnesyl-pyrophosphat-Synthetase⁸ identisch ist. Allerdings verläuft die Synthese von Geranylgeranyl-pyrophosphat (V) etwa 150 mal langsamer als die Bildung von Farnesyl-pyrophosphat (IV) unter den gleichen Bedingungen.



Die C_{40} -Carotinoide sind symmetrisch aufgebaut; sie bestehen aus zwei gleichartigen Molekülhälften, die Schwanz zu Schwanz miteinander verknüpft sind. Den gleichen symmetrischen Bau weist auch das Squalen (C_{30}) auf. Dieses Konstitutionsmerkmal deutet darauf hin, daß in der Biogenese der Carotinoide wie auch des Squalens eine spiegelbildliche Kondensation zweier Molekülhälften, deren Isoprenreste regulär angeordnet sind, stattgefunden hat. Die reduktive Kondensation

(TPNH) von zwei Farnesyl-Resten liefert Squalen⁸, die von zwei Geranylgeranyl-Resten (V) sollte zu der entsprechenden C_{40} -Verbindung, dem Lycopersen, führen.



Die Wahrscheinlichkeit, daß Lycopersen auf einem analogen Wege, durch Dimerisierung von Geranylgeranyl-Pyrophosphat, entsteht, ist sehr groß. Diese Reaktion ist mit Zellpartikeln aus *Neurospora crassa* studiert worden.

Die *Neurospora*-Zellen sind durch Zerschlagen mit Glasperlen nach der Methode von MERCKENSCHLAGER und SCHLOSSMANN¹⁷ aufgeschlossen worden. Nach dem Abzentrifugieren der Zellbestandteile wurden die Partikel (Mitochondrien und Mikrosomen) durch hochtouriges Zentrifugieren niedergeschlagen. Die abgesetzten Partikeln wurden in Pufferlösung aufgenommen und homogenisiert (Pufferlösung: 1-m Tris-Puffer [pH 8] + Na-glycerophosphat 1-m 1:1). Bei 0° aufbewahrt, behält die Partikelsuspension die volle Aktivität während 4 bis 5 Tagen.

Zur Dimerisierung setzten wir markiertes Geranylgeranyl-Pyrophosphat (V) ein, das wie beschrieben aus Farnesyl-Pyrophosphat + $1\text{-}^{14}\text{C}$ -Isopentenyl-Pyrophosphat + Synthetase gewonnen wurde¹⁴. Das gebildete $1\text{-}^{14}\text{C}$ -Geranylgeranyl-pyrophosphat wurde mit *Neurospora*-Partikeln in Gegenwart von TPNH und einem TPNH regenerierenden System (Glucose-6-phosphat und Zwischenferment) inkubiert. Nach einstündiger Bebrütung bei 37°C ist die Reaktion durch Zusetzen von

methanolischer KOH abgestoppt worden. Durch Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Petroläther gelangen Lycopersen, Squalen sowie das durch die in den Partikeln enthaltenen Phosphatasen freigesetzte Geranylgeraniol in die Petrolätherphase. Die letztgenannte Verbindung wird beim Filtrieren durch eine Aluminiumoxydsäule zurückgehalten, währenddem Lycopersen und Squalen durch die Säule hindurchgehen. Die Radioaktivität dieser Lösung entspricht ungefähr 5 bis 10% der Aktivität des eingesetzten Geranylgeranyl-Pyrophosphates.

Da infolge unvollständiger Hemmung der Isopentenyl-pyrophosphat-Isomerase durch Jodacetamid sich bei der Synthetase-Reaktion gleichwohl etwas radioaktives Farnesyl-Pyrophosphat bilden kann, ist damit zu rechnen, daß die Petrol-

¹⁴ K. KIRSCHNER, Dissertation, München 1961.

¹⁵ H. EGGERER, *Chem. Ber.* 94 (1961) 174.

¹⁶ E. HECKER, *Chem. Ber.* 88 (1955) 1666.

¹⁷ M. MERCKENSCHLAGER, K. SCHLOSSMANN und W. KURZ, *Biochem. Z.* 329 (1957) 332.

ätherlösung auch etwas radioaktives Squalen enthält. Es ist deshalb nach einem Verfahren gesucht worden, das die Trennung der beiden Kohlenwasserstoffe erlaubt. Ein guter Trenneffekt wird durch Papierchromatographie mit paraffiniertem Papier und Aceton/Äthylmethylketon 1:1 als Laufmittel erzielt. Um einen genügenden Trenneffekt zu erhalten, ist darauf zu achten, daß pro cm der Auftragslinie nicht mehr als 0,5 mg Substanz (in Aceton gelöst) aufgetragen wird. Ferner müssen die Chromatographiegefäße möglichst klein sein; am besten eignen sich die Chromatoboxen von E. HARTNACK (Stieglitz-Berlin). Die Entwicklung erfolgt mit wäßrigem KMnO_4 .

Der radioaktiven Petrolätherlösung wurden synthetisches all-*trans*-Lycopersen und Squalen in gleichen Teilen als Träger beigegeben, der Petroläther vorsichtig verdampft und der Rückstand in wenig Aceton aufgenommen und zur Chromatographie aufgetragen. Nach 2½-stündiger Chromatographie wurde ein Leitstreifen entwickelt, nach dem die Lycopersen- und Squalen-Zone des übrigen Chromatogramms festgelegt

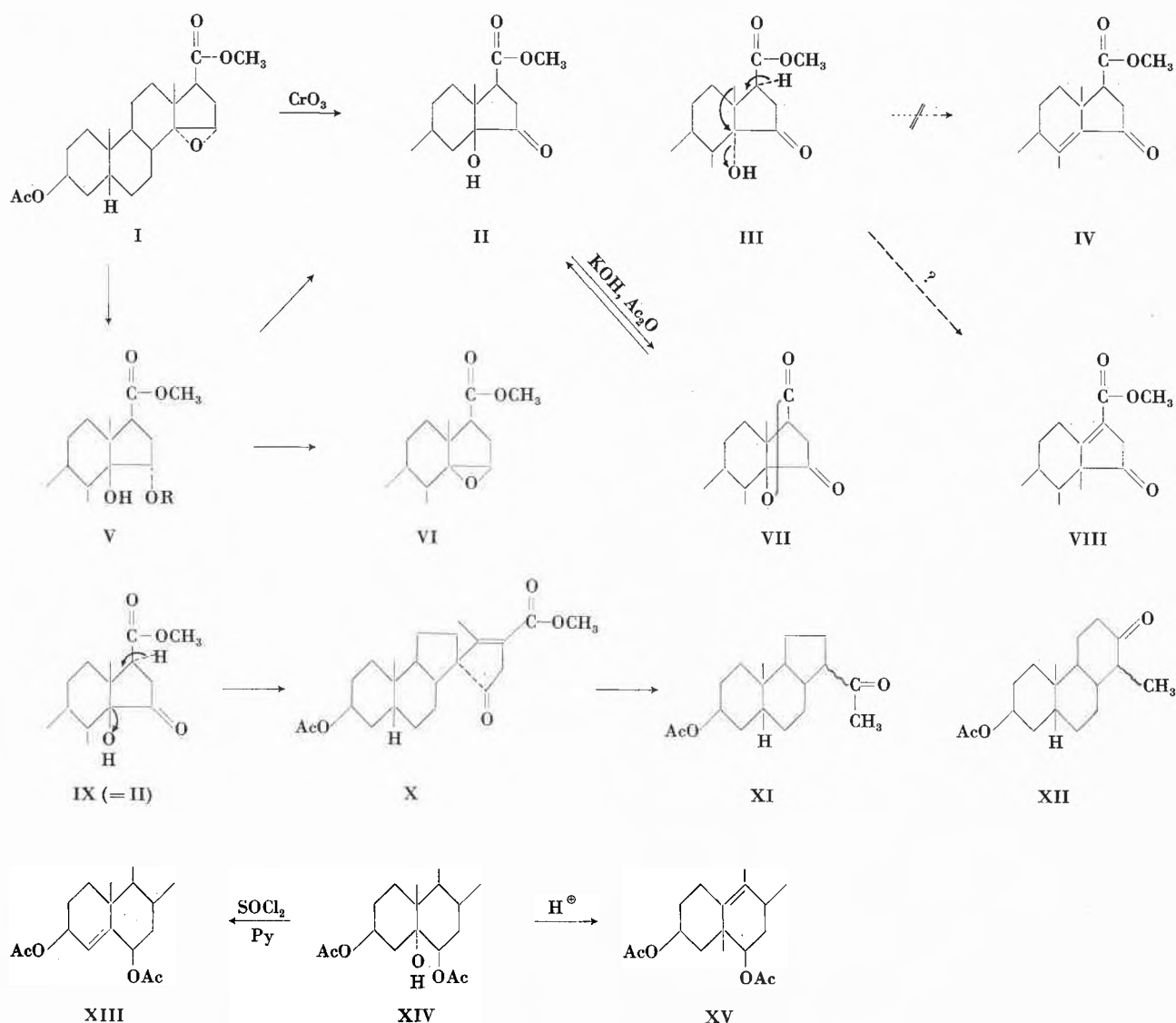
wurden. Zur Messung der Radioaktivität wurden die beiden Zonen in je vier gleiche Abschnitte geteilt, herausgeschnitten und mit Toluol extrahiert. Die so erhaltenen Lösungen wurden einzeln im Szintillationszähler gemessen. Es konnte festgestellt werden, daß die Hauptaktivität in der Lycopersen-Zone zu finden ist, wogegen die Squalen-Zone eine bedeutend geringere Aktivität aufweist.

Damit ist der Beweis erbracht, daß *Neurospora crassa* das Enzymsystem besitzt, um Geranylgeranyl-pyrophosphat zum Lycopersen zu dimerisieren.

Der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, danken wir für die freundliche Überlassung von synthetischem all-*trans*-Lycopersen.

E. C. GROB, K. KIRSCHNER und F. LYNEN
Max-Planck-Institut für Zellchemie, München

Umlagerungen an 14-Hydroxysteroiden*



* Vorläufige Mitteilung, vorgetragen von T. REICHSTEIN an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

in Fribourg am 11. Februar 1961. Eine ausführliche Publikation erscheint später in *Helv. Chim. Acta*.

Behandlung des α -Epoxy-esters I (sowie des isomeren β -Epoxy-esters VI) mit CrO_3 in wässriger Essigsäure liefert einen Ketol-ester, für den die Formeln II¹ und III² diskutiert wurden. Wir haben III bevorzugt², da bei der Wasserabspaltung mit $\text{SOCl}_2 + \text{Pyridin}$ ³ in ausgezeichneter Ausbeute ein Produkt entstand, das nach dem UV-Absorptionsspektrum ($\lambda_{\text{max}}^{\text{Alk}} = 230 \text{ m}\mu$) sicher nicht das ungesättigte cisoide Keton IV, sondern ein voll substituierter α,β -ungesättigter Ester war. Wir vermuteten, es sei VIII entstanden². Die Bildung von VIII aus III (nicht aus II) durch eine Wagner-Meerwein-Umlagerung wäre leicht verständlich, da bei III (aber nicht bei II) die Methylgruppe und die HO-Gruppe *trans*-diaxial stehen (bezogen auf Ring C). Eine ganz analoge Reaktion ist die Westphalen-Umlagerung⁴ aus XIV zu XV, die sich allerdings nur mit Säuren vollzieht, während XIV mit $\text{SOCl}_2 + \text{Pyridin}$ das normale Produkt XIII liefert⁵.

¹ H. LINDE und K. MEYER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 807.

² A. LARDON, H. P. SIGG und T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1457.

³ G. DARZENS, *C. R. Acad. Sci.* 152 (1911) 1601.

⁴ L. F. FIESER und MARY FIESER, *Steroids*, Reinhold Publ. Corp., New York, und Chapman & Hall, London 1959), S. 325.

⁵ V. PETROW, O. ROSENHEIM und W. W. STARLING, *J. Chem. Soc.* 1938, 677.

Wir fanden jetzt, daß der aus I und VI entstehende Ketol-ester nicht Formel III, sondern II besitzt. Dies beweisen u. a. folgende Reaktionen. Die aus II erhaltliche Säure liefert ein Lacton VII; die Reaktion ist reversibel. I läßt sich ferner hydrolytisch zum Dihydroxy-ester V ($\text{R} = \text{H}$) spalten. V liefert nach Tosylierung ($\text{R} = \text{Ts}$) mit Al_2O_3 den bekannten β -Epoxy-ester VI, dessen räumlicher Bau gesichert ist¹. Aus V entsteht mit CrO_3 der Ketol-ester II.

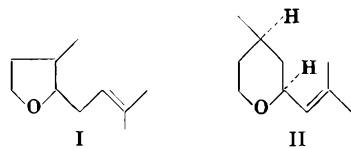
Für den aus II mit SOCl_2 erhaltenen ungesättigten Ester wird damit Formel VIII höchst unwahrscheinlich. Wir glauben jetzt, daß sich die Reaktion entsprechend IX vollzieht und daß dem Wasserabspaltungsprodukt die Spiranformel X zukommt. Der Abbau mit Ozon, dann mit CrO_3 gab erwartungsgemäß (aber in schlechter Ausbeute) eine Säure, die beim Erwärmen leicht CO_2 verlor und ein amorphes Keton lieferte, das durch ein krist. Semicarbazon charakterisiert wurde. Die Analyse ist mit XI vereinbar, ebenso das Protonenresonanzspektrum, wonach ein Methylketon vorliegt. Das isomere Keton XII, das aus VIII entstehen sollte, wird damit ausgeschlossen.

A. LARDON und T. REICHSTEIN

Organisch-Chemisches Institut der Universität
Basel

Konstitution und Synthese des Oxyds $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ aus bulgarischem Rosenöl*

Aus den tiefsiedenden Anteilen von bulgarischem Rosenöl wurde im Jahre 1951 ein links drehendes Oxyd $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ isoliert, das interessante geruchliche Eigenschaften besaß und das wir Rosenoxyd genannt haben. Durch oxydativen Abbau wurde damals für diese Verbindung die Struktur eines 3-Methyl-2[3'-methyl-2'-buten-yl]-tetrahydrofurans (I) abgeleitet.



Die beiden möglichen *cis*- und *trans*-Formen von I wurden synthetisch hergestellt. Die geruchlichen Eigenschaften sowie die IR-Spektren dieser Verbindungen waren jedoch verschieden von denen des natürlichen Rosenoxyds.

Ein weiterer Versuch zur Synthese des Oxyds durch Oxydation des Dibromids von (+)-Citronellol mit Bleitetraacetat¹ und anschließende Entbromierung mit Zink

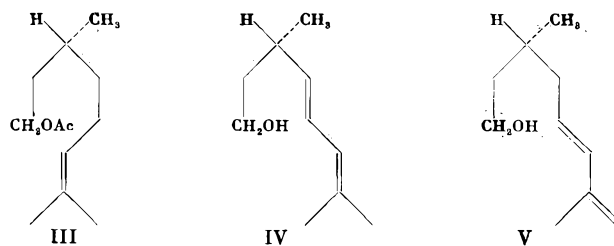
* Nach einem Vortrag, gehalten von C. F. SEIDEL in der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Fribourg am 11. Februar 1961.

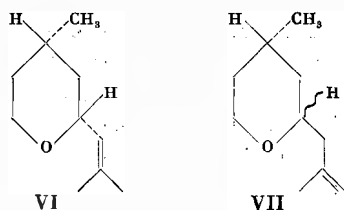
¹ Vgl. G. CAINELLI, R. L. MIHAILOVIC, D. ARIGONI und O. JEGGER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1124.

führte zu einer Verbindung, deren spektroskopische Eigenschaften sich von jenen des natürlichen Oxyds als verschieden erwiesen, dagegen eindeutig der Struktur I entsprachen.

Nachdem in neuerer Zeit dasselbe Oxyd auch aus dem ätherischen Öl von *Geranium Bourbon* isoliert wurde, konnte auf Grund des Massenspektrums und des Kernresonanzspektrums gezeigt werden, daß dem Rosenoxyd die Konstitution II des (-)-4-R-*cis*-2(2'-Methyl-1'-propen-yl)-4-methyl-tetrahydropyrans zukommt.

Die Synthese einer Verbindung, die sich in der Folge als das Enantiomere (VI) des natürlichen Oxyds II erwies, ging von (+)-Citronellol aus. Bromierung des entsprechenden Acetats (III) mit Bromsuccinimid und anschließende Bromwasserstoffabspaltung führte nach alkalischer Verseifung zu einem Gemisch von strukturell isomeren Dehydrocitronellolen vom Typus IV und V.





Dieses Gemisch wurde direkt durch Erhitzen mit *p*-Toluolsulfonsäure zyklisiert. Aus dem Reaktionsgemisch wurde das gesuchte Oxyd (VI) durch präparative Trennung im Gaschromatographen in reiner Form erhalten. Es war auf Grund des IR-, NMR- und des Massenspektrums mit dem natürlichen Rosenoxyd identisch. Die Drehung war derjenigen des Naturproduktes ent-

gegengesetzt. Bei einem isomeren Nebenprodukt der Zyklisation dürfte es sich auf Grund der analytischen und spektroskopischen Daten um ein Oxyd der Formel VII mit endständiger Lage der Doppelbindung handeln.

In bezug auf die Konfiguration des Oxyds konnten wir nachweisen, daß sich die beiden Substituenten am Tetrahydropyranring in *cis*-Stellung befinden.

Eine ausführliche Publikation von C. F. SEIDEL, DOROTHEE FELIX, A. ESCHENMOSER, K. BIEMANN, E. PALLUY und M. STOLL erschien in *Helv. Chim. Acta*, LIV (1961) 598.

C. F. SEIDEL und M. STOLL

Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich,
und wissenschaftliches Laboratorium der
Firmenich & Cie, Genf

Synthese von Peptiden mit hoher corticotroper Wirkung*

Das lebenswichtige Hypophysenhormon Corticotropin (ACTH = adrenocorticotropes oder adrenocorticotropes Hormon) ist ein Polypeptid, welches 39 Aminosäurereste, wie Kettenglieder zu einer Kette gefügt, enthält. Da diese Aminosäurereste durchaus normale Struktur aufweisen und in jedem Protein vorkommen könnten, ist die besondere, hormonale Aktivität des Corticotropins offenbar eine Funktion der Zahl und der speziellen Reihenfolge der Aminosäurereste. Der Aufbau des Schweine-Corticotropins ist abgekürzt in Formel I wiedergegeben¹.

Formel I

H · Ser-Tyr-Ser-Met-Glu-His-Phe-Arg-Try-Gly-Lys-Pro-Val-
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13
-Gly-Lys-Lys-Arg-Arg-Pro-Val-Lys-Val-Tyr-Pro-Asp-Gly-Ala-
14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27
-Glu-Asp-Glu(NH₂)-Leu-Ala-Glu-Ala-Phe-Pro-Leu-Glu-Phe · OH
28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39

Es ist auffallend, daß die Aminosäurereste mit basischen Seitenketten (Arg = Arginin, Lys = Lysin) sich auf die linke (N-terminale) Hälfte der Kette konzentrieren, während die sauren Reste (Asp = Asparaginsäure, Glu = Glutaminsäure) sich mehr auf die rechte (C-terminale) Seite beschränken.

Durch enzymatische Abbauprobungen war es BELL gelungen, zu zeigen, daß Peptidketten mit den Aminosäureresten 1 bis 28 und 1 bis 24 noch die gesamte corticotrope Aktivität aufweisen. Weiter war aber in der Frage nach der kürzesten Kette mit corticotroper Aktivität durch Abbauprobungen an isoliertem Material nicht

zu kommen, da die Enzyme diese kurzen Ketten schnell zu ganz kleinen Bruchstücken fragmentieren; hier würden also nur synthetische Versuche zum Ziel führen. Immerhin war aber durch die Versuche von BELL wahrscheinlich gemacht, daß die basischen Aminosäurereste eine wesentliche Rolle bei der Entfaltung der hormonalen Aktivität spielen.

Die Frage nach dem kürzesten Peptid mit Corticotropin-Aktivität ist nun aber keine rein akademische, sondern sie hat ganz wichtige praktische Implikationen: alle heute für die Klinik zur Verfügung stehenden ACTH-Präparate sind aus tierischen Hypophysen isoliert und enthalten mehr oder weniger große Mengen von hochmolekularen und anderen Begleitstoffen, welche bei der Anwendung sehr unerwünschte Nebenreaktionen (allergische Erscheinungen u. a.) hervorrufen können. Je kleiner aber ein Polypeptid ist, desto größer sind heute die Aussichten, daß es aus Aminosäuren chemisch aufgebaut werden kann und daß eine solche Synthese auch technisch durchgeführt werden könnte. Synthetisches Material wäre aber, aller Voraussicht nach, frei von Nebenwirkungen.

Im Jahre 1956 wurde von BOISSONNAS² die Synthese eines Eikosapeptid-Materials mit den Aminosäureresten 1 bis 20 des Corticotropins beschrieben; es besaß die relativ kleine Aktivität von 2 bis 3 Einheiten pro mg. Kürzlich konnten wir die Synthese eines reinen Nonadekapeptides (Aminosäurereste 1 bis 19) veröffentlichen³, welches eine Aktivität von 28 I. Einheiten besitzt. Für diese Synthese wurden neue Methoden entwickelt, die einen eindeutigen Verlauf und gute Ausbeuten, besonders in der letzten der etwa 63 Stufen

* Nach einem Vortrag, gehalten von R. SCHWYZER vor der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Fribourg am 11. Februar 1961.

¹ R. C. SHEPHERD, S. D. WILLSON, K. S. HOWARD, P. H. BELL, D. S. DAVIES, S. B. DAVIS, E. A. EIGNER und N. E. SHAKESPEARE, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 5067.

² R. A. BOISSONNAS, ST. GUTTMANN, J.-P. WALLER und P.-A. JAQUENOUD, *Experientia* 12 (1956) 446.

³ Vortrag von R. SCHWYZER vor der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich am 24. Oktober 1960; Vorläufige Mitteilung von R. SCHWYZER, W. RITTEL, H. KAPPELER und B. ISELIN, *Angew. Chem.* 72 (1960) 915.

(Abspaltung der Schutzgruppen), gewährleisten. Dieser Befund wird bestätigt durch eine Arbeit von C. H. LI und Mitarbeitern⁴, die dasselbe Peptid auf andere Art synthetisiert und eine gleich große Wirkungsintensität gefunden haben. Auch die Gruppe von Professor K. HOFMANN hat ein Peptid mit corticotroper Wirksamkeit synthetisch hergestellt; es umfaßt die Aminosäuresequenz 1 bis 23 des Corticotropins und besitzt eine ähnliche Aktivität wie das 24er Peptid, welches BELL durch Abbau von ACTH erhalten hatte⁵. Allerdings werden bei diesen Synthesen in den letzten Stufen Ausbeuten von nur 2 bis 3 bzw. 20 bis 30% erreicht.

⁴ C. H. LI, J. MEIENHOFER, E. SCHNABEL, D. CHUNG, T.-B. LO und J. RAMACHANDRAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 5760.

⁵ K. HOFMANN, H. YAJIMA, N. YAMAOKA, T.-Y. LIU und S. LANDE, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 487.

Da eine Reihe kleinerer, synthetischer Peptide als unwirksam befunden wurde und nach WHITE⁶ die Aminosäurereste 1 und 2 für die Wirkung der Gesamtmolekel unentbehrlich sind, ist mit einiger Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß 18 bis 19 Aminosäurereste wohl das Minimum für die Entfaltung einer ACTH-Aktivität darstellen; wie weit die Aminosäureihenfolge aber abgeändert werden kann, ist erst noch durch weitere Synthesen zu ergründen.

⁶ W. F. WHITE, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 4691.

R. SCHWYZER,
W. RITTEL, H. KAPPELER und B. ISELIN
CIBA AG, Basel

Perfectionnement de l'analyse des terres rares par chromatographie de déplacement sur échangeurs d'ions*

Summary

The recently published procedure for the quantitative analysis of the rare-earth elements by displacement chromatography on ion exchangers has been markedly improved by using a resin on which small amounts of morin have been adsorbed. Any rare-earth element of the lanthanum series (excepted europium), as well as yttrium, can be determined on such a resin; a 0.04 M EDTA solution buffered with ammonium formate for obtaining a pH of 3.0 in the separating column is used as eluant. Since the morin is very strongly adsorbed on the ion-exchanger, several analysis can be achieved before the treatment with the dye must be renewed.

Besides x-ray spectrometry, the proposed method is at present the only procedure allowing the qualitative and quantitative analysis of yttrium and the elements of the lanthanum series in any rare-earth mixture not enriched in europium.

Le procédé pour l'analyse chromatographique des terres rares, décrit récemment¹, présente le défaut de ne pas permettre le dosage individuel des éléments gadolinium, terbium et yttrium d'une part, ainsi que de l'ytterbium et du lutécium d'autre part. Entre temps, cette lacune a pu être comblée par l'emploi d'une résine traitée par de faibles quantités de morine (5,7,2',4'-tétrahydroxyflavonol). Le chromatogramme est développé par une solution 0,04-m. d'éthylènediaminetetraacétate d'ammonium, tamponnée par du formiate d'ammonium de façon à obtenir un pH de 3,0 dans la colonne². A la lumière ultraviolette, on peut alors reconnaître tous les éléments des terres rares dont les zones; se distinguent en général plus nettement que sur une résine non traitée par la morine³. On reconnaît (zones

de haut en bas): 1) La: forte fluorescence claires; 2) Ce: zone assez foncée; 3) Pr: vert olive; 4) Nd: violet foncé; 5) Sm: zone assez foncée; 6) Eu: zone diffuse foncée (voir plus loin); 7) Gd: zone assez claire; 8) Tb: bande brun foncé; 9) Y: forte fluorescence claire; 10) Dy: zone assez foncée; 11) Ho: brun olive clair; 12) Er: roux; 13) Tm: zone grisâtre, assez difficile à distinguer de celle de Yb (n'est observable que dans l'obscurité complète); 14) Yb: faiblement fluorescent; 15) Lu: forte fluorescence claire.

Si le mélange à analyser contient comme impuretés des éléments alcalino-terreux, ceux-ci se déposent au-dessus de la zone du lanthane. On les reconnaît à leur faible fluorescence sous U.V.; la résine chargée d'ions ammonium ne donne presque pas de fluorescence. De faibles quantités de fer se manifestent par un dépôt d'hydroxyde à la limite supérieure de la zone du lanthane.

A la limite inférieure de la zone des terres rares se forme, au cours de l'élution, une bande $\text{Cu}^{++}/\text{NH}_4^+$ (vert foncé sous U.V., vert à la lumière du jour); le complexe de thorium, très stable ($\log K = 23,2^4$), traverse cette zone; il est cependant décomposé par la barrière $\text{Cu}^{++}/\text{H}^+$ (résine dans son état initial: non fluorescente sous U.V.; bleu verdâtre à la lumière du jour). En présence de thorium, on observe une bande diffuse, fortement fluorescente, à la limite des deux zones de cuivre. Le complexe du scandium ($\log K = 23,1$) passe, à l'encontre de celui du thorium, dans la zone $\text{Cu}^{++}/\text{H}^+$; ceci s'explique par le

* Reçu le 18 mars 1961.

¹ G. BRUNISHOLZ et J. P. QUINCHE, *Chimia* 14 (1960) 343.

² *Chimia* 14 (1960) 349.

³ A la lumière ultraviolette on observe sur papier filtre, après traitement avec la morine, une intense fluorescence verte avec les éléments Y, La, Gd et Lu, alors que les éléments Ce, Pr, Nd, Sm, Dy,

Er, Tm, Yb donnent des taches brunes (F. H. POLLARD, J. F. MC-OMIE et H. M. STEVENS, *J. Chem. Soc.* 1954, 3436). Dans la colonne d'échangeurs d'ions, l'absorption caractéristique des diverses terres rares se superpose à l'effet du à la morine; il en résulte une plus grande différenciation entre les zones des divers éléments.

⁴ G. SCHWARZENBACH, R. GUT und G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 937.

fait que l'affinité de Sc^{3+} pour la résine est moins grande que celle de Th^{4+} .

Des quantités notables d'euporium empêchent la détermination du Sm et du Gd. Les différences de stabilité entre les complexes des éléments Sm, Eu et Gd sont en effet très faibles, de sorte que la séparation entre ces trois éléments (surtout entre Sm et Eu) est très mauvaise. En présence d'euporium, la limite supérieure de la zone du Gd est diffuse; si cette limite est nette, on peut conclure que le mélange à analyser contient tout au plus des traces d'euporium.

Une légère erreur systématique est introduite lorsqu'on effectue l'analyse, par élution à pH 3,0, de mélanges contenant à la fois des terres cériques et yttriques; le rapport $\text{R}^{+++}/\text{NH}_4^+$ fixé sur la résine (R = terres rares) est un peu plus élevé dans les zones des terres cériques que dans celles des terres lourdes. Les zones des éléments lourds sont par conséquent relativement trop longues et les résultats pour ces éléments sont systématiquement trop forts de 1 à 2%.

Partie expérimentale

1) *Traitement de la résine avec la morine.* La résine fraîche (nous utilisons la qualité Dowex 50 WX 2, 200–400 mesh) est débarrassée de ses impuretés, comme décrit antérieurement²; on l'introduit dans un cylindre gradué, attend qu'elle se soit complètement déposée, puis on lit le volume qu'elle occupe. Ensuite on la transvase dans un récipient approprié, ajoute de l'eau de sorte que le volume total (résine-eau) soit environ 1,5 fois le volume de la résine, agite vigoureusement à l'aide d'un agitateur mécanique et ajoute goutte à goutte

une solution très diluée de morine. Pour 100 ml de résine, il faut 5 mg de morine dissous dans 400 ml d'eau⁵. On filtre la résine sur verre fritté et la lave à fond avec de l'eau. La moitié de la résine est conservée sous forme d'ammonium, le reste est chargé d'ions Cu^{++} et H^{+2} .

La morine est très fortement absorbée sur la résine et on peut effectuer plusieurs analyses avant qu'il soit nécessaire de renouveler le traitement⁶.

2) *Détermination de l'acidité disponible dans les solutions d'éthylènediamine-tétraacétate d'ammonium.* On peut utiliser une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ au lieu de la solution de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ préconisée précédemment pour cette détermination. (Prélever ~ 20 ml d'une solution non titrée ~ 0,4-m. de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, ajouter quelques gouttes d'un indicateur mixte bleu de méthylène-rouge de méthyle; si nécessaire, ajouter NaOH 0,1-n. jusqu'à coloration verte, introduire 20 ml de la solution EDTA diluée à 0,1-m., et titrer l'acidité libérée jusqu'au virage de l'indicateur au vert.)

3) *Dissolution des oxydes pour l'analyse:* On peut employer dans la plupart des cas l'acide acétique au lieu de l'acide chlorhydrique pour dissoudre les oxydes à analyser. Un excès d'acide acétique ne provoque pas d'acidification de la résine lors de l'adsorption des terres rares, de sorte qu'il n'est par conséquent pas nécessaire d'éliminer l'excès de l'acide après la dissolution. On évite ainsi une opération assez longue qui présente de plus un certain risque d'hydrolyse dans le cas des terres lourdes.

⁵ On dissout 5 mg de morine «pour analyse» dans 4 ml d'alcool et on dilue à 400 ml avec de l'eau.

⁶ Lorsque ce renouvellement est nécessaire, on traite la résine d'abord avec de l'alcool à 95% (ou avec NH_3 conc.) pour éliminer le colorant restant et on la lave ensuite à l'eau.

R. MORET et G. BRUNISHOLZ

Laboratoire de chimie minérale et analytique
de l'Université, Lausanne

Pyridoxhydrazine und Derivate*

Alte und neue, zum Teil widersprechende Beobachtungen über die biologischen Wirkungen der Hydrazide^{1, 2, 3} und Hydrazone^{4, 5} der Pyridoxinreihe kommen in der Literatur vor. Ihr Interesse ist wegen der chemischen Verwandtschaft mit dem bekannten Tuberkulose-Heilmittel Isonicotinylhydrazid und dem Monoaminoxidase-hemmenden Iproniazid⁶ (N-Isopropylisonicotinylhydrazid) besonders verbunden. Das von YALE und Mitarbeitern¹ hergestellte 2-Methyl-3-hydroxy-5-hydroxymethylisonicotinsäurehydrazid besitzt nach EMOTO²

eine bakteriostatische Wirkung gegen *Mycobacterium tuberculosis* H37 Rv, die jene von Isoniazid übertrifft. Per os sollte jedoch die Verbindung nach ISLER³ unwirksam sein. Sehr aktiv gegen den gleichen Bakterienstamm sind nach SUTTON⁷ das Pyridoxalisonicotinylhydrazon sowie nach SAH und PENG⁵ einige neue Pyridoxalthiosemicarbazone, deren Verwendung für die Therapie vorausgesehen wird. Die Isomeren Pyridoxal-nicotinyl- und -isonicotinylhydrazone, die eine Vitamin-B₆-Aktivität zeigen, sollten nach B. FREEDLANDER⁸ scharfe Wirkung gegen Brustkrebs und Leukämie der Ratte zeigen. Keine pharmakologischen Angaben liegen dagegen für einige weitere Pyridoxinderivate, die als potentielle Antimitotika vor kurzem hergestellt worden sind^{9, 10}, vor.

* Eingegangen am 12. Februar 1961.

¹ H. L. YALE, K. LOSEE, F. MARTINS, M. HOLSING, F. M. PERRY und J. BERNSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 1933.

² S. EMOTO, *J. Sci. Res. Inst. (Tokyo)* 47 (1953) 37, ref. *Chem. Abstr.* 48 (1954) 12096.

³ O. ISLER, H. GUTMANN, O. STAUB, B. FUST, E. BÖHNI und A. STUDDER, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 1033.

⁴ P. P. T. SAH, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 300.

⁵ P. P. T. SAH und C. T. PENG, *Arch. Pharm.* 293 (1960) 501.

⁶ P. DICK, *Schweiz. Med. Wschr.* 89 (1959) 1288.

⁷ W. B. SUTTON, Fußnote der Literaturangabe 4.

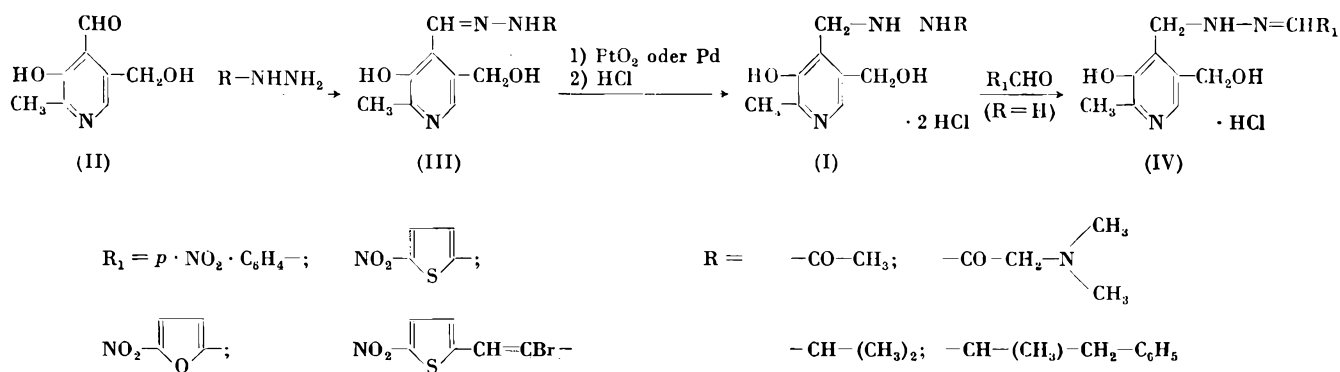
⁸ B. FREEDLANDER und A. FURST, Fußnote der Literaturangabe 4.

⁹ G. E. McCASLAND, E. BLANZ und A. FURST, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 1570.

¹⁰ G. E. McCASLAND, E. BLANZ und A. FURST, *J. Org. Chem.* 24 (1959) 1000.

Andererseits scheint Vitamin B₆ sowie Pyridoxamin eine gewisse Rolle beim experimentellen Krebs zu spielen¹¹. Vor einiger Zeit haben einer von uns und Mitarbeiter über die Herstellung von Pyridoxin^{12, 13} (Vitamin B₆) und Pyridoxamin¹⁴ referiert. Es schien uns jetzt interessant, in Fortsetzung unserer Arbeit auf diesem Gebiete das bis jetzt unbekannte 2-Methyl-3-hydroxy-4-hydrazino-methyl-5-hydroxymethylpyridin-dihydrochlorid [das nach der üblichen Nomenklatur¹⁵ auf diesem Gebiete kurz mit Pyridoxhydrazin (I-R = H) bezeichnet werden kann] und einige Derivate davon herzustellen, um ihre potentielle vitaminische, antivitaminische, antibakterische und antimittotische Wirkung nachzuprüfen.

Wir sind von Pyridoxal (II) ausgegangen, das nach dem Verfahren von VISCONTINI, EBNÖTHER und KARRER¹⁶ aus Pyridoxin hergestellt und mit verschiedenen substituierten Hydrazinen (Acetylhydrazid¹⁷, N,N-Dimethylglycinhydrazid¹⁸, Isopropylhydrazin¹⁹ und α -Methyl- β -phenyläthylhydrazin²⁰) umgesetzt wurde, wobei die entsprechenden Pyridoxalhydrazone (III) gebildet wurden.



Die Reduktion der Verbindungen III wurde in alkoholischem/essigsauerm Milieu mit 5prozentigem Pd auf Kohle oder mit PtO₂ und die nachträgliche Verseifung des Acetylrestes mit Säuren durchgeführt. Im Falle des N-Isopropylderivats (III-R = iC₃H₇) kann die Reduktion nur mit dem rohen, nach einer von uns früher beschriebenen Methode¹³ hergestellten Acetylderivat zur Vollendung gebracht werden (Pt als Katalysator). Durch saure Hydrolyse war es möglich, alle O- und N-Acylreste abzuspalten und das gewünschte N-Isopropyl-pyridox-

hydrazin (I-R = iC₃H₇) als Dihydrochlorid zu erhalten. Das Pyridoxhydrazin selbst (I-R = H) wurde schließlich mit einigen Aldehyden (p-Nitrobenzaldehyd; 5-Nitro-2-thiophenaldehyd²¹; 5-Nitro-2-furfurylaldehyd²²; α -Bromo- $[\beta$ -(5-nitro-2-thienyl)]-acrolein²³) kondensiert, um seine Struktur endgültig zu beweisen und potentiell antibakteriell wirkende Verbindungen herzustellen. Die dargestellten Pyridoxhydrazon-Hydrochloride (IV) sind rot gefärbte, schwer lösliche Verbindungen mit hohen Zersetzungspunkten.

Die hergestellten Verbindungen, besonders das Pyridoxhydrazin-hydrochlorid, sind verschiedenen biologischen Untersuchungen unterworfen worden. Bei den pharmakologischen Versuchen* [Toxizität, direkte Beobachtung, antikonvulsive und antiphlogistische Wirkung, Analgesie, Lokalanästhesie, Wirkung auf den isolierten Darm, auf den Blutdruck, auf die Atmung sowie auf einige Enzyme (Cholinesterase, Pseudocholinesterase, Carbonsäureanhydrase und Monoaminoxidase)] hat sich ergeben, daß die Verbindungen im allgemeinen wenig

toxisch und wenig aktiv sind. N-Acetyl-pyridoxalhydrazone (LD_{50} 200 mg/kg), N-Dimethylaminoacetyl-pyridoxalhydrazone (LD_{50} 600 mg/kg), N-Dimethylaminoacetyl-pyridoxhydrazin ($LD_{50} > 1000$ mg/kg) und Pyridoxhydrazin ($LD_{50} \sim 600$ mg/kg) besitzen eine schwache analgetische Wirkung. N-Acetyl-pyridoxalhydrazone und N-(α -Methyl- β -phenyläthyl)-pyridoxhydrazin hemmen 50% der Monoaminoxidase-Wirkung bei einer Konzentration von 200 γ /cm³ bzw. 20 γ /cm³. Letzteres wirkt auch schwach spasmolytisch.

Die vitaminische und antivitaminische Aktivität** der hergestellten Verbindungen wurde mit dem Wachs-

¹¹ K. YAMADA und M. NAGAI, *J. Vitaminology* 5 (1959) 188.

¹² E. TESTA und A. VECCHI, *Gazz. Chim. Ital.* 87 (1957) 467.

¹³ E. TESTA und F. FAVA, *Chimia* 11 (1957) 307.

¹⁴ E. TESTA und F. FAVA, *Chimia* 11 (1957) 310.

¹⁵ H. VOGEL, *Chemie und Technik der Vitamine*, Band 2, Teil II, S. 278, Verlag Enke, Stuttgart 1957.

¹⁶ M. VISCONTINI, C. EBNÖTHER und P. KARRER, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 1834.

¹⁷ TH. CURTIUS und T. S. HOFMAN, *J. prakt. Chem.* 53 [2] (1896) 524.

¹⁸ M. VISCONTINI und J. MEIER, *Helv. Chim. Acta* 33 (1950) 1773.

¹⁹ L. F. ANDRIETH und L. H. DIAMOND, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 4896.

²⁰ J. H. BIEL, A. E. DRUKKER, P. A. SBORE, S. SPECTOR und B. BRODIE, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1959) 1519.

²¹ T. M. PATRIK jr. und W. M. S. EMERSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 1356.

²² H. GILMAN und G. F. WRIGHT, *J. Amer. Chem. Soc.* 52 (1930) 2550.

²³ G. CARRARA, R. ETTORRE, F. FAVA, G. ROLLAND, E. TESTA und A. VECCHI, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 4341.

* Die Versuche wurden in der pharmakologischen Abteilung (Leiter: Prof. Dr. G. MAFFII) der Lepetit S. p. A. durchgeführt.

** Die Versuche wurden in den biochemischen Laboratorien der Lepetit S. p. A. (Leiter: Dr. E. GINOULHIAC) von Professor V. FERRARI und Prof. S. NANI durchgeführt.

tum des *Saccharomyces Carlsbergensis* ATCC 4228 (B_6 -abhängiger Mikroorganismus) untersucht. Kein Produkt zeigt eine antivitaminische Wirkung: Die vitaminische Aktivität ist als molares Verhältnis gegen Pyridoxinhydrochlorid (=1), die für ein gleiches Wachstum notwendig ist, angegeben. N-Acetylpyridoxalhydrazon 1:2,2; N-Acetyl-pyridoxhydrazin 1:6,6; N-Dimethylaminoacetyl-pyridoxhydrazin 1:3,3. Die übrigen Verbindungen zeigen eine noch niedrigere Pyridoxin-Aktivität.

Bei der bakteriologischen Untersuchung* hat sich ergeben, daß, mit Ausnahme der Pyridoxhydrazone (IV), alle Verbindungen – aber auch das *p*-Nitrobenzalpyridoxhydrazon – praktisch inaktiv sind. Die drei übrigen Pyridoxhydrazone besitzen eine gute antibakterielle Wirksamkeit, sind aber leider zu toxisch, um eine praktische Verwendung zu ermöglichen ($LD_{50} < 100$ mg/kg, Ratte).

Zuletzt wurden die Verbindungen auf ihre antimittotische Wirkung** untersucht. Besonders interessant erscheint das Pyridoxhydrazin-hydrochlorid, das sich in Vorversuchen als stark hemmend für den menschlichen Krebsstamm KB₄₉ *in vitro* erwies.

Wir danken allen unseren Kollegen bestens für die Überlassung der preliminären Ergebnisse ihrer Versuche.

Beschreibung der Versuche***

1. Pyridoxal-hydrazone (III)

a) N-Acetylpyridoxalhydrazon. 67,5 g Pyridoxin-hydrochlorid werden nach den Angaben von VISCONTINI, EBNÖTHER und KARRER¹⁶ mit MnO₂ in Anwesenheit von Schwefelsäure zu Pyridoxal oxydiert. Die erhaltene Lösung (etwa 2,5 Liter) wird im Vakuum auf 600 cm³ eingengt, mit Tierkohle behandelt und filtriert. Dem Filtrat werden 120 g Natriumacetat zugesetzt, wobei das pH auf 5 bis 6 steigt; gleich nachher gibt man 80 g Acetylhydrazin¹⁷ hinzu. Nach einigen Stunden nutschts man den gelben Niederschlag ab und wäscht ihn dreimal mit 100 cm³ kaltem Wasser. Beim Einengen der Mutterlauge bis auf das halbe Volumen scheidet sich eine weitere Menge des Hydrazons ab. Gesamtausbeute 46,8 g (59% der Theorie). Smp. 256 bis 258°. Eine kleine Menge wird aus Wasser umkristallisiert, wobei der Smp. auf 260 bis 262° steigt. C₁₀H₁₃N₃O₃ (223,23).

b) N-(Dimethylaminoacetyl)-pyridoxalhydrazon-hydrochlorid. Es wurde genau nach den Angaben von VISCONTINI und Mitarbeitern¹⁶ aus Pyridoxal hergestellt. Smp. 208 bis 212°. C₁₂H₁₈N₄O₃·HCl·2H₂O (338,79).

c) N-Isopropyl-pyridoxalhydrazon-hydrochlorid. 20 g Pyridoxal-hydrochlorid werden in 60 cm³ Wasser gelöst und mit einer Lösung von 10,86 g Isopropylhydrazin-hydrochlorid in 20 cm³ Wasser behandelt. Man stellt das pH mit Natriumacetat auf 5 ein, wobei sich ein reicher Niederschlag ausscheidet. Man erhält 17,8 g (70% der Theorie) N-Isopropyl-pyridoxalhydrazon-hydrochlorid. Hellgelbes Pulver von Smp. 219 bis 221°. C₁₁H₁₇N₃O₂·HCl (259,73).

* Die Versuche wurden im bakteriologischen Laboratorium (Leiter: Dr. M. T. TIMBAL) der Lepetit S. p. A. durchgeführt.

** Privatmitteilung von Prof. Dr. G. MAGNI, Universität Pavia.

*** Schmelzpunkte unkorrigiert. Alle hier angegebenen Bruttoformeln wurden durch Elementaranalyse bestätigt.

d) N-(α -Methyl- β -phenyläthyl)-pyridoxalhydrazon-hydrochlorid. Eine Lösung von 12,35 g Pyridoxalhydrochlorid in 35 cm³ Wasser wird mit einer Lösung von 11,3 g α -Methyl- β -phenyläthylhydrazin²⁰ in 35 cm³ Wasser versetzt, wobei nach kurzer Zeit ein Niederschlag von gelbem N-(α -Methyl- β -phenyläthyl)-pyridoxalhydrazon-hydrochlorid entsteht. Ausbeute 16 g (78,5% der Theorie). Smp. 202 bis 204°. C₁₇H₂₁N₃O₂·HCl (335,83).

2. N-Acyl-pyridoxhydrazin (I)

a) N-Acetyl-pyridoxhydrazin. 14,7 g N-Acetyl-pyridoxalhydrazon werden in 2100 cm³ abs. Äthanol gelöst, mit 9 cm³ Eisessig behandelt und in Anwesenheit von 5 g 5prozentigem Pd auf Kohle bei Zimmertemperatur hydriert. Ist die Wasserstoffaufnahme beendet, wozu einige Stunden notwendig sind, so filtriert und engt man im Vakuum zur Trockne ein. Der Rückstand wird aus 120 cm³ abs. Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 13,15 g (91% der Theorie). Smp. 184–185°. C₁₀H₁₅N₃O₃ (225,24).

b) N-(Dimethylaminoacetyl)-pyridoxhydrazin. 17,4 g N-(Dimethylaminoacetyl)-pyridoxalhydrazon-hydrochlorid werden in 1100 cm³ abs. Äthanol gelöst, mit 15 cm³ Eisessig behandelt und bei Zimmertemperatur in Anwesenheit von 2,1 g 5prozentigem Pd auf Kohle hydriert. Nach 4 Stunden ist die Wasserstoffaufnahme beendet. Die filtrierte Lösung wird im Vakuum eingengt, neutralisiert und der teilweise ölige Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Ausbeute 12,1 g (88,5% der Theorie). Smp. 203 bis 205°. C₁₂H₂₀N₄O₃ (268,31).

3. Pyridoxhydrazin (I)

a) Pyridoxhydrazin-dihydrochlorid (I-R=H). 15 g N-Acetylpyridoxhydrazin werden in 140 cm³ 10prozentiger Salzsäure gelöst und 7 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Die gekühlte Lösung wird mit Tierkohle entfärbt und im Vakuum zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 11,5 g (67,5% der Theorie). Smp. 186 bis 189°. C₈H₁₅N₃O₂Cl₂ (256,14). Das gleiche Produkt erhält man auch bei einer ähnlichen sauren Hydrolyse des N-(Dimethylaminoacetyl)-pyridoxhydrazin.

b) N-Isopropyl-pyridoxhydrazin-dihydrochlorid. 10 g N-Isopropyl-pyridoxalhydrazon-hydrochlorid werden in 100 cm³ Wasser gelöst und mit Natriumacetat neutralisiert. Unter Rühren tropft man langsam bei Zimmertemperatur 35 cm³ Essigsäureanhydrid zu; dann wird die Lösung solange gerührt, bis die Acetylierung vollständig ist (Verschwinden der FeCl₃-Farbreaktion), was etwa 3 Stunden verlangt. Die Lösung wird 5mal mit 30 m³ Essigester extrahiert, die vereinigten Auszüge werden mit einer gesättigten NaHCO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Man engt im Vakuum ein, wobei ein durch Zusatz von Isopropyläther bald erstarrendes Öl zurückbleibt. 3,8 g des rohen Acetylderivats werden in 250 cm³ Äthanol gelöst und in Anwesenheit von 1 g PtO₂ hydriert. Ist die Wasserstoffaufnahme beendet, so filtriert man den Katalysator weg und engt im Vakuum zur Trockne ein. Der Rückstand wird in 10 cm³ 10prozentiger Salzsäure gelöst, 4 Stunden zum Rückfluß erwärmt und erneut zur Trockne eingengt. Das so erhaltene rohe N-Isopropyl-pyridoxhydrazin-dihydrochlorid wird aus Isopropylalkohol umkristallisiert, wobei es als weißes, bei 157 bis 160° schmelzendes Produkt erhalten wird. Ausbeute 2,3 g (20% der Theorie). C₁₁H₁₉N₃O₂·2HCl (298,21).

c) N-(α -Methyl- β -phenyläthyl)-pyridoxhydrazin-hydrochlorid. 7,43 g N-(α -Methyl- β -phenyläthyl)-pyridoxalhydrazon-hydrochlorid werden in 150 cm³ Äthanol und 20 cm³ Eisessig gelöst und in Anwesenheit von 1,5 g PtO₂ bei Zimmertemperatur hydriert. Die Wasserstoffaufnahme ist nach etwa 6 Stunden beendet. Die filtrierte Lösung wird im Vakuum eingengt und der Rückstand mehrmals aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute

1,18 g (16% der Theorie). Smp. 197 bis 198°. Die erhaltene Verbindung ist vom Ausgangsprodukt verschieden (IR-Spektrum; Mischsmp. zeigt starke Depression). $C_{17}H_{23}N_3O_2 \cdot HCl$ (337,84).

4. Pyridoxhydrazone (IV)

a) *p*-Nitrobenzal-pyridoxhydrazone-hydrochlorid (IV- $R_1 = pNO_2-C_6H_4-$). Eine Lösung von 500 mg Pyridoxhydrazin-dihydrochlorid in 10 cm³ 80prozentigem Äthanol wird mit einer Lösung von 295 mg *p*-Nitrobenzaldehyd in 7,5 cm³ abs. Äthanol versetzt. Es bildet sich sofort ein Niederschlag, der nach 15 Minuten abgenutscht (400 mg, Smp. 212 bis 215°) und aus 30 cm³ Methanol umkristallisiert wird. Ausbeute 150 mg. Smp. 212 bis 215° (Zers.). $C_{15}H_{18}N_4O_4Cl$ (352,77).

b) (2-Nitro-5-furfuryliden)-pyridoxhydrazone-hydrochlorid (IV- $R_1 = NO_2-\text{C}_5\text{H}_3\text{O}-$). Eine Lösung von 2,56 g Pyridoxhydrazin-dihydrochlorid in 20 cm³ Wasser wird mit einer Lösung von 1,41 g 2-Nitro-5-furfurylaldehyd²² in 10 cm³ Äthanol versetzt. Der sich gleich ausscheidende Niederschlag wird nach einer Stunde gesammelt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 1,7 g. Smp. 203 bis 205° (Zers.). $C_{13}H_{15}N_4O_5Cl$ (342,74).

c) (2-Nitro-5-thenylyden)-pyridoxhydrazone-hydrochlorid (IV- $R_1 = NO_2-\text{C}_5\text{H}_3\text{S}-$). Eine Lösung von 2,56 g Pyridoxhydrazin-dihydrochlorid in 35 cm³ Wasser wird mit einer Lösung von 1,57 g 2-Nitro-5-thiofenaldehyd²¹ versetzt. Es bildet sich gleich ein gelber Niederschlag, der nach 15 Minuten abgenutscht und, da es sich nicht um das gewünschte Hydrazone handelt, verworfen wird. Aus den Mutterlaugen scheidet sich im Kühlschrank im Verlaufe von 24 Stunden ein rötliches Produkt aus. Ausbeute 1,15 g. Smp. 212 bis 215° (Zers.). $C_{13}H_{15}N_4O_4S$ (358,80).

d) [β -(2-Nitro-5-thienyl)- α -bromacrolein]-pyridoxhydrazone-hydrochlorid (IV- $R_1 = NO_2-\text{C}_5\text{H}_3\text{S}-CH=CH-$). Eine Lösung von 256 mg Pyridoxhydrazin-dihydrochlorid in 5 cm³ Wasser wird mit einer Lösung von 270 mg β -(2-Nitro-5-thienyl)- α -bromacrolein²³ in 10 cm³ abs. Äthanol versetzt. Das sich gleich ausscheidende rote Hydrazone wird aus 250 cm³ Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 250 mg. Smp. 200° (Zers.). $C_{15}H_{16}N_4O_4SBrCl$ (463,75).

Wir danken Herrn Prof. Dr. R. FUSCO für die wertvollen Diskussionen während der Arbeit, Herrn A. RESTELLI und Fräulein Dr. G. PELIZZA für die Mikro- und organischen Analysen, Herrn Dr. G. G. GALLO für die physikalisch-chemischen Messungen und ihre Interpretation und Fräulein Dr. A. WITTEGENS für ihre Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts.

Zusammenfassung

Pyridoxhydrazin-dihydrochlorid (2-Methyl-3-hydroxy-4-hydrazinomethyl-5-hydroxymethylpyridin-dihydrochlorid) und eine Reihe chemisch verwandter Verbindungen sind aus Pyridoxal durch Kondensation mit substituierten Hydrazinen und anschließende katalytische Reduktion hergestellt worden. Pyridoxhydrazin wurde auch mit einigen Aldehyden umgesetzt, wobei sich die erwarteten Pyridoxhydrazone bilden. Es wird über einige biologische Wirkungen dieser Verbindungen referiert.

EMILIO TESTA, ATTILIO BONATI und
GIUSEPPE PAGANI

Forschungsabteilung der Lepetit S.p.A., Mailand

Chronique Chronik Cronaca

Otto-Nägeli-Preis. Der Stiftungsrat des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung hat den Otto-Nägeli-Preis in der Höhe von 100 000 Franken an Fräulein Dr. KITTY PONSE, Professor für Endokrinologie an der Universität Genf, verliehen für ihre Verdienste auf dem Gebiete der Geschlechtsbestimmung.

Max-Kunz-Preis. Dieser zur Förderung der textilchemischen Grundlagenforschung an schweizerischen Hochschulen geschaffene Preis wurde an der Generalversammlung des Schweizerischen Vereins der Chemiker-Coloristen erstmals verliehen an Dr. GERHARD BACK für seine am Institut für Farbenchemie der Universität Basel ausgeführten Untersuchungen über den Mechanismus des Färbens von Metallkomplexfarbstoffen auf Nylon, Wolle und Seide.

Ehrung. Die Photographische Gesellschaft in Wien hat Dr. HANS AMMANN, Professor für Spezielle Photographie an der ETH, Zürich, die silberne Gesellschaftsmedaille verliehen.

Universität Bern. Dr. H. R. OSWALD, Oberassistent an dem dem Institut für anorganische Chemie angeschlossenen Laboratorium für Elektronenmikroskopie, wurde zum Oberassistenten-Lektor befördert. Es wurde ihm ein Lehrauftrag für chemische Anwendungen der Elektronenmikroskopie und Röntgenographie erteilt.

Universität Genf. Dr. MARCEL GYSIN, ordentlicher Professor für Mineralogie und Petrographie, tritt auf den 15. Oktober 1961 zurück. Er wurde zum Honorarprofessor ernannt. – ROBERT BRUN, Dr. ès sc. chim., hat sich an der medizinischen Fakultät habilitiert.

Emser Werke AG. Die bisherigen Vizedirektoren Dr. KARL MAGET und Dr. HANS REEB wurden zu stellvertretenden Direktoren ernannt und ARNOLD OBERER zum Vizedirektor.

CERN. Von der Forschungsabteilung des CERN wurde die Beendigung des bereits vor zwei Jahren begonnenen «g-2»-Experimentes bekanntgegeben, welches die genaue Bestimmung des magnetischen Moments eines μ -Mesons zum Ziele hatte. Die Messung konnte mit einer Genauigkeit von zwei tausendstel Prozent ausgeführt werden und ergab, daß die magnetischen Momente von Elektron und μ -Meson innerhalb dieser Genauigkeit gleich groß sind, obwohl ihre Massen sich beträchtlich unterscheiden.

H. Staudinger 80jährig. Am 23. März feierte Nobelpreisträger Professor H. STAUDINGER, Freiburg im Breisgau, seinen 80. Geburtstag.

L. Pauling 60jährig. Professor L. PAULING, Institute of Technology, Pasadena (Kalifornien), Nobelpreisträger für Chemie 1954, feierte im Februar dieses Jahres seinen 60. Geburtstag.

175 Jahre Verlag Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig. FRIEDRICH VIEWEG gründete am 1. April 1786 den Verlag, der noch heute seinen Namen trägt. Aus Anlaß dieses Jubiläums stiftet der Verlag Preise für bedeutende Arbeiten auf den Gebieten der Mathematik, Physik und Chemie, die sich zur Veröffentlichung in Buchform eignen. Dem Kuratorium dieser Stiftung gehören an die Professoren J. BARTELS, W. GERLACH, W. HAACK, R. HUISGEN, J. MATTAUCH, W. QUADE, F. SAUTER, F. SEEL, H. SIEDENTOPF und E. WICKE. Die Ausschreibungsunterlagen stellt der Verlag Interessenten auf Wunsch gern zur Verfügung.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Association des Chimistes de Genève. 18, 19 et 21 avril: Professeur G. BÉNÉ (Université Genève) et Dr A. MELERA (Varian AG, Zürich), La résonance magnétique nucléaire (cours de perfectionnement, Ecole de Chimie, petit amphithéâtre, à 18.10 h.). – 28 avril: Dr J.H. BOOTHE (Lederle Laboratories, Pearl Rives, New York), Some Chemical Modifications of the Tetracyclines and the Effects on Antibacterial Activity (Ecole de Chimie, petit amphithéâtre, à 18.10 h.). – 12 mai: Dr R.F. HUDSON (Institut de Recherches Européennes de la Cyanamide, Cologny-Genève), Kinetic Investigations of some Organic Substitution Reactions (Ecole de Chimie, petit amphithéâtre, à 18.10 h.).

Basler Chemische Gesellschaft. 20. April: Prof. Dr. A. H. BECKETT (Chelsea College of Science and Technology, School of Pharmacy, London), Stereochemical Problems in Analgesics. – 4. Mai: Prof. Dr. O. HÖGL (Eidgenössisches Gesundheitsamt, Bern), Das Problem der fremden Beimischungen in Lebensmitteln.

Chemische Gesellschaft Zürich. 26. April: Prof. Dr. H. DAHN (Organisch-Chemisches Laboratorium der Universität Lausanne), Mechanismus der Salpetrigsäure-Reaktion. – 3. Mai: Prof. Dr. J. MONTEATH ROBERTSON (Chemistry Department, The University of Glasgow, Scotland), Some Recent Determinations of Organic Structures by Direct X-Ray Analysis.

Photographisches Kolloquium ETH, Zürich. 4. Mai: Dr. G. HEIMANN (Institut für wissenschaftliche Photographie der TH München), Über Korpuskularstrahl-Photographie. – 18. Mai: Prof. Dr. I. N. STRANSKI (Max-Volmer-Institut für physikalische Chemie der Technischen Universität Berlin), Probleme des Kristallwachstums.

Bezugsmöglichkeiten von Tritium. In Ergänzung der Mitteilung über die Bezugsmöglichkeit von Tritium aus den USA (*Chimia* 15 [1961] 259) teilt der Delegierte für Fragen der Atomenergie mit, daß Tritium in gasförmigem Zustand direkt vom Oak Ridge National Laboratory in Oak Ridge (Tennessee) geliefert wird. Der Preis beträgt \$ 2.– pro Curie, wozu noch die Verpackungs- und Versandkosten kommen. In Form von Verbindungen kann Tritium nur bei Privatfirmen bezogen werden, welche bei der Geschäftsstelle der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie, Schauplatzgasse 11, Bern, erfragt werden können.

Halbwertszeit von Kohlenstoff-14 neu bestimmt. Wie vom US-Amt für Technische Normen (National Bureau of Standards) in Washington bekanntgegeben wurde, ermittelte man nach den jüngsten Untersuchungen 5760 Jahre als Halbwertszeit für ¹⁴C. Im Gegensatz dazu waren bisher 5568, von anderen Wissenschaftlern 5589 Jahre errechnet worden. Auf Grund dieses neuen Wertes müssen zahlreiche archäologische Datierungen korrigiert werden.

Dechema. Die Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, brachte eine kleine Broschüre heraus, die über Ziele und Aufgaben der Dechema sowie über die Arbeitsmittel, die zur Erreichung ihrer Ziele in nunmehr 35-jähriger Tätigkeit geschaffen wurden, Auskunft gibt. Die mit vielen Abbildungen ausgestattete Schrift ist dreisprachig – deutsch, französisch und englisch – abgefaßt und steht auf Anforderung bei der Dechema, Frankfurt am Main 7, Postfach 7746, kostenlos zur Verfügung.

Triatex AG, Zürich. Die Firma Tretex AG in Zürich, Erwerb und Verwertung von Verfahrens- und Schutzrechten auf textilchemischem Gebiet, hat ihren Namen in Triatex AG abgeändert.

Polymer Corporation, Straßburg. In Straßburg wurde die Gründung der Polymer Corporation (SAF) bekanntgegeben.

Im Sommer dieses Jahres soll mit dem Bau der Anlage in der Nähe von Straßburg begonnen werden. Die Aufnahme der Produktion, die mit jährlich etwa 10 000 longtons Spezialkautschuktypen veranschlagt ist, ist für den Sommer 1962 geplant.

Harpener Bergbau AG, Dortmund. Die Harpener Bergbau-AG in Dortmund errichtet eine Anlage zur Erzeugung von Phthalsäureanhydrid. Die Anlage ist ausgelegt für eine Erzeugung von etwa 7500 Tonnen pro Jahr und soll gegen Ende dieses Jahres in Betrieb kommen. Die Produktion erfolgt auf der Basis von Naphthalin, das in ausreichendem Umfang aus der Rohteerzeugung der eigenen Kokereien der Gesellschaft gewonnen wird.

34. Internationale Brüsseler Messe. Vom 29. April bis 11. Mai 1961 findet auf dem Freigelände des Centenaire-Quartiers die 34. Internationale Brüsseler Messe statt.

Internationale Farbtagung 1961. Vom 23. bis 26. Mai 1961 wird in Düsseldorf eine Internationale Farbtagung unter dem Thema «Praktische Anwendungen farbmetrischer Erkenntnisse» vom Fachnormenausschuß Farbe im DNA gemeinsam mit dem Centre d'Information de la Couleur (Paris) durchgeführt. Nähere Auskunft erteilt die Geschäftsstelle des Fachnormenausschusses Farbe (FNF), Berlin-Dahlem, Unter den Eichen 87.

11. Lindauer Nobelpreisträgertagung. Vom 26. bis 30. Juni 1961 findet zum elften Male die Lindauer Nobelpreisträgertagung statt, die die vierte Tagung der Chemiker sein wird. Bisher sind folgende Vorträge angemeldet: Professor VIRTANEN (Helsinki), Die Ernährungsmöglichkeiten der Menschheit und die Chemie; Professor RUZICKA (Zürich), Über den räumlichen Bau der mittelgroßen Kohlenstoffringe, insbesondere des 8- bis 12-Rings; Professor ROBINSON (London), Die Biogenese der Alkaloide; Professor DEBYE (Ithaca, USA), Kritische Opaleszenz. Näheres ist zu erfahren beim Ständigen Ausschuss für die Tagungen der Nobelpreisträger in Lindau am Bodensee, Postfach 11.

VI. Kernkongreß. Vom 12. bis 15. Juni 1961 findet in Rom im Rahmen der VIII. Internationalen Ausstellung über Elektronik, Atomenergie und Tele-Radio-Kinematographie der VI. Kernkongreß statt. Für Auskunft wende man sich an die Geschäftsstelle der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie, Schauplatzgasse 11, Bern, oder direkt an Rassegna Internazionale Elettronica, Nucleare e Teleradiocinematografica, Via della Scrofa 14, Roma.

Interplas 61. In der Londoner Ausstellungshalle Olympia wird vom 21. Juni bis 1. Juli 1961 die 6. Internationale Kunststoffausstellung und -konferenz durchgeführt (vgl. *Chimia* 14 [1960] 171). Für Auskunft wende man sich an Iliffe Exhibitions Ltd., Dorset House, Stamford Street, London S. E. 1.

Internationaler Biophysik-Kongreß. Dieser Kongreß findet vom 31. Juli bis 4. August 1961 in Stockholm statt. Auskunft erteilt: International Biophysics Congress, Department of Medical Physics, Karolinska Institute, Stockholm 60.

Jahrestreffen 1961 der Verfahrens-Ingenieure. Die Verfahrenstechnische Gesellschaft (VTG) im Verein Deutscher Ingenieure veranstaltet zusammen mit der Fachgemeinschaft Apparatebau des Vereins Deutscher Maschinen-Anstalten (VDMA) und dem Österreichischen Ingenieur- und Architekten-Verein vom 1. bis 4. Oktober 1961 in Wien das diesjährige Jahrestreffen für Verfahrens-Ingenieure, wobei zwei Tage wissenschaftlichen Vorträgen, ein dritter Tag Besichtigungen von Industriewerken gewidmet ist. Interessenten werden gebeten, ein ausführliches Programm anzufordern bei der Verfahrenstechnischen Gesellschaft (VTG) im Verein Deutscher Ingenieure, Rheingau-Allee 25, Frankfurt am Main 7.

2. Abfluß- und Wasserbehandlungs-Ausstellung und-Konferenz. Diese Veranstaltung gelangt vom 31. Oktober bis 3. November 1961 in der Seymour Hall in London zur Durchführung. Alle Einzelheiten sind zu erfragen bei: Thunderbird Enterprises Ltd., Cromwell Road, London S. W. 7.

Abwasserbiologischer Herbstkurs 1961. Der diesjährige Abwasserbiologische Herbstkurs, der vom 2. bis 6. Oktober an der

Bayrischen Biologischen Versuchsanstalt in München zur Durchführung gelangt, ist dem Thema «Gewässerverschmutzung mit Öl- und Teerprodukten sowie Detergentien – wasserwirtschaftliche und fischereibiologische Probleme» gewidmet. Anmeldungen sind zu richten an Prof. Dr. H. LIEBMANN, Bayerische Biologische Versuchsanstalt, Veterinärstraße 13, München 22. Die Kursgebühren einschließlich der Fahrtkosten für die Exkursion betragen DM 70.–.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Communications de l'Association Suisse des Chimistes
Comunicazioni dell'Associazione Svizzera dei Chimici

Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der Technik (SVMT)

Schweizerische Vereinigung für Atomenergie (SVA)

Schweizerischer Chemiker-Verband (SChV)

Gemeinsame Einladung zum 269. Diskussionstag des SVMT

Mittwoch, den 19. April 1961, im großen Hörsaal des Physikgebäudes der ETH, Gloriastraße 35, Zürich

Thema:

Isotopen in der Materialprüfung

- 10.15 Uhr: Prof. Dr. P. MARMIER, ETH, Zürich: *Kernphysikalische Grundbegriffe* (Eigenschaften der Kernmaterie, Stabilität der Kerne, Strahlungen und ihre Wechselwirkungen, Angeregte Kernzustände, Kernreaktionen, Demonstrationen mit Eidophor-Übertragung aus dem Cyclotron-Labor)
- 11.30 Uhr: H. HÜGLI, dipl. chem., und Dr. P. GRAF, Würenlingen: *Produktion und Liefermöglichkeiten von Radioisotopen* durch das Eidgenössische Institut für Reaktorforschung in Würenlingen
- 12.45 Uhr: Gemeinsames Mittagessen im Restaurant «Zum Königstuhl», Stüssihofstatt
- 14.30 Uhr: Prof. Dr. P. LACOMBE, Centre de Recherches Métallurgiques de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris et la Faculté des Sciences de Paris (Orsay): *Application des traceurs radioactifs en métallurgie physique* (Diffusion, ségrégation intergranulaire, corrosion)
- 15.45 Uhr: Dr. W. WIELAND, Technische Stelle, Holderbank: *Anwendung von radioaktiven Isotopen zum Studium von Fabrikationsprozessen in der Zementindustrie*
- 16.15 Uhr: Prof. Dr. P. MARMIER, ETH, Zürich: *Aktivierungs- und Reaktionsanalyse* (Anwendung von Kernprozessen in der Mikroanalyse)

Gäste willkommen.

Protokoll der 42. Generalversammlung

Samstag, den 4. Februar 1961, 17.30 Uhr

im großen Hörsaal des Anorganisch-Chemischen Institutes der Universität Bern

Die wie im Vorjahr von 41 stimmberechtigten Mitgliedern besuchte ordentliche Generalversammlung 1961 wird von Präsident Dr. MAX LÜTHI im Anschluß an die den chemischen Problemen der Photographie gewidmeten Wintertagung eröffnet. Die Behandlung der Traktanden ergibt folgendes:

1. Protokoll der 41. Generalversammlung, 1960: Dieses (siehe *Chimia* 14 [1960] 89) wird genehmigt.
2. Berichte (siehe *Chimia* 15 [1961] Januarheft): Den drei Berichten wird diskussionslos zugestimmt. Die im Jahr 1960 verstorbenen Mitglieder werden geehrt.

3. Rechnung, Budget und Jahresbeitrag:

- 3.1 Die als Beilage zu *Chimia* 15 (1961) im Januarheft vorgelegte Jahresrechnung 1960 wird auf Antrag der Rechnungsrevisoren (E. STILLI, dipl. Chem., und Dr. H. R. WAHLI) einstimmig genehmigt und dem Quästor W. BURRI, dipl. Chem., Décharge erteilt.
- 3.2 Der mutmaßliche Ausgabenüberschuß von Fr. 3600.– im Budget für 1961 wird von Prof. Dr. H. NITSCHMANN begründet (Teuerungszuschläge im Buchdruckergewerbe und weiterer Ausbau der *Chimia*). Dem Budget wird zugestimmt und nach kurzer Diskussion beschlossen,

- zum Ausgleich des Ausgabenüberschusses den Jahresbeitrag für ordentliche Mitglieder von Fr. 25.– auf Fr. 30.– zu erhöhen. Der Beitrag für Studentenmitglieder wird wie bisher auf Fr. 15.– und derjenige für Firmenmitglieder ebenfalls wie bisher auf Fr. 100.– belassen.
4. Schaffung des Wilhelm-Buser-Fonds: Der am 14. Mai 1960 gefaßte Vorstandsbeschuß (siehe *Chimia* 14 [1960] 234) zum Andenken an den im Herbst 1959 verstorbenen Redaktor der *Chimia* und damaligen Präsidenten der wissenschaftlichen Kommission des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Prof. Dr. WILHELM BUSER (Bern), einen «Wilhelm-Buser-Fonds» zu schaffen, wird von der Generalversammlung einstimmig unterstützt und der Äufnung des Fonds mit einer ersten Einlage von Fr. 15 000.– zugestimmt unter gleichzeitiger Annahme des vom Vorsitzenden verlesenen Reglementsentwurfes.
5. Erste Stellungnahme zu einer Statutenrevision: Zu diesem Traktandum stellt der Präsident einleitend fest, daß verschiedene Artikel der seit zehn Jahren in Kraft stehenden Statuten den heutigen Verhältnissen angepaßt werden sollten. Die erforderlichen Vorarbeiten wurden bereits eingeleitet, so daß der volle Text der Statutenrevision auf die nächste Generalversammlung in Aussicht gestellt werden kann. Da im Zusammenhang mit der vorgesehenen Statutenrevision eine Umbenennung des Namens «Schweizerischer Chemiker-Verband» vorgeschlagen wurde mit dem Ziel, das Wort «Verband» im Namen auszumerzen und durch ein anderes zu ersetzen, ersucht der Vorsitzende die Generalversammlung um Meinungsäußerungen zu diesem Vorschlag. Aus der regen Diskussion, an welcher sich neun Votanten beteiligen, geht hervor, daß die Bedürfnisfrage für eine Umbenennung eindeutig verneint wird. Die Generalversammlung ersucht den Vorstand, bei einer allfälligen Weiterverfolgung des Vorschlages auf keinen Fall eine Umbenennung in Verbindung mit dem Wort «Verein» vorzusehen.
6. Tätigkeitsprogramm: Über dieses orientiert der Vorsitzende der wissenschaftlichen Kommission, PD Dr. W. JENNY. Er weist vorerst auf die außerordentlichen Erfolge der mehrtägigen Veranstaltungen der letzten Jahre hin, so daß einzelne Großveranstaltungen in bestimmtem Turnus fortgesetzt werden sollen. Sowohl zeitlicher als auch organisatorischer Gründe wegen drängt sich jedoch in Jahren mit mehrtägigen Tagungen eine Reduktion der bisherigen Zahl der Anlässe auf. Es ist daher vorgesehen, ab 1961 bis auf weiteres auf die Durchführung einer Sommertagung zu verzichten. Das Tätigkeitsprogramm umfaßt in den nächsten zwei Jahren folgende Tagungen:

6.1 Großveranstaltungen:

- 1961: 2. Symposium über makromolekulare Chemie. Thema: Verspinnbare Polymere. Termin und Ort: 13./14. Oktober 1961 in Zürich.
- 1962: ILMAC II. Diese wird in ähnlichem, aber erweitertem Rahmen wie die ILMAC 1959 als Fachmesse, verbunden mit Fachtagungen, vom 15. bis 20. Oktober 1962 in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel zur Durchführung gelangen.

6.2 Wintertagungen, verbunden mit der Generalversammlung:

- 1961: Diese gelangte vorgängig der heutigen Generalversammlung mit dem Thema «Photographie» zur Durchführung.
- 1962: Vorgesehenes Thema: Forensische Chemie.

Das umschriebene Tätigkeitsprogramm findet die vorbehaltlose Zustimmung der Generalversammlung. Vorschläge für Tagungen auf weitere Sicht machen Dr. E. ZIEGLER (a) Chemie und Krebsproblem, b) Enzymologie) und Prof. Dr. H. AMMANN (Stand der Nomenklaturfragen). Ferner regt E. STILLI, dipl. Chem., an, die Wintertagungen in Zukunft ganzjährig durchzuführen.

7. Verschiedenes:

- 7.1 Über die seit seiner letzten Orientierung von der F.I.C.C.I.A. in Bearbeitung genommenen Probleme berichtet in einem kurzen Votum der Präsident dieser Institution, Dr. A. FERRERO.
- 7.2 Dr. M. RUTISHAUSER richtet eine herzliche Dankesadresse an Präsident Dr. MAX LÜTHI, der sich die Generalversammlung mit Beifall anschließt.

Das Jahresessen im Ambassadorsaal im Hotel «Savoy» in Bern wurde mit einem von der Firma Typon AG, Burgdorf, offerierten Apéritif eingeleitet und versammelte eine beachtlich große Zahl von Kollegen zu einem in allen Teilen gediegenen gesellschaftlichen Anlaß.

Für das Protokoll: P. Koller

Neues Mitglied

Pretema AG, Dreikönigstraße 49, Zürich 2

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 9 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Winterversammlung vom 11. Februar 1961 in Fribourg

I. Geschäftlicher Teil

Das Protokoll des geschäftlichen Teiles kommt in einem Supplementum zu *Helvetica Chimica Acta* zum Abdruck.

Nach Erledigung der statutarischen Traktanden wurden zwei Preise verliehen, nämlich der *Werner-Preis* an PD Dr. E. F. LÜSCHER, Bern, und der Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft an PD Dr. K. BERNAUER, Basel (vgl. *Chimia* 15 [1961] 289).

II. Wissenschaftlicher Teil

Symposium über «Chemie der Naturstoffe»

A. Hauptvortrag

Prof. Dr. TH. WIELAND (Frankfurt), *Giftstoffe des Grünen Knollenblätterpilzes (Amanita phalloides)*. Der Text des Vortrages kommt in *Helv. Chim. Acta* zum Abdruck.

B. Terpene, Terpenoide und Pflanzenfarbstoffe

C. H. EUGSTER (Zürich), *Neue chinoide Blattpigmente*. Kein Autoreferat.

T. R. GOVINDACHARI (Madras, Indien), *Structure of Polyalthic Acid*. Kein Autoreferat.

E. C. GROB, K. KIRSCHNER und F. LYNEN (München), *Neues über die Biogenese der Carotinoide*. Als Kurze Mitteilung auf Seite 308 veröffentlicht.

O. ISLER, R. RÜEGG und U. SCHWIETER (Basel), *Sterisch gehinderte Raumformen der Vitamine A und A₂*. Als Kurze Mitteilung auf Seite 288 veröffentlicht.

Y.-R. NAVES und A. V. GRAMPOLOFF (Genève), *Sur les produits obtenus à partir de l'ozonolyse du (+)-A₃-carène*

L'étude du céto-aldéhyde résultant de l'ozonolyse du (+)-A₃-carène et celle de plusieurs de ses dérivés faites par F. W. SEMMLER et H. v. SCHILLER¹ ont dû être reprises et complétées en fonction d'autres travaux.

Le céto-acide C₁₀H₁₆O₃ réalisé diffère de celui décrit par ces auteurs. Sa dégradation conduit au diacide C₉H₁₄O₄ F. 112 bis 113° et de pouvoir rotatoire nul donc de structure *cis*, ce que confirme la conversion en acide *cis*-caronique. La stéréochimie des produits préparés par SEMMLER et v. SCHILLER au par C. S. GIBSON et J. L. SIMONSEN² est discutée.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 60 (1927) 1591.

² J. Chem. Soc. 1929, 308.

Autorefééré

A. LARDON und T. REICHSTEIN (Basel), *Umlagerungen an 14-Hydroxysteroiden*. Als Kurze Mitteilung auf Seite 310 veröffentlicht.

C. F. SEIDEL und M. STOLL (Genève), *Konstitution und Synthese des Oxyds C₁₀H₁₈O aus bulgarischem Rosenöl*. Als Kurze Mitteilung auf Seite 311 veröffentlicht.

C. Peptide

P. BAUDET (Genève), *Sur des peptides liés à des restes tétrahydroptéryles, isolés de Lactobacillus casei*

Nous avons isolé d'un extrait de *Lactobacillus casei* ATCC 7469, par électrophorèse à haut potentiel, à pH 6,5, une fraction jaune, fluorescente en lumière de WOOD. Cette fraction purifiée par une nouvelle électrophorèse à pH 6,5, à 31 volts/cm, mais de plus grande durée, se sépare en deux sous fractions également fluorescentes qui libèrent des acides aminés après leur hydrolyse intégrale par l'acide chlorhydrique 5,6 n.

Après réduction à la poudre de zinc, ces fractions fournissent de l'acide *para*-aminobenzoylglutamique. Leur spectre ultra violet en milieu alcalin très semblable à ceux des acides 5,10 formyl et acétyl tétrahydrofoliques (λ_{max} 227 et 260 m μ). Après attente, une bande d'absorption de λ_{max} à 360 m μ se développe en milieu alcalin, indication d'une oxydation au position 7 et 8 d'un noyau tétrahydroptérique de ces deux fractions. En milieu acide, leur spectre ultra-violet est différent de ceux des acides 5,10 formyl et acétyl tétrahydrofoliques; tandis que ces derniers s'oxydent rapidement au position 7 et 8 du noyau tétrahydrofolique, comme l'indique l'apparition d'une bande d'absorption à 360 m μ , les fractions ne possèdent aucune bande d'absorption dans cette région spectrale. La libération d'acide *para*-aminobenzoylglutamique et non pas d'acide *para*-aminobenzoylglutamylpeptide fait supposer que le reste acyl peptidique présent dans chacune des fractions est fixé sur le noyau tétrahydroptérique, préférentiellement sur l'atome d'azote en position 5.

Autorefééré

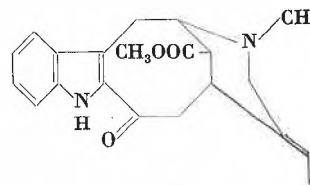
R. SCHWYZER, W. RITTEL, H. KAPPELER und B. ISELIN (Basel), *Synthese von Peptiden mit hoher corticotroper Wirkung*. Aus Kurze Mitteilung auf Seite 312 veröffentlicht.

D. Alkaloide und Antibiotika

U. RENNER und D. A. PRINS (Basel), *Zur Struktur von Vobasin, Tabernaemontamin und Dregamin*

Die aus Apocynaceen des *Subtribus Tabernaemontaninae* isolierten Alkaloide Vobasin, Tabernaemontamin und Dregamin repräsentieren als 2-Acylindolderivate¹ einen neuen Typus von Indolalkaloiden. Vobasin (C₂₁H₂₄N₂O₃) ließ sich durch Hydrierung einer Äthylidengruppe strukturell mit den stereoisomeren Dihydroderivaten Tabernaemontamin und Dregamin verknüpfen², die sich demnach lediglich durch die verschiedene räumliche Lage einer C-Äthylseitenkette unterscheiden. Die Heteroatome des Vobasins verteilen sich auf eine zum Indolkern konjugierte Ketogruppe, eine (gesättigte) Estergruppierung und eine >N-CH₃-Gruppe. Vobasin geht unter dem Einfluß starker Basen in Isovobasin über. Während der Hofmann-Abbau von Vobasinmethojodid unter milden Bedingungen ein 2-Acyl-3-vinylindolderivat (Vobasinmethin, $[\alpha]_D^{22} - 103^\circ$) liefert, führt der analog durchgeführte Abbau von Isovobasinmethojodid ohne Erweiterung des ursprünglichen chromophoren Systems zu einem α,β -ungesättigten Ester (Isovobasinmethin, $[\alpha]_D^{25} + 45^\circ$). Beide isomeren Methine gehen bei der Behandlung mit Natriummethylat in dasselbe, optisch inaktive 2-Acyl-3-vinylindolderivat (Vobasinisomethin, $[\alpha]_D \pm 0^\circ$) über. Beim weiteren Abbau nach HOFMANN entsteht aus Vobasinmethinmethojodid unter Eliminierung von Trimethylamin ein optisch inaktives «Desaza-vobasin», in dem eine vom 2-Acyl-3-vinylindolchromophor isolierte 1,3-Dien-gruppierung vorhanden ist.

Hexahydro-desazavobasin liefert bei der Mikrochromsäureoxydation³ α -Methylbuttersäure; auf Grund vorstehender Reaktionen wird für Vobasin folgende Struktur vorgeschlagen:



¹ Vgl. M. GORMAN, N. NEUSS, N. J. CONE und J. A. DEYRUP, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 1142.

² U. RENNER und D. A. PRINS, *Experientia*, im Druck.

³ Vgl. H. BICKEL, H. SCHMID und P. KARRER, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 649. Autoreferat

J. SCHMUTZ (Bern), *Phytochemische Betrachtungen zum Genus Aspidosperma*

Das früher aus der Wurzelrinde von *Aspidosperma ulei* MGF. in sehr kleiner Menge isolierte *u*-Alkaloid D konnte jetzt durch Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel in zwei ungefähr gleich große Flecken aufgetrennt werden. Diese erwiesen sich nach R_f und Fluoreszenz im UV als identisch mit 1,2-Dihydroolivacin und 1,2-Dihydroellipticin.

Es wird ein mögliches Biogenese-Schema der *Aspidosperma*-Alkaloide diskutiert: Wir haben es hier, formal-chemisch gesehen, mit zwei grundlegend verschiedenen Alkaloid-Typen zu tun, nämlich den «normalen» Alkaloiden der *Aspidospermin*-Reihe mit einer Tryptamin-Struktur und den neuartigen Alkaloiden der *Olivacin-Ellipticin*-Reihe, die keine Tryptamin-Brücke mehr aufweisen. Trotz dieses Unterschiedes scheint es vernünftig, für diese beiden Alkaloid-Gruppen nach einem gemeinsamen Biogenese-Schema zu suchen, da sie ja nebeneinander in ein und demselben Pflanzengenus produziert werden. Es wird gezeigt, daß sich die Alkaloide der *Olivacin-Ellipticin*-Reihe leicht aus dem von G. F. SMITH und J. T. WRÖBEL¹ für die Alkaloide der *Aspidospermin*-Reihe vorgeschlagenen Biogenese-Schema ableiten lassen.

Es wird die botanische Systematik des Genus *Aspidosperma* gestreift und das Vorkommen der Alkaloide vom biogenetischen und chemotaxonomischen Gesichtspunkt aus besprochen².

¹ *J. Chem. Soc.* 1960, 1463.

² Vgl. *Helv. Chim. Acta* und *Pharmaceut. Acta Helv.*, im Druck. Autoreferat

D. STAUFFACHER (Basel), *Über die Alkaloide aus einer afrikanischen Apocynaceae.*

Die Wurzelrinde von *Diplorrhynchus condylocarpon* ssp. *mossambicensis*, einer erstmals untersuchten afrikanischen Apocynaceae, enthält 0,5 % schwach basische Gesamtalkaloide. Diese wurden durch Craig-Verteilung zwischen Chloroform und verdünnter Salzsäure in zwei Hauptfraktionen aufgeteilt.

Aus der ersten Hauptfraktion gelang es, vier Alkaloide zu isolieren, welche in die Klasse der Indol-Alkaloide gehören: Yohimbin, β -Yohimbin sowie Stemmadenin, das kürzlich aus einer Stemmadenia-Art gewonnen wurde, und ein neues Alkaloid, Tombozin, $C_{19}H_{22}ON_2$, Smp. 270 bis 271 °C, $[\alpha]_D^{20} = +38^\circ$ (in Alkohol), IR: 3200, 3400 cm^{-1} (Nujol), UV: \approx Yohimbin, O-Acetyl-Derivat $C_{21}H_{24}O_2N_2$, Smp. 219 bis 221 °C, $[\alpha]_D^{20} = +1^\circ$ (in Alkohol).

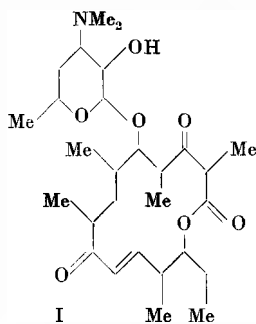
Aus der zweiten Hauptfraktion konnten drei bisher unbekannte Alkaloide isoliert werden: 1. Condylocarpin, $C_{20}H_{22}O_2N_2$, 1 OCH₃, Smp. 159 bis 162 °C, $[\alpha]_D^{20} = +900^\circ$ (in Chloroform), IR: 1605, 1675, 3350 cm^{-1} , UV: \approx Akummicin. 2. Mossambin, $C_{20}H_{22}O_3N_2$, 1 OCH₃, Smp. 238 bis 240 °C, $[\alpha]_D^{20} = -470^\circ$ (in Chloroform), IR: 1600, 1660, 3150, 3400 cm^{-1} , UV: \approx Akummicin, Chlorhydrat, Smp. 225 bis 228 °C. 3. Nor-fluorocurarin, $C_{19}H_{20}ON_2$, Smp. 184 bis 186 °C, $[\alpha]_D^{20} = -1230^\circ$ (in Chloroform), IR: 1610, 1645, 3200, 3330 cm^{-1} , UV: \approx Fluorocurarinchlorid. Der Beweis für die Konstitution des Nor-fluorocurarins ergab sich aus der Überführung in das Methochlorid, welches mit Fluorocurarinchlorid identisch war.

Eine ausführliche Beschreibung wird in *Helv. Chim. Acta* publiziert.

V. PRELOG, A. M. GOLD, G. TALBOT und A. ZAMOJSKI (Zürich), *Über die Konstitution von Narbomycin*

Auf Grund der Ergebnisse der hydrolytischen und oxidativen Abbauversuche wurde für das in unserem Laboratorium aus den Kulturen eines Actinomyceten-Stammes isolierte Antibiotikum, Narbomycin¹, die Konstitution I abgeleitet.

Es handelt sich um ein 14gliedriges Macrolid, welches strukturell mit Methymycin², Erythromycin³ und Oleandomycin⁴ verwandt ist.



¹ Vgl. *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 935, 39 (1956) 1785.

² C. DJERASSI und J. A. ZDERIC, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 6390.

³ K. GERZON, E. H. FLYNN, M. V. SIGAL, P. F. WILEY, R. MONAHAN und U. C. QUARCK, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 6396.

⁴ F. A. HOCHSTEIN, H. ELS, W. D. CELMER, B. L. SHAPIRO und R. B. WOODWARD, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3225.

Autoreferat

Colloque Franco-Suisse über aktuelle Schmiermittel-Probleme

24. bis 27. Februar 1961 in Zürich

Das französische *Syndicat National de l'Industrie et du Commerce des Lubrifiants* (Paris) veranstaltete unter dem Vorsitz seines Präsidenten, Dr. P. ESTÈBE, im Kongreßhaus Zürich eine Vortragstagung, gedacht als Gedankenaustausch zwischen französischen und schweizerischen Schmierstoff-Technikern und -Wissenschaftlern. Das Kolloquium wurde eröffnet durch die Referate zweier prominenter Wissenschaftler des Institut Français du Pétrole, der Herren Dr. T. SALOMON und Professor

R. COURTEL, über «Schmierprobleme bei modernen Benzin- und Dieselmotoren» und «Motorenöl-Additives».

Der Motorfahrzeugfahrer beurteilt die Güte eines Motorenöls vor allem: 1. nach dem Ölverbrauch – der neben Viskositätsstufe und Viskositätsindex noch von der Einheitlichkeit des Öls und seiner Flüchtigkeit abhängig ist; 2. nach der Rückstandsbildung, die, abgesehen von geeigneter Ölbasis, noch weitgehend durch Oxydationsinhibitoren und Detergents beherrscht werden kann; 3. nach der Verschleißverminderung, die durch Zusatz spezieller, auf die betreffenden Werkstoffe abgestimmter Hochdruck-Additives in zulässigen Grenzen gehalten wird. Die Aufgaben der verschiedenen Motorenöl-Additives werden, besonders auch mit dem vorzugsweise stark intermittierenden Fahrbetrieb der meisten Automobilisten sowie der hohen Literleistungen der Motoren, ständig komplexer und schwieriger. Außer der Vermeidung der sogenannten Kalkschlamm-bildung ist, bei den hohen Verdichtungsverhältnissen moderner Motoren, auch eine unzulässige Erhöhung des Oktanbedarfs durch abgelagerte Aschebestandteile von Additives zu vermeiden. Der Entwicklung aschefreier oder wenigstens asche-ärmer Detergents wird deshalb besondere Beachtung geschenkt, ebenso auch möglichstster Ausschaltung von Bright-Stock im Basisöl. Bei Dieselmotoren liegen, einmal zufolge des starken Luftüberschusses bei der Verbrennung, dann des weit stärkeren Anfalls von Ruß und Schwefelsäure wegen, die Verhältnisse für das Schmieröl ungünstiger. Insbesondere bildet dort das Kolbenringverkleben, das hauptsächlich von seiten des Schmieröls bekämpft werden muß, ein wichtiges Problem.

Die in Verbrennungsmotoren obwaltenden, sehr komplexen Verhältnisse lassen es als begreiflich erscheinen, daß das Zusammenwirken der verschiedenen Faktoren und die Wirksamkeit der meisten Additives anhand der üblichen physikalisch-chemischen Laboruntersuchungen nur ungenügend erfaßt werden kann und es deshalb verschiedener motorischer Prüfungen bedarf, die allerdings wieder sehr kostspielige Prüfstände und Versuchsfahrzeuge erfordern. Immerhin kann heute, wie R. COURTEL ausführte, zur Entwicklung neuer Additives vor der Inangriffnahme teurer, motorischer Versuche eine zielbewußte chemische und physikalische Grundlagenforschung bereits wesentliches beitragen. Durch planmäßiges Variieren der chemischen Struktur, durch überlegt ausgeführte Versuche und Prüfungen, bei denen mit Erfolg Mikroskop, Elektronenmikroskop, radioaktive Nachweiselemente für Verschleißmessungen usw. zugezogen werden, können schon wichtige Anhaltspunkte gewonnen werden, sodann natürlich auch durch Vornahme von motorischen Versuchen an relativ einfachen Einzylindermotoren. Zweifellos ist das interessante Gebiet der Additives, die außer bei Motorenölen heute bei einer Unzahl anderer Produkte angewandt werden, noch in voller Entwicklung; es leitet über zu den vollsynthetischen Schmierstoffen, deren Anwendungsbereich ständig größer wird.

Als nicht minder komplex erweist sich auch das Gebiet hochwertiger Spezialschmierfette. Als versierter Kenner dieser Materie führte M. DUPOND (Direktionspräsident der Raffinerie de Bourron) die heute zur erfolgreichen Entwicklung von Schmierfetten nötigen Apparaturen in instruktiven Farbenbildern vor. Neben den üblichen bekannten Bestimmungen von Konsistenz, Tropfpunkt, Öl- und Aschegehalt sind es das Verhalten bei starker Scherbeanspruchung (Absinken der Konsistenz), gegenüber Wasser, bezüglich Oxydationsstabilität, Ölausscheidung, Rostschutzvermögen, Schmierfähigkeit sowie der Bewahrung in Versuchslagern selbst, welche neben Prüfungen im Phasenkontrast- und Elektronenmikroskop interessieren. Es ist deshalb nicht verwunderlich, wenn die Entwicklung und Prüfung hochwertiger Schmierfette, die wie Edelprodukte behandelt sein wollen, ständig kostspieliger wird. – Es darf dabei mit Genugtuung vermerkt werden, daß die meisten der obenerwähnten Prüfungen auch in der Schweiz von verschiedenen Betrieben und Prüfanstalten durchgeführt werden.

Das aktuelle Thema «*Graphit und Molybdändisulfid*» lag dem Referat von Ing. G. DUCAS (Etablissements Graphoil) zugrunde. Anschaulich wurden die Besonderheiten beider Produkte, die sich in günstiger Weise ergänzen, dargelegt. Trotz des im Vergleich zu Graphit wesentlich höheren Preises und seiner geringeren thermischen und chemischen Beständigkeit hat sich das MoS₂ zahlreiche interessante Anwendungsgebiete sichern können, insbesondere wegen seiner größeren *schmierfähigkeits-erhöhenden und verschleißvermindernden Wirkung*, die zudem weniger von der Anwesenheit anderer adsorbierter Stoffe beeinflusst wird. Die schmierfähigkeitserhöhende Wirkung dieser beiden Stoffe, die nicht allein nur mit ihrer Blättchenstruktur zusammenhängt, durchläuft bei bestimmter Korngröße und bestimmter Beimischung zum Öl oder Fett ein Optimum. Besondere Probleme stellen sich beim *Einlaufen von Motoren*. Interessante Möglichkeiten zeichnen sich auch bei dem an Kunststoffe gebundenen Graphit und MoS₂ ab.

Über *Probleme bei der Emulgierung von Mineralölen* sprach Ing. P. BARRIER (Vorsteher der Versuchslaboratorien der Firma Paix & Cie, S.A.). Auch auf diesem für die moderne Metallbearbeitung wichtigen Gebiet erwies es sich als unumgänglich nötig – und in der Folge auch erfolgreich –, die bisherige empirische Basis bei der Herstellung von Emulgiermitteln zu verlassen und sich *zielbewußter Grundlagenforschung* zuzuwenden. Dieses Vorgehen war schon deswegen nötig, weil es sich als notwendig erwies, der metallbearbeitenden Industrie rasch möglichst zweckmäßige und den besonderen Erfordernissen (Art des Metalls, des Werkzeugs, erforderliche Oberflächen-güte) eng angepaßte emulgierbare *Metallbearbeitungsöle* zur Verfügung zu stellen. Besonders gute Aussichten haben in

dieser Beziehung die nicht ionogenen, gegen hartes Wasser, Salze und die meisten Lösungsmittel unempfindlichen, auf Basis von *Polyglykol* entwickelten Kondensationsprodukte. Durch Variieren der hydrophilen und der oleophilen Gruppen im Molekül können *Emulgiermittel* aufgebaut werden, die leicht den verschiedensten Zwecken angepaßt werden können.

Als willkommene Ergänzung zu den Ausführungen von Ing. BARRIER sprach Ing. J. SCHMEDER vorerst über die Zweckmäßigkeit der SAE-Klassierung der metallischen Werkstoffe hinsichtlich ihrer Bearbeitbarkeit, die auch eine für die meisten Fälle zuverlässige *Klassierung der Schneidöle* erlaubt. Auch hier liegen – wie auf den meisten Schmierstoffgebieten – die Verhältnisse sehr komplex, so daß es trotz umfassender Versuche noch nicht restlos gelungen ist, direkte und einfache Beziehungen zwischen Werkstoff, Werkzeug und Schneidöl aufzustellen. Ganz ohne Empirie geht es hier erfahrungsgemäß nicht ab, wenn auch die neueren Anschauungen über die beim Verschleiß von Werkstoffen bzw. Werkzeugen vor sich gehenden Mikrovorgänge richtungsweisend sein können. Vorläufig trägt ein elaboriertes *Tabellenwerk* über die zweckmäßige Anwendung der verschiedenen Schneidöle in hohem Maße dazu bei, Fehlanwendungen einigermaßen auszuschließen. Eher Aussicht auf Erfolg gewährleistet indessen die Beratung durch einen auf diesem komplexen Gebiete erfahrenen Fachmann.

Zwei hochinteressante, von den Herren M. FAVA und M. BONNARD kommentierte Filme über die jüngsten französischen *Erdölerschließungen in der Sahara* vermittelten nachhaltige Eindrücke über die gewaltigen Arbeiten und ihre Erfolge, deren Tragweite heute noch kaum abgeschätzt werden kann.

M. Brunner, EM PA Zürich

Economie Wirtschaft Economia

Ungarn

Die pharmazeutische Industrie Ungarns soll im laufenden Jahre ihre Produktion um 26% erhöhen, insbesondere jene der Antibiotika, Hormone und Vitamine.

Jugoslawien

Am 1. Februar 1961 trat der neue jugoslawische Zolltarif, dessen erster Teil bereits seit dem 1. Juli 1960 angewendet wird, in seiner Gesamtheit in Kraft.

Argentinien

Beim Export nach Argentinien sind den argentinischen Konsulaten inskünftig keine Packlisten mehr vorzulegen. Dagegen werden diese von den argentinischen Zollbehörden nach wie vor verlangt.

Brasilien

Zur Erleichterung der Zollformalitäten sind im Handelsverkehr mit Brasilien keine Ursprungszeugnisse mehr beizubringen. Inskünftig genügt eine Ursprungserklärung auf der Handelsrechnung. Letztere ist nach wie vor der Handelskammer und dem brasilianischen Konsulat einzureichen.

Kuba

Der «Banco para el Comercio Exterior» eröffnet unwider-rufliche Akkreditive nur noch in Pfund Sterling und nicht mehr wie bisher in US-Dollar.

Nigerien

Die «Dizengoff (W. A.) Company Ltd.», eine Tochtergesellschaft eines israelischen Unternehmens, beabsichtigt, in Ostnigerien eine pharmazeutische Fabrik mit einem Kostenaufwand von 3,6 Millionen sFr. zu errichten.

Venezuela

Bei Verladung von Waren, die der Lizenzpflicht unterliegen, müssen in den Konsulatsfakturen unbedingt die Lizenznummer, das Ausstellungsdatum der Lizenz sowie die ausstellende Behörde angegeben sein. Konsulatsfakturen, welche diese Angaben nicht enthalten, werden zurückgewiesen. – Nach einem in der *Gazette Official* vom 18. Januar 1961 veröffentlichten Beschluß sind für eine Reihe wichtiger Kunststoffe keine Einfuhr-lizenzen mehr erforderlich.

Irak

Laut einer Mitteilung des «Directorate General of Industrial Design and Construction» soll die in Basrah geplante Kunstdüngerfabrik ihre Produktion im Jahre 1965 aufnehmen. Die voraussichtliche Jahreskapazität wird mit 116 000 t Ammoniumsulfat, 56 000 t Ammoniumnitrat und 20 000 t Schwefelsäure angegeben.

Nordkorea

Kürzlich hat eine im Jahre 1960 mit ungarischer Hilfe in Pongun erbaute Farbenfabrik die Produktion aufgenommen.

Pakistan

Pakistan hat u. a. die Preiskontrolle für Drogen und Medikamente sowie Toilettenseifen aufgehoben. Zweck dieser Maßnahmen ist die Steigerung der einheimischen Produktion.

Marokko

Marokko hat die Einfuhr von Pharmazeutika aus allen Ländern neu geregelt. Die Einfuhr darf nur durch gesetzlich zugelassene Importeure erfolgen. Der Verkauf wird von einer vorherigen Genehmigung des Gesundheitsministeriums abhängig gemacht.

Schweizerische chemische Industrie

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Januar 1961, verglichen mit Januar des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Kapitel	Export		Import	
		Beträge in 1000 Franken			
		Januar 1961	Januar 1960	Januar 1961	Januar 1960
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	1 989	2 463	9 935	7 184
Organische chemische Erzeugnisse	29	36 166	33 069	32 570	23 043
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	32 513	22 872	4 578	3 277
Düngemittel	31	13	80	1 611	2 369
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinten . .	32	39 393	31 827	6 591	4 169
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	3 612	3 121	2 033	1 045
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	3 329	2 921	1 808	796
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	700	492	936	600
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegerungen; leicht entzündliche Stoffe	36*	121	66	96	53
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke . .	37**	14	8	184	123
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	10 019	8 010	3 961	2 067
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktivismassen und Kautschukwaren	39	8 559	7 443	16 616	12 618
Diverse Chemikalien diverser nicht aufgeführter Kapitel	div.	2 264	1 993	8 771	7 631
Total		138 692	114 365	89 690	64 975

Die gesamtschweizerische Ausfuhr/Einfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen, zeigt für den Monat Januar 1961, verglichen mit Januar des Vorjahres, folgendes Bild:

Warengruppen	Export		Import	
	Beträge in 1000 Franken			
	Januar 1961	Januar 1960	Januar 1961	Januar 1960
Maschinen und Apparate	146 934	111 112	83 684	45 822
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	36 665	26 098	31 457	19 231
Optische, medizinische Instrumente und Apparate . .	24 563	18 967	12 256	6 186
Diverse Fahrzeuge	3 133	3 197	98 106	62 642
Diverse Metalle	33 273	27 047	133 606	71 828
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	15 864	12 824	21 042	7 676
Uhren	75 721	58 858	2 332	1 088
Chemische Erzeugnisse	138 692	114 365	89 690	64 975
Textilien	78 417	69 646	90 480	61 187
Erzeugnisse übriger Industrien	71 487	63 016	294 940	248 221
Total	624 749	505 130	857 593	588 856

- * Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10
- ** Nur Position 3708.01

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Organic Reactions, Vol. X. Von R. ADAMS *et al.* VI + 563 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1959. Gebunden \$ 12.00. – Es kommen drei präparativ wichtige Reaktionen zur ausführlichen Besprechung: Kapitel 1: *Kupplung von Diazoniumsalzen mit aliphatischen Verbindungen* (Autor: S. M. PARMETER, 142 Seiten, 480 Literaturzitate). Es handelt sich um eine umfassende Darstellung eines weitverstreuten Materials. Produkte der Reaktion zwischen Diazoniumsalzen und aktivierten Methylengruppen usw. sind z. B. Hydrazone, Formazane, Tetrazoliumsalze, Cinnoline, Indazole, Azofarbstoffe der Pyrazolonreihe usw., Thiocarbazone, Amidrazone. – Kapitel 2 umfaßt die *Japp-Klingemann-Reaktion* (Autor: R. R. PHILLIPS, 35 Seiten, 118 Literaturzitate). Diese Reaktion ist mit der im Kapitel 1 besprochenen verwandt, unterscheidet sich aber davon charakteristisch durch die Leichtigkeit, mit der die primären Kupplungsprodukte solvolytischen Spaltungen unterliegen. Bekannt sind die mit Hilfe der Japp-Klingemann-Reaktion durchgeführten Synthesen von α -Aminosäuren. – Das außergewöhnliche Kapitel 3 faßt die *Michael-Reaktion* zusammen (Autoren: E. D. BERGMANN, D. GINSBURG und R. PAPPO). Im Umfang (376 Seiten) und in der Anzahl der Literaturzitate (1045!) spiegelt sich die fundamentale Bedeutung dieser C–C-Verknüpfungsmethode in der synthetischen Chemie. – Ausstattung, Druck, Papier und Illustration mit Formeln sind wie gewohnt ausgezeichnet. Der Band X der wohlbekannteren Reihe wird Eingang in alle chemischen Büchereien finden. C. H. Eugster

Physical Methods of Organic Chemistry. Part IV, Vol. I of «Techniques of Organic Chemistry». 3., neubearbeitete und erweiterte Auflage. Herausgegeben von A. WEISSBERGER. XII + 971 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1960. Gebunden \$ 26.00. – Mit dem vierten Teilband ist die neue Auflage dieses Standardhandbuches der für die organische Chemie wichtigen physikalischen Methoden abgeschlossen. Es enthält die folgenden Kapitel: Mikrowellen-Spektroskopie (B. P. DAILEY), magnetische Kernresonanz (H. S. GUTOWSKY), Elektronenspinresonanz (G. K. FRAENKEL), Bestimmung der Suszeptibilität (P. W. SELWOOD), Potentiometrie (C. TASSFORD und S. WAROZONEK), Leitfähigkeitsmessung (T. SHEDLOVSKY), Bestimmung von Überführungszahlen (M. SPIRO), elektrophoretische Messungen (D. H. MOORE), Polarographie (O. H. MÜLLER), andere Anwendungen der Elektrolyse (L. MEITES), Radioaktivitätsbestimmungen (B. M. TOLBERT und W. E. SIRI) und Massenspektroskopie (D. W. STEWART). Für alle diese Methoden ist – im Vergleich zu den in den früheren Teilbänden besprochenen Gebieten – ein weiterer Aufwand von Spezialapparaturen und Kenntnissen notwendig. Man muß sich hier deshalb in noch vermehrtem Maße, als wir das früher erwähnten, fragen, ob diese Gebiete auf dem relativ kleineren Raum von je 30 bis 150 Seiten überhaupt so behandelt werden können, daß die Kapitel dem Organiker das bieten können, was er sucht. Unseres Erachtens ist es bei einer derartigen Beschränkung des Umfangs empfehlenswert, das Hauptgewicht auf repräsentative Anwendungsbeispiele aus der organischen Chemie zu legen. Mehrere Autoren berücksichtigen jedoch die elektrotechnische Seite in einem dem Wissen und den Interessen des Organikers nicht durchwegs angepaßten Maße. H. Zollinger

Introduction à la Chimie Nucléaire. Par J. GOVAERTS. 482 pages. Dunod, Paris 1961. Fr. 67.20. – Ecrite avec l'expérience de nombreuses années d'enseignement et de recherches, l'introduction à la chimie nucléaire du Prof. Dr J. GOVAERTS expose d'une manière moderne les fondements de la radiochimie et l'essentiel de ses applications. Après une introduction, rappel de connaissances élémentaires, l'auteur traite, dans les trois premiers chapitres, des fondements de physique nucléaire à la base de la radiochimie: différents types de radioactivités, familles radioactives, et radioéléments naturels, réactions nucléaires et préparation des radioéléments artificiels. Avec les chapitres suivants, la radiochimie est abordée: méthodes de séparation des radionuclides, préparation des échantillons en vue de la mesure radioactive, méthodes de mesure de la radioactivité, de détermination des périodes et des énergies, chimie des atomes chauds, chimie de la fission, chimie des transuraniens et d'autres éléments nouveaux. L'auteur ne se borne pas à une description sèche des principes, mais agrémenté son exposé de nombreux exemples expérimentaux. Le chapitre 11 est consacré aux applications; c'est d'abord un exposé de la méthode des indicateurs radioactifs, suivi de nombreux exemples, empruntés tant à la biologie et à la médecine, qu'à la chimie, à la technique et enfin à la géologie. Le dernier chapitre traite

de la radioprotection: exposant tout d'abord les bases nécessaires de la dosimétrie, il contient de nombreux graphiques qui illustrent bien un sujet qu'aucun radiochimiste ne peut se permettre de méconnaître. De nombreux appendices, un lexique, une bibliographie et deux index (auteurs et matières) complètent très heureusement l'ouvrage et en font un précieux instrument de travail et de référence. – C'est un excellent précis, qu'il faut recommander non seulement aux étudiants désireux d'étudier la radiochimie moderne, mais à tous ceux qui font appel aux applications de cette science, chimistes, biologistes, médecins, ingénieurs et géologues notamment.

Pierre Lerch

Cost Engineering in the Process Industries. Von C. CHILTON. XIV + 475 Seiten. McGraw-Hill, New York/Toronto/London 1960. Gebunden 85 s 6 d. – Das Buch stellt eine Zusammenstellung der seit 1947 in der Zeitschrift *Chemical Engineering* (Verlag McGraw Hill) laufend erschienenen Publikationen über das Cost Engineering dar und enthält somit eine Fülle von Arbeiten, in denen wissenschaftliche Prinzipien und Techniken auf Kostenschätzung, Kostenüberwachung und Rentabilitätsrechnungen in der chemischen Verfahrenindustrie angewendet werden. Einige der Arbeiten sind spezifisch auf eine ganz bestimmte Situation zugeschnitten, andere wiederum sehr allgemein gehalten. Die einigermaßen systematische Gliederung erlaubt die Unterteilung in sieben Kapitel: Prinzipien der Kostenschätzung, Kosten der Verfahrensapparate, Kosten der zusätzlichen Aufwendungen (z. B. Leitungen, Instrumente usw.), Kosten ganzer Fabriken, Fabrikationskosten, Wirtschaftlichkeitsschätzungen und -analysen. Dieses Sammelsurium zum Teil sehr wertvoller Hinweise, Anregungen und Korrelationen (Zahlenwerte bezogen auf USA-Verhältnisse!) bildet für den Fachmann eine willkommene Fundgrube, ist aber für den Laien, der sich in das Gebiet einarbeiten und eine Übersicht gewinnen will, weniger geeignet. H. R. Pfister

Die aktivierte Essigsäure. Das Coenzym A und seine Acylderivate im Stoffwechsel der Zelle. Von KARL DECKER. VIII + 300 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1959. Gebunden DM 74.80. – Seit der Entdeckung des Acetyl-Coenzym A, der «aktiven Essigsäure», durch LIPMAN 1949, sind eine unüberschaubare Menge von Arbeiten erschienen, welche auf das eindrucklichste die zentrale Bedeutung der «aktiven Essigsäure» im Stoffwechsel der Zelle dartun. Die außergewöhnlich große Zahl von Originalarbeiten erschweren das Eindringen in dieses Gebiet; selbst für den Fachmann ist es nicht leicht, den Überblick zu behalten. Daher ist es zu begrüßen, daß sich K. DECKER der Aufgabe unterzog, die gesamte Literatur bis in die neueste Zeit kritisch zu sichten und in einer umfassenden Monographie zu bearbeiten. Der Verfasser, Mitarbeiter von Professor F. LYNEN, München, war selbst jahrelang auf diesem Gebiete der Biochemie tätig und besitzt daher alle Voraussetzungen, dieser anspruchsvollen Arbeit gerecht zu werden. – Der in diesem Buche dargebotene Stoff ist klar gegliedert. Nach der kurzen historischen Einleitung ist ein erster Abschnitt der Beschreibung des Coenzym A selbst gewidmet. Hierauf folgt ein Kapitel mit allem Wissenswerten über die Natur des Acetyl-Coenzym A. Den weitaus größten Teil des Buches jedoch nimmt die Behandlung der enzymatischen Reaktionen des Acetyl-Coenzym A ein. Als erstes kommen in diesem Teil die Donatorsysteme ausführlich zur Sprache, daran anschließend die Akzeptorsysteme. Dieser letztere und wohl auch gewichtigste Abschnitt des Werkes, vermittelt ganz besonders eindrucksvoll die Vielfalt der biochemischen Reaktionen, an denen sich das Acetyl-Coenzym A beteiligt, womit auch seine zentrale Bedeutung im Zellgeschehen dokumentiert ist. – Der Text ist durchwegs gut lesbar, setzt aber die Grundkenntnisse in Chemie und Biochemie voraus. Auch die vielen Reaktionsschemata, welche das Verständnis der oft komplizierten Reaktionsabläufe fördern helfen, sind sorgfältig und einprägsam gestaltet. Besonders erwähnenswert ist, daß in dieser Monographie die Beschreibung vieler Methoden und Arbeitsvorschriften Aufnahme gefunden haben, die dem experimentierenden Forscher von großem Nutzen sein können. Daher ist *Die aktivierte Essigsäure* von K. DECKER sowohl für den theoretisch interessierten als auch für den praktisch arbeitenden Leser sehr zu empfehlen. – Vom Standpunkt des Lesers aus wäre es wünschbar, wenn die zahlreichen Literaturzitate eine etwas übersichtlichere Anordnung gefunden hätten. Auch das Anbringen eines Autorenregisters wäre in diesem Falle durchaus am Platze gewesen. E. C. Grob

Synthesis and Organisation in the Bacterial Cell. Von E. F. GALE. Third Volume in the Ciba Lectures in Microbial Biochemistry Series. VIII + 110 Seiten. John Wiley & Sons, New York, und Chapman & Hall, London 1959. Gebunden \$ 3.50. – Die drei Kapitel des vorliegenden Bändchens geben die von E. F. GALE am Mikrobiologischen Institut der Rutgers University gehaltenen drei Ciba-Vorlesungen wieder. Den Ausgangspunkt der vorliegenden Betrachtungen bilden Struktur und Organisation der Bakterienzellen (1. Kapitel). In erster Linie sind es Arbeiten der letzten Jahre, die zur Darstellung gelangen. Die Kenntnisse über den chemischen Aufbau der einzelnen Zellbestandteile sind in letzter Zeit sehr bereichert worden. Auch über die biochemische Funktion der Zellbestandteile ist man nun besser orientiert als noch vor wenigen Jahren. Volles Verständnis für das biochemische Geschehen in der lebenden Zelle kann nur durch eine präzise Vorstellung ihrer Organisation erlangt werden. Die beiden nachfolgenden Kapitel (Amino Acid Incorporation und Nucleic Acid and Protein Synthesis) geben ein eindruckliches Bild vom heutigen Stand der Forschung eines der aktuellsten Gebiete der Biochemie wieder. Ein sorgfältiges Literaturverzeichnis erleichtert es dem Leser, den Weg zur Originalliteratur zu finden. E. C. Grob

Physikalisch-chemisches Rechnen in Wissenschaft und Technik. Von H. FROMHERZ. 2. Auflage. XVI + 338 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1960. Gebunden DM 32.50. – Das Buch verfolgt das Ziel, die theoretischen Lehrsätze und Formeln der physikalischen Chemie dadurch dem tieferen Verständnis zu öffnen, daß sie durch Berechnung vieler (insgesamt über 200) numerischer Aufgaben auf eine große Zahl von Problemen aus Wissenschaft und Technik angewandt werden. Es dient damit dem Studenten der Naturwissenschaften zur Einübung der physikalischen Chemie, insbesondere ihrer Rechenmethoden. Dem in der Praxis tätigen Chemiker oder Physiker dient es zugleich als Formelsammlung, die mit dem großen Vorteil verbunden ist, daß jeweils anhand der zugehörigen Aufgaben und der ausführlich dargestellten Lösungen die praktische Verwendung des Formelschatzes demonstriert wird. Der reiche Inhalt des Werkes wird am besten durch die Überschriften der einzelnen Kapitel gekennzeichnet: I. Ideale Gase, II. Gas-Dissoziation, III. Reale Gase und Flüssigkeiten, IV. Kinetische Theorie der Gase, V. Konzentration von Mischungen und Lösungen, VI. Dampfdruck von Flüssig-

keitsmischungen und Lösungen, VII. Molekulargewichtsbestimmung in Lösungen, VIII. Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks, IX. Thermochemie, X. Das chemische Gleichgewicht bei konstanter Temperatur, XI. Temperaturabhängigkeit des chemischen Gleichgewichts, XII. Elektrochemie, XIII. Elektromotorische Kraft, XIV. Reaktionskinetik und Katalyse, XV. Tabellen. W. Nef

Weitere eingegangene Bücher Besprechung vorbehalten

- Liquid Rockets and Propellants.* Von E. BOLLINGER, M. GOLDSMITH und A. W. LEMMON. Progress in Astronautics and Rocketry, Band 2. XVI + 682 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden 52s.
- Viscoelastic Properties of Polymers.* Von J. D. FERRY. XX + 482 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1961. Gebunden \$ 15.00.
- Elementary Chemical Thermodynamics.* Von G. HARGREAVES. VIII + 120 Seiten. Butterworths, London 1961. Broschiert 10s 6d.
- Applied Thermodynamics. Fundamentals of physical chemistry and heat-engineering thermodynamics combined in practical applications to modern chemical technology.* Von S. H. BRANSOM. IX + 230 Seiten. Van Nostrand Company, London/Toronto/New York 1961. Broschiert 30s.
- Cahiers de synthèse organique.* Von J. MATHIEU, A. ALLAIS und J. VALLS. Masson & Cie, Paris 1961. *Volume VI*: 417 Seiten. Gebunden 120 NF. *Volume VII*: 309 Seiten. Gebunden 110 NF. *Volume VIII*: 234 Seiten. Gebunden 85 NF.
- Physical Chemistry.* Von F. DANIELS und R. A. ALBERTY. 2. Auflage. X + 744 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1961. Gebunden \$ 8.75.
- Crystallization.* Von J. W. MULLIN. X + 268 Seiten. Butterworths, London 1961. Gebunden 60s.
- Die coulometrische Analyse.* Von K. ABRESCH und I. CLAASSEN. Monographien zu *Angewandte Chemie und Chemie-Ingenieur-Technik*, Nr. 71. XII + 228 Seiten. Broschiert DM 24.-.
- Nuclear Science Series.* Herausgegeben von der National Academy of Sciences. National Research Council, Washington 1960. NAS-NS 3018: *The Radiochemistry of Manganese.* Broschiert \$ 0.50.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Vulcathene®

Vulcathene ist ein Weich-Polyäthylen. Es läßt sich sehr leicht formen, mechanisch bearbeiten und schweißen. Naturfarbiges Polyäthylen ist auf die Dauer lichtempfindlich. Deshalb wird Vulcathene durch einen Zusatz von 2 bis 3 % Ruß schwarz gefärbt.

Vulcathene ist beständig gegen die meisten starken Säuren, alle Alkalien, Quecksilber, Lösungsmittel, radioaktive Abwässer. Seit vielen Jahren konnten beim Bau der Labors für die bekannten Kernreaktoren die besten Erfahrungen gesammelt werden. Eine detaillierte Liste der Chemikalienbeständigkeit ist im Vulcathene-Katalog aufgeführt. Es ist bei Temperaturen unter +60°C unlöslich. Eine kurzfristige Erwärmung bis zu 100°C ist möglich. Im Temperaturbereich von -50° bis +60°C sind Vulcathene-Fittings gegen Zug- und Druckspannungen gefeit. Frostschäden sind nicht möglich, da das Material Spannungen elastisch auffängt. Unter -70°C wird Vulcathene spröde. Öle und Fette greifen das Material auf die Dauer an. Das heißt jedoch nicht, daß Öle und Lösungsmittel dem Vulcathene sofort schaden würden. In drucklosen Leitungen werden oft auch andere Flüssigkeiten abgelassen, so daß die abgeführten Lösungsmittel bzw. Öle verdünnt aus der Leitung entfernt werden. Vulcathene wird in allen Arten von Forschungslaboratorien erfolgreich angewendet, und man kann ohne Bedenken sagen, daß Vulcathene gegenwärtig der geeignetste Kunststoff für Laborabfuhrleitungen ist.

Die wichtigsten Vorzüge von Vulcathene sind: Die große chemische Beständigkeit. Die sehr große Auswahl von Fittings und Formstücken, sowohl im Druck- wie im Abflußgebiet, mit den damit zusammenhängenden vielen Konstruktionsmöglichkeiten. Der geringe Strömungswiderstand durch die glatte Innenwand der Rohre und stromtechnisch guten Fittings. Kein Wachstum von Mikroorganismen an den glatten Innenwänden der Rohre und Fittings. Das patentierte Polyfusions®-Schweißverfahren erlaubt eine einfache,

rasche und kostensparende Montage; Prüfungen haben gezeigt, daß die Verbindungsstellen stärkeren Belastungen unterworfen werden können als das Rohrmaterial selbst. Änderungen der Anschlußmöglichkeiten eines Labors lassen sich sehr leicht ausführen.

Lieferprogramm: Vulcathene-Fittings für Abfuhrleitungen; Verschraubungen, Muffen, Reduktionsstücke, Kniestücke 90°, Bogen 45° und 90°, T-Stücke 90°, T-Stücke mit gebogener Abzweigung, T-Stücke mit 45° Abzweig, Y-Stücke, vertikale und horizontale Expansionsstücke, Reinigungsstücke, Blindkappen, Ablaufventile, Syphons, Topfgeruchverschlüsse, Schwanenhals-Geruchverschlüsse, Laborbecken, Trichter für Mauerbefestigung oder Tischeinbau, Flanschen, Änderungsstücke für freie Kombinationen, Rohrklemmen, Übergangsstücke auf Metall.

Beim Verlegen von Vulcathene-Rohrleitungen, die langfristigen Temperaturunterschieden ausgesetzt sind, muß die Ausdehnung des Materials berücksichtigt werden. Der Ausdehnungskoeffizient beträgt 0,2 mm/m je Grad Celsius. Für erhebliche Ausdehnungen oder Schrumpfungen sind Expansionsstücke vorzusehen.

Horizontale Leitungen müssen auf der ganzen Länge unterstützt werden. Vertikale Leitungen sind ebenfalls regelmäßig zu stützen und so zu installieren, daß sich die Rohre frei bewegen können. Es sind dafür besondere Rohrklemmen hergestellt worden. Verbindungen mit Metall sind relativ leicht herzustellen, mit andern Kunststoffen jedoch unmöglich.

Bitte verlangen Sie den ausführlichen Vulcathene-Katalog bei der Firma Angst & Pfister AG, Postfach, Zürich 35. Er enthält Angaben über alle Fittings, die Größen und eine ausführliche Beschreibung des Polyfusions-Schweißverfahrens.

® «Vulcathene» und «Polyfusion» sind gesetzlich geschützte Warenzeichen und Ausdrücke der Firma J. S. & F. Folkard Ltd. (England).

Sur les esters phosphoriques

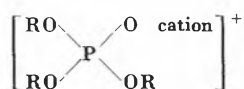
Par EMILE CHERBULIEZ¹

Laboratoire de chimie organique et pharmaceutique de l'Université
de Genève

Summary

Orthophosphoric acid can be clearly distinguished from carboxylic acids in its behaviour upon esterification as well as in the scission of its esters. The monoesters in particular are formed with difficulty by direct reaction with hydroxylic derivatives. Their hydrolysis is in general very difficult especially in alkaline medium. The speed of hydrolysis varies as a function of pH in a complicated manner (curve with 1 maximum and 2 minima).

These particularities can be traced back to the fact that in orthophosphoric acid the central atom in the grouping, i.e. phosphorous, is co-ordinatively saturated and that the group PO₄ is exceptionally stable. The mechanisms of esterification and hydrolysis of the esters with formation of intermediary compounds by addition of a group to the central atom—such as is the case in the transformation of corresponding carboxylic acids—can therefore not occur in the particular case of phosphoric acid. For the "direct" esterification of orthophosphoric acid a mechanism through intermediate formation of polyphosphoric groupings (which then undergo alcoholysis) is proposed. Hydrolysis will probably proceed through formation of an intermediate complex cation



which then undergoes an interposition reaction or dissociation leading to the products of hydrolysis.

The rather complicated aspect of the change of the rate of hydrolysis as a function of pH, as well as the mounting difficulty of hydrolysis when passing from a triester (neutral), to diester (dialkylphosphoric acid) to monoester (monoalkylphosphoric acid) can now be explained. It becomes understandable why these phosphoric esters are generally hydrolysed more readily in acidic than in alkaline medium.

Concerning the interaction of the phosphoric ester function and other functional groups of the same molecule, it can be shown that an unsaturated carbon atom in β-position to the ester group produces an occasionally enormous labilisation of the phosphoric ester grouping in alkaline medium. The scission of the ester can either result in proper hydrolysis or in β-elimination of the phosphoryloxy group.

¹ Résumé de conférences faites à Berne le 27 janvier 1961 et à Lausanne le 23 février 1961.

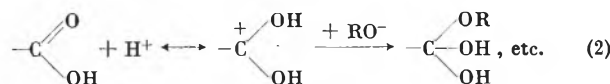
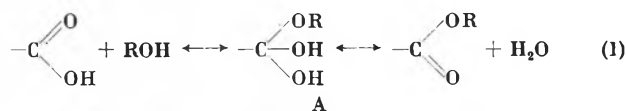
Les esters et amides phosphoriques jouent un rôle très important dans le chimisme de la cellule vivante, comme le font comprendre de mieux en mieux les progrès de la biochimie de ces dernières années.

Une étude purement chimique de ces corps pouvant fournir des données facilitant l'interprétation de processus biochimiques, nous nous sommes intéressé en particulier aux esters de l'acide phosphorique. En sa qualité d'acide trivalent, l'acide orthophosphorique donne trois séries d'esters, parmi lesquelles les esters primaires retiendront avant tout notre attention, car ce sont surtout ceux-ci que l'on rencontre dans la cellule vivante quoique des fonctions ester secondaire soient également très importantes (voir p. ex. les acides nucléiques).

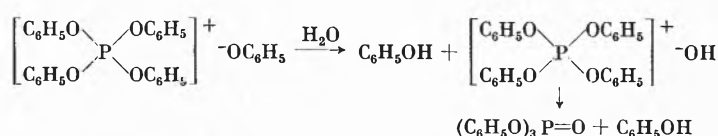
I. Estérification directe entre acide phosphorique et alcools

Il est frappant de voir combien la réaction d'estérification directe d'un alcool par l'acide orthophosphorique est lente, comparée à celle de l'estérification par les acides carboxyliques p. ex. Cela pose immédiatement la question de savoir si le mécanisme d'estérification est peut-être différent dans les deux cas.

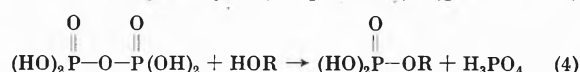
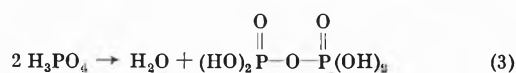
Pour l'estérification directe des acides carboxyliques, divers mécanismes peuvent intervenir, mais si on les analyse de plus près on voit que leur réalisation est liée à la non-saturation coordinative du C carboxylique (indice de coordination du C : 4). On le voit en examinant p. ex. les mécanismes résumés dans les schémas (1) et (2): l'addition du groupe RO directement sur le carbone du groupe carboxyle avec formation du composé intermédiaire A est possible grâce au fait qu'il y a encore une place de coordination vacante.



Or, dans le cas du phosphore nous constatons que vis-à-vis de l'oxygène, cet atome est saturé pratiquement lorsqu'il est entouré de quatre O, et que ce groupement PO_4 est extraordinairement stable. Il est évident que vis-à-vis de certains autres atomes, le phosphore peut présenter un indice de coordination plus grand (voir p. ex. la molécule PCl_5 qui est en réalité à représenter par $[\text{PCl}_4]^+ [\text{PCl}_6]^-$ d'après l'analyse röntgenographique de ses cristaux - mais PBr_5 cristallisé par contre possède de nouveau du P tétracoordiné selon la formule $[\text{PBr}_4]^+ \text{Br}^-$); toute fois, cela ne semble pas être le cas vis-à-vis de l'oxygène. On a bien décrit quelques dérivés du type $\text{P}(\text{OX})_5$, p. ex. $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_5$ (ANSCHÜTZ). Mais ce corps est immédiatement hydrolysé par l'eau en phosphate de phényle et phénol; il se comporte donc plutôt comme un phénate de tétraphénoxyphosphonium selon :



L'observation suivante permet de concevoir un mécanisme tout différent pour la réaction d'estérification d'un alcool par l'acide phosphorique. La vitesse de formation de l'ester dans un mélange alcool-acide phosphorique est, en première approximation, indépendante de la concentration (et de la nature) de l'alcool, mais proportionnelle au carré de la concentration de l'acide. Cela conduit à penser à la suite de réactions suivante :



La réaction (3), à vitesse proportionnelle au carré de la concentration de l'acide, est lente par rapport à (4) et détermine dès lors la vitesse de l'estérification.

Effectivement, l'acide pyrophosphorique (ou diphosphorique) et les acides polyphosphoriques réagissent très facilement avec les alcools selon l'équation (4).

Ce mécanisme peut en principe aussi intervenir dans le cas des acides carboxyliques; dans le cas des acides dicarboxyliques qui forment facilement des anhydrides intramoléculaires, on obtient ainsi très aisément les monoesters. Il est intéressant de noter à ce sujet qu'HINSHELWOOD a montré que la réaction d'estérification entre acide acétique et méthanol procède au point de vue cinétique selon l'équation :

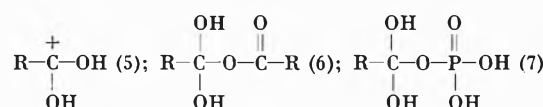
$$\frac{d[\text{CH}_3\text{COOH}]}{dt} = [\text{MeOH}] (k_0[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}^+] + k_1[\text{CH}_3\text{COOH}]^2 + k_2[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{X}]).$$

Or, lorsque le milieu est tamponné par addition d'acétate de sodium, le terme k_1 multiplié par le carré de la concentration de l'acide devient prépondérant; et la réaction entre deux molécules d'acide acétique est probablement tout simplement la formation de l'anhydride.

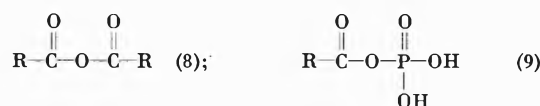
La différence entre acide carboxylique (type d'acide non-saturé coordinativement) et acide phosphorique (acide saturé coordinativement et très stable sous cette forme) pourrait encore être soulignée par une comparaison à de nombreux acides minéraux. Contentons nous ici de signaler les observations personnelles suivantes.

La phosphorylation des alcools par les acides polyphosphoriques est entravée par la présence d'un acide carboxylique (qui forme un ester avec l'alcool présent, à la place de l'acide phosphorique), mais non par celle d'un acide saturé coordinativement tel qu'un acide sulfonique. Voici notre interprétation de ces faits.

Dans un milieu anhydre (acide carboxylique plus alcool plus acide polyphosphorique) la fonction $-\text{COOH}$ peut, avec un proton, donner naissance à un ion carbénium (5) avec une place de coordination vacante sur le C. Avec un anion carboxylique ou phosphorique, cet ion carbénium donnera respectivement les complexes (6) et (7) :



Dans ces complexes, le carbone dihydroxylé perdra facilement une molécule d'eau, ce qui transforme (6) en anhydride carboxylique (8), et (7) en anhydride mixte carboxylique-phosphorique (9) :



Grâce à la présence du reste carboxylique non saturé, ces anhydrides seront très facilement alcoolysés, avec formation pratiquement exclusive d'un ester carboxylique même à partir de (9).

Dans le cas de la présence d'un acide coordinativement saturé tel qu'un acide sulfonique, il ne se passera rien de gênant pour la phosphorylation de l'alcool. En effet, un acide sulfonique pourra former un cation du type (10), mais qui ne se prête pas à la formation aisée



d'un anhydride par le mécanisme que nous venons d'esquisser, car il n'y a pas de place de coordination vacante sur le soufre.

Le rôle probable de cette non-saturation coordinative d'un des restes d'acide dans le cas de l'alcoolysé des anhydrides mixtes est encore mis en évidence dans le cas de l'alcoolysé du groupement $\dots\text{P}-\text{O}-\text{Si}\dots$. Un corps tel que $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ est alcoolysé avec formation exclusive de $\text{R}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ à côté de $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4\text{H}$. Cela s'explique si l'on songe que Si peut être coordonné avec plus de quatre atomes, non seulement dans SiF_6H_2 , mais selon toute vraisemblance

aussi vis-à-vis d'atomes plus volumineux tels que O et C. Au point de vue purement géométrique, il y a en tout cas de la place comme le montrent les considérations suivantes. Si on compare les distances interatomiques de 1,43 Å pour P-O et de 1,83 Å pour Si-O, admises aujourd'hui, on constate que ces longueurs sont dans le rapport $1,83/1,43 = 1,28$. Or une sphère de rayon 1,28 a une surface $1,28^2 = 1,64$ fois plus grande qu'une sphère de rayon 1. Si donc il y a de la place, à 1,43 Å de distance, autour du P pour 4 atomes d'oxygène, il y en aura autour du Si à la distance de 1,83 Å pour $1,64 \times 4 = 6,5$ atomes d'oxygène. La formation d'un complexe intermédiaire à partir d'un Si tétracoordiné avec O (et C qui est plus petit que O) ne se heurte à aucune difficulté stérique.

Il resterait à formuler un mécanisme pour l'alcoolyse (et l'hydrolyse) des fonctions anhydride phosphorique partiel que nous avons dans l'acide pyro- (et poly-) phosphorique. Nous ne pouvons pas encore le faire; ce mécanisme devra en tout cas permettre d'expliquer le fait que ces deux sortes de scission ne se font aisément qu'en milieu acide: l'acide pyrophosphorique est extrêmement stable en milieu neutre et alcalin, et l'alcoolyse de cet acide est déjà considérablement ralentie par les bases organiques faibles, et ceci en proportion de leur basicité; la triéthylamine l'arrête pratiquement. Ceci explique qu'*in vitro*, les fonctions amino ne sont pas phosphorylées par l'acide pyrophosphorique: en milieu acide, la fonction amino est présente sous forme d'ion ammonium qui ne réagit pas, et en milieu alcalin, c'est le groupement anhydride phosphorique partiel qui ne réagit pas (les choses se présentent autrement lorsqu'on a affaire à des atomes de P portant trois restes O-P..., comme p. ex. dans l'anhydride phosphorique P_4O_{10} qui réagit avec les amines). Grâce à cette particularité, on peut phosphoryler dans les aminoalcools la fonction hydroxyle de manière sélective à l'aide d'acide pyro- (ou poly-) phosphorique.

II. Scission des esters phosphoriques

Dans la scission des esters phosphoriques avec mise en liberté de l'acide, il faut distinguer deux sortes de réactions: une scission avec fixation des atomes de l'agent scindant, p. ex. l'hydrolyse qui conduit à la formation d'acide et d'alcool, et la scission avec β -élimination d'un atome d'hydrogène, qui aboutit à la libération de l'acide d'un côté, et de l'autre, d'un reste non saturé. Cette dernière sorte de scission a été constatée dans divers cas.

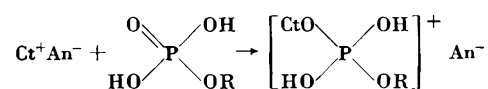
Les divers types d'esters phosphoriques se différencient d'ailleurs considérablement dans leur comportement. Les esters tertiaires ou triesters sont relativement facilement hydrolysés, et ceci aussi bien en milieu acide qu'alcalin; les diesters s'hydrolysent déjà plus difficilement, et les monoesters finalement – sauf certaines exceptions frappantes – sont très difficilement hydrolysés, surtout en milieu alcalin où leur stabilité est parfois étonnante.

Examinons les scissions du premier des deux types mentionnés plus haut, et en particulier la scission en milieu aqueux.

Ici encore, les mécanismes d'hydrolyse invoqués généralement pour les esters carboxyliques impliquent pour la plupart l'intervention de la non-saturation coordinative du C carboxylique; des mécanismes de ce type ne sont donc pas applicables aux esters phosphoriques.

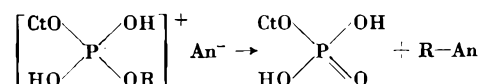
Voici les conceptions auxquelles nous sommes arrivés.

Dans le groupement PO_4 de l'acide ou d'un ester phosphorique, le P est saturé coordinativement; il ne peut donc rien fixer en 1^{re} sphère. Par contre un cation peut en principe s'ajouter sur l'oxygène hémipolaire de la forme non ionisée de l'acide ou d'un ester phosphorique. Un anion ne pouvant pas se fixer sur le P faute de place, il résultera de l'addition du cation un ion positif complexe qui, avec un anion, formera une sorte de sel (ou, avec l'ion $-OH$, un hydroxyde) d'un cation phosphonium complexe, que l'on formulera dans le cas d'un monoester comme suit:



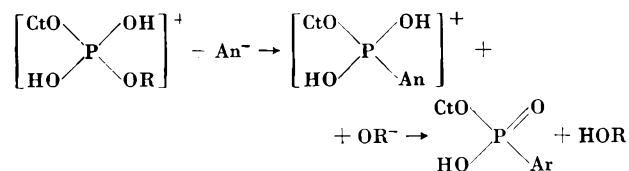
Ce complexe, peu stable, peut se transformer selon deux modalités: la dissociation et l'interposition.

1) La *dissociation* peut être l'inverse de la réaction d'addition, c'est-à-dire comporter l'élimination, du complexe, de Ct fixé sur l'oxygène; mais elle peut aussi résulter de l'élimination d'un des autres atomes ou groupes fixés sur O dans le complexe, selon



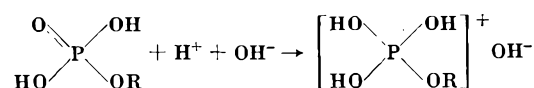
et c'est la scission d'une fonction ester.

2) Par *interposition*, An^- se substitue à un des groupes liés directement à l'atome central, groupe qui est éliminé sous forme d'anion. Si c'est $-OR$ qui est éliminé, c'est de nouveau la scission d'une fonction ester, $-OR$ se combinant à un proton pour donner HOR:

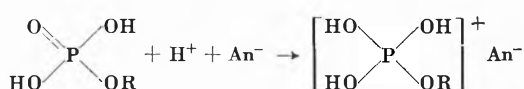


Selon la nature des anion et cation entrant en jeu, nous pouvons distinguer quatre cas (nous formulons chaque fois le terme complexe intermédiaire):

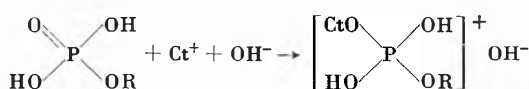
a) les cation et anion sont ceux de l'eau: *hydrolyse sensu stricto*



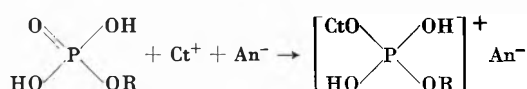
b) ils proviennent d'un acide : *acidolyse*



c) ils proviennent d'une base : *basolyse*



d) ils proviennent d'un sel : *halolyse*



Nous arrivons donc à la conclusion que l'«hydrolyse» d'un ester phosphorique est un phénomène particulièrement complexe. Cette complexité est mise en relief d'emblée par l'allure particulièrement compliquée de la vitesse d'hydrolyse d'un ester phosphorique en fonction du pH. Le cas de l'acide iséthionique phosphorylé $\text{HOSO}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-PO}_3\text{H}_2$ (voir fig. 1) pourra servir d'exemple : on y trouve un maximum et deux minimums, c'est-à-dire qu'au moins trois mécanismes doivent entrer en jeu.

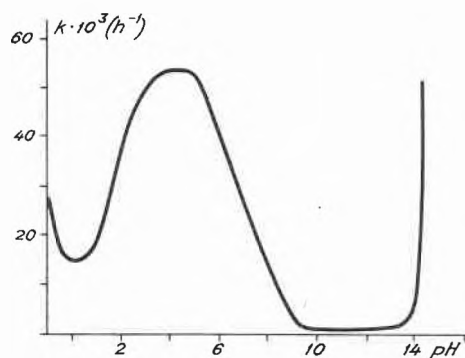
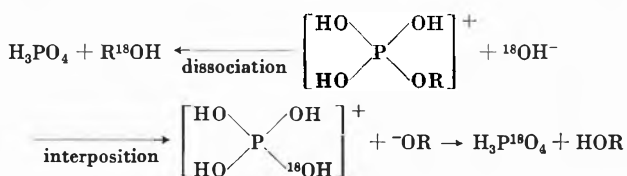


Fig. 1. Vitesse d'hydrolyse de l'acide iséthionique phosphorylé $\text{HO}_3\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-PO}_3\text{H}_2$ k en fonction du pH

Quant aux deux possibilités de transformation du complexe intermédiaire dont nous postulons la formation, nous voyons une confirmation indirecte de leur existence dans des observations de COHN et de BUNTON et coll., qui ont étudié l'hydrolyse de monométhylphosphate et de glucose-1-phosphate en solution dans de l'eau marquée à l'oxygène-18. Selon que l'hydrolyse se fait par dissociation du complexe ou par interposition, l'oxygène marqué se trouvera dans l'alcool (dissociation) ou dans l'acide (interposition), selon le schéma :

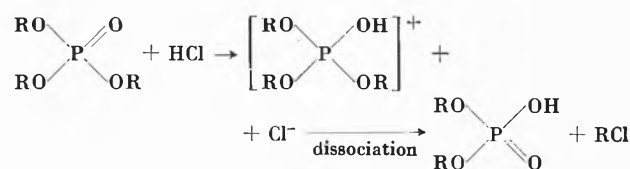


L'action de phosphatases à divers pH a toujours fourni de l'acide marqué (donc selon nous, par interposition dans le complexe intermédiaire); par hydrolyse chimique par contre, on a obtenu en milieu faiblement acide encore de l'acide marqué (interposition) tandis qu'en milieu plus fortement acide l'oxygène marqué s'est retrouvé dans l'alcool (dissociation).

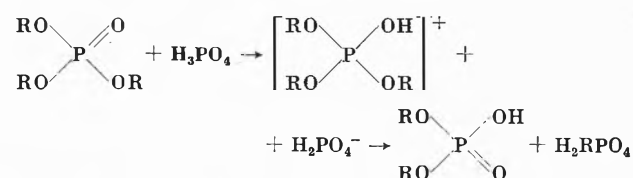
Ces constatations rendent donc plausible la réalité de l'hydrolyse proprement dite, pouvant se faire soit par dissociation soit par interposition sur le complexe intermédiaire.

Examinons maintenant rapidement quelques preuves mettant en évidence les scissions par acidolyse, basolyse et halolyse respectivement.

Acidolyse. En milieu chlorhydrique dilué, le phosphate d'éthyle est scindé avec production partielle d'acide phosphorique et de chlorure d'éthyle, dans des conditions de concentration où l'éthanol libéré et présent en très faible concentration à la suite d'une hydrolyse proprement dite, ne saurait être estérifié par l'acide chlorhydrique dilué. Nous interprétons la réaction comme suit :



D'autre part, nous avons observé que, chauffé en solution dans de l'acide phosphorique aqueux 3,5 M, le phosphate d'éthyle est transformé en acide diéthylphosphorique, mais en même temps une partie de l'acide phosphorique libre est transformée en acide monoéthylphosphorique. De nouveau une estérification de l'acide phosphorique libre par l'alcool qui serait mis progressivement en liberté par hydrolyse véritable, ne peut tout simplement pas se faire dans les conditions de l'expérience, mais une réaction d'acidolyse explique parfaitement cette observation :

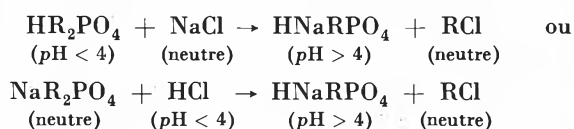


La *basolyse* se manifeste à notre avis dans le fait qu'à des pH identiques, le phosphate d'éthyle est scindé à des vitesses très différentes par les différentes bases. La réaction se fait ici par interposition, puisque BLUMENTHAL et HERBERT ont obtenu, en présence de H_2^{18}O , de l'alcool exempt d'oxygène-18.

Dans des conditions où l'acide phénylphosphorique n'est pas hydrolysé par de la soude caustique, cette scission se fait en présence d'une quantité équivalente de baryte. L'anion joue donc chaque fois un rôle spécifique.

Halolyse: Pour en démontrer la réalité, il suffit de chauffer du phosphate d'éthyle en absence d'eau avec des chlorures métalliques très variés pour observer un dégagement plus ou moins rapide de chlorure d'éthyle. Cette expérience réussit avec les chlorures de lithium, de calcium, de fer (III), de zinc qui ont une certaine solubilité dans l'ester phosphorique (elle ne va pas avec NaCl ou KCl); avec le chlorure de zinc on obtient près de trois molécules de chlorure d'éthyle à partir d'une molécule de phosphate d'éthyle. Mais cette réaction se produit aussi en solution aqueuse: une solution 0,5 M en phosphate d'éthyle et 1,5 M en chlorure de lithium dégage à l'ébullition lentement du chlorure d'éthyle. Cette disparition d'ion Cl^- de la solution se produit dès le début de la chauffe, c'est-à-dire à un moment où une véritable hydrolyse n'aurait pas encore pu produire ni acide phosphorique (mettant en liberté HCl à partir de LiCl) ni alcool, de sorte qu'une formation de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ à partir d'alcool et de HCl ne saurait intervenir.

C'est encore par halolyse et basolyse respectivement que peuvent s'expliquer des changements de pH qui se produisent lorsqu'on chauffe du phosphate d'éthyle (neutre) avec du chlorure de sodium ou de lithium (neutres) en solution aqueuse diluée: la solution commence par devenir acide (par hydrolyse proprement dite), puis le pH remonte à nouveau! Cette diminution d'acidité après l'augmentation initiale s'explique par halolyse ou acidolyse d'ester phosphorique secondaire:



Les conceptions que nous venons de développer dans le cas particulier des monoesters phosphoriques s'appliquent aussi aux di- et aux tri-esters. Elles expliquent notamment la difficulté croissante d'hydrolyse au fur et à mesure que le nombre de fonctions ester sur le même atome de P diminue.

En effet, dans notre hypothèse, le premier pas de la scission hydrolytique consiste en l'addition d'un cation sur le groupement ester phosphorique. Cette addition se fera le plus facilement sur la molécule neutre du tri-ester $(\text{RO})_3\text{PO}$, mais elle deviendra de plus en plus difficile au fur et à mesure que le groupement acquiert des charges négatives: comme les acides phosphoriques, alcoylés ou non, sont des acides forts en ce qui concerne la dissociation du premier proton, un ion PO_4R_2^- (et encore moins un ion PO_4R^{2-}) n'aura pas grande tendance à se transformer par fixation p. ex. de deux Na^+ en cation complexe $[\text{PO}_4\text{R}_2\text{Na}_2]^+$, surtout pas en milieu alcalin où le groupement phosphorique sera présent sous forme de sel, qui est à peu près complètement ionisé. Les ions bivalents des métaux alcalino-terreux ont un certain effet catalyseur sur l'hydrolyse alcaline, probablement parce que ces ions bivalents forment une sorte de chélate; cet effet catalytique est particulièrement

marqué avec certains hydroxydes polyvalents, notamment $\text{Ce}(\text{OH})_3$ et $\text{La}(\text{OH})_3$ (BAMANN). — L'hydrolyse alcaline sera donc de plus en plus difficile lors de l'hydrolyse progressive d'un ester phosphorique neutre.

Le cation qui se fixera le plus facilement sera le proton; dans le cas particulier, plus le milieu est acide, plus il y aura de molécules non ionisées pour les acides di- et mono-alcoylphosphoriques. Là encore, la formation du cation complexe (et par conséquent l'hydrolyse) sera plus aisée à partir d'un acide monovalent, c'est-à-dire un acide dialcoylphosphorique, qu'à partir d'un acide divalent, c'est-à-dire un acide monoalcoylphosphorique. C'est exactement ce que l'on observe.

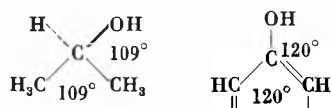
III. Comportement des alcools primaires, secondaires et tertiaires vis-à-vis des acides polyphosphoriques

Comme nous l'avons dit au début de cet exposé, la vitesse de l'esterification de l'acide phosphorique par un alcool est proportionnelle, en première approximation, au carré de la concentration de l'acide orthophosphorique, et indépendante de la concentration et de la nature de l'alcool. C'est qu'évidemment la vitesse de formation de fonctions anhydride phosphorique partiel est beaucoup plus petite que celle de l'alcoolyse de ces fonctions par l'alcool utilisé. Mais lorsqu'on fait réagir des alcools avec de l'acide pyro- ou poly-phosphorique déjà formé, on constate une différence nette dans le comportement des divers types d'alcools: les alcools secondaires réagissent au moins cinq fois plus lentement que les primaires. Quant aux alcools tertiaires simples, c'est-à-dire sans autres groupes fonctionnels (p. ex. $[\text{CH}_3]_3\text{COH}$, alcool amylique tertiaire), ils ne sont pas phosphorylés mais déshydratés en hydrocarbures non saturés. Il ne s'agit pas d'une simple action catalytique de l'acide fort, action que l'on a déjà observée pour l'acide orthophosphorique lui-même; dans le cas de l'acide polyphosphorique, il y a probablement formation intermédiaire d'un ester qui ensuite se décompose en acide phosphorique et en hydrocarbure non-saturé. Cela est rendu probable par les deux constatations suivantes: la déshydratation de l'alcool tertiaire s'accompagne de l'hydrolyse d'une quantité équivalente de fonctions ...P-O-P...; on ne trouve pratiquement pas d'eau dans le mélange. Or, quand on déshydrate l'acide orthophosphorique en acide polyphosphorique par chauffage, on constate que le mélange polyphosphorique contient toujours une certaine quantité d'eau retenue. L'absence d'eau dans le produit de déshydratation d'un alcool tertiaire par l'acide polyphosphorique s'explique fort bien si on admet qu'il y a d'abord phosphorylation, puis décomposition de l'ester. En second lieu on constate que la déshydratation est beaucoup plus rapide, à concentration égale en fonctions fortement acides de restes phosphoriques, avec l'acide pyro- ou polyphosphorique qu'avec l'acide orthophosphorique.

Il est intéressant de noter que les alcools tertiaires comportant un groupe nitrile dans le voisinage immédiat

de la fonction alcool se laissent phosphoryler par l'acide polyphosphorique ; c'est là un exemple de l'interaction entre fonctions ester phosphorique et d'autres fonctions dans la même molécule, phénomène sur lequel nous reviendrons.

Au point de vue classement, les phénols peuvent être considérés comme une sorte d'alcools tertiaires ; mais ils se laissent phosphoryler sans difficulté et réagissent à peu près aussi facilement que les alcools secondaires. On peut penser que le ralentissement de l'alcoolyse d'une fonction P-O-P observé lorsqu'on passe d'un alcool primaire à un alcool secondaire est avant tout dû à l'encombrement stérique ; à ce titre un OH secondaire et un OH phénolique sont assez semblables, comme le montrent les schémas suivants :



IV. Interactions entre fonctions monoester phosphorique et autres groupements fonctionnels dans la même molécule

a) Labilisation de fonctions R-O-PO₃H₂

Il existe toute une série de monoesters phosphoriques d'intérêt biochimique, qui se distinguent par leur labilité vis-à-vis d'agents hydrolysants. Rappelons p. ex. l'acide phosphoénolpyruvique, l'acide glucose-1-phosphorique (les deux, acidolabiles), les restes phosphorylés de la caséine (alcalinolabiles), etc.

Dans les réactions de scission de ces fonctions, il s'agit dans certains cas non pas d'hydrolyse (dans le sens large du terme), mais de β -élimination ; cela vaut notamment pour la minéralisation des fonctions sérylphosphoriques (...N-CO-CH[NH-CO...]-CH₂-O-PO₃H₂) de la caséine. En cherchant à établir s'il existait des groupements fonctionnels conférant aux groupes R-O-PO₃H₂ une grande alcalinolabilité, nous n'avons pas examiné la question de savoir s'il s'agissait d'une scission par hydrolyse ou par dissociation.

Pour tâcher de préciser s'il existe des facteurs structuraux responsables de la labilisation alcaline de restes phosphorylés de peptides, nous avons étudié l'hydrolyse de divers acides monoalcoyl- et monoaryl-phosphoriques portant sur le reste organique en des positions variables, soit une fonction amino (libre ou acylée), soit une fonction carboxyle libre ou transformée en amide ou nitrile.

L'introduction d'une fonction amino (libre ou acylée) n'a guère produit l'alcalinolabilité du groupe ester phosphorique.

Par contre, l'introduction d'un groupement non saturé a un effet très marqué sur la vitesse de scission en milieu alcalin. Cet effet est fonction de la distance entre le groupe C-O-P et le carbone non saturé ; l'effet maximum est obtenu lorsque ce C est en β par rapport au carbone phosphoroxylé. Dans le tableau 1 on trouvera

des données sur les vitesses d'hydrolyse de divers esters phosphoriques dont le carbone β est non saturé. Les labilisations en milieu alcalin atteignent un degré extrêmement élevé : parfois les temps de demi-hydrolyse à 100° en milieu NaOH 1N tombent jusqu'à 1 minute. Nous avons dit tout à l'heure que la question du mécanisme de la scission - hydrolyse ou β -élimination - n'avait pas été examinée. Mais il est intéressant à ce sujet de souligner le cas de l'acide propargylphosphorique CH₂=C-CH₂-O-PO₃H₂, hydrolysé à demi, dans les conditions citées, en 28 heures, ce qui représente déjà une accélération considérable de l'hydrolyse alcaline des acides alcoylphosphoriques qui ont bien plus de 20000 heures comme temps de demi-hydrolyse à 100° et en milieu NaOH 1N ; or, de par sa constitution, l'acide propargylphosphorique ne peut subir une β -élimination de son reste phosphorique !

Une remarque semblable peut être faite dans le cas des dérivés phosphorylés du salicylamide et du salicylonitrile ; ici nous avons également des temps de demi-hydrolyse alcaline (toujours dans les mêmes conditions) de fractions d'heure ; là encore une β -élimination paraît peu probable, car elle aboutirait à la formation d'un dérivé du déhydrobenzène, ce qui est peu vraisemblable quoique possible.

Il existe donc des facteurs structuraux - et notamment un carbone non saturé en β par rapport au carbone porteur de la fonction ester phosphorique - capables de rendre cette dernière très labile en milieu alcalin.

b) Autres exemples d'interaction entre groupements fonctionnels d'une seule et même molécule

Le tableau 1 montre dans ses deux dernières colonnes que l'influence entre la fonction ester phosphorique et d'autres groupes fonctionnels de la molécule peut être réciproque : les fonctions amide et nitrile des dérivés phosphorylés alcalinolabiles sont beaucoup plus facilement hydrolysables que ne le sont les amides et nitriles en général. - Parmi les nombreuses autres observations que nous avons faites, nous ne citerons que quelques-unes.

Lorsqu'on phosphoryle un hydroxynitrile à l'aide de l'acide polyphosphorique, on n'obtient que des phosphoxy-amides ; il y a probablement addition de l'acide phosphorique ou polyphosphorique à la fonction nitrile, et lors du traitement ultérieur en milieu aqueux, nécessaire pour isoler le dérivé phosphorylé, ce composé d'addition est hydrolysé en amide et acide (poly-)phosphorique.

En parlant de l'hydrolyse des esters phosphoriques, nous avons rappelé leur stabilité croissante vis-à-vis d'agents hydrolysants, lorsqu'on passe des esters neutres aux diesters puis aux monoesters. En général, les diesters sont déjà assez stables, surtout en milieu alcalin.

Le tableau change lorsqu'on examine les esters cycliques ; ces esters secondaires s'hydrolysent parfois assez

Tableau 1 : Temps de demi-scission, en heures, en solution 0,1M, à 100° de divers esters phosphoriques primaires

Substance	t½ fonction ester phosphorique			t½ autres fonctions* (-C≡N → -COOH)	
	HCl 1N	pH 4,5	NaOH 1N	HCl 1N	NaOH 1N
HOOC-CH ₂ -CH ₂ -OPO ₃ H ₂	23	18	4	-	-
H ₂ N-CO-CH ₂ -CH ₂ -OPO ₃ H ₂	23	18	~ 0,07** (4 min)	~ 0,3	~ 0,08
N≡C-CH ₂ -CH ₂ -OPO ₃ H ₂	31	13	~ 0,017*** (1 min)	~ 17	~ 0,12
HC≡C-CH ₂ -OPO ₃ H ₂	18	7,5	28		
HO ₃ S-CH ₂ -CH ₂ -OPO ₃ H ₂	48	13	82		
HOOC-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OPO ₃ H ₂	40		~ 1500		
H ₂ N-CO-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OPO ₃ H ₂			légère activation au début		< 0,5
N≡C-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OPO ₃ H ₂	40	29	légère activation au début	~ 17	~ 0,5

* à pH 4,5, -C≡N et -C(=O)-NH₂ sont stables, tout au moins pendant la durée de l'hydrolyse de la fonction ester phosphorique

** à 21°, t½ = 8,5 h.

*** à 21°, t½ = 1,6 h.

facilement soit en milieu acide (HCl 1N ; pH 0), soit en milieu alcalin (NaOH 1N ; pH 14), comme le montre le tableau 2.

Tableau 2 : Rupture hydrolytique du cycle d'esters phosphoriques cycliques (temps de demi-hydrolyse en heures)

	pH		
	0	4,5	14
Acide éthylène-phosphorique (cycle pentagonal)	0,2	~1000	0,2
Acide triméthylène-phosphorique (cycle hexagonal)	2	~1000	20
Acide tétraméthylène-phosphorique (cycle heptagonal)	2	~1000	1,2

On pourrait multiplier les exemples de ces interactions.

Nous espérons avoir pu montrer l'étonnante richesse de la chimie des esters phosphoriques.

En terminant cet exposé basé en grande partie sur des recherches personnelles, je tiens à remercier mes nombreux collaborateurs à qui je dois les résultats dont j'ai fait état, et en particulier MM. J. P. LEBER et J. RABINOWITZ.

Références

- L. ANSCHÜTZ, *Liebigs Ann. Chem.* 454 (1927) 109.
 E. BAMANN et R. NICOLAI, *Biochem. Z.* 328 (1956) 12.
 E. BLUMENTHAL et J. B. M. HERBERT, *Trans. Farad. Soc.* 41 (1945) 611.
 C. A. BUNTON, D. R. LLEWELLYN, K. G. OLDHAM et C. A. VERNON, *J. Chem. Soc.* 1958, 3574, 3588.
 E. CHERBULIEZ et coll., Recherches sur la formation et les transformations des esters I à XXIII, *Helv. Chim. Acta* dès 35 (1952). - Résumé des travaux publiés à fin 1956 dans *Festschrift Prof. Dr. Arthur Stoll*, Birkhäuser, Basel 1957, p. 784.
 M. COHN, *J. Biol. Chem.* 180 (1949) 771.
 A. C. ROLFE et C. N. HINSHELWOOD, *Trans. Farad. Soc.* 30 (1934) 935.
 E. ST. ROSENBERG, Thèse n° 1249, Faculté des Sciences, Genève 1956.

La chromatographie en phase gazeuse et l'étude des goudrons*

Par P. FERRERO, Genève**

Summary

Analysis by gas chromatography of the heavy fractions of coal tar calls for working temperatures up to 400°C. A method is described to execute gas chromatography at such high temperatures and the interpretation of the diagrams obtained is discussed. By a selection of analysis carried out under those

conditions the possibilities are demonstrated which high temperature gas chromatography offers in the study of coal tars and their components.

* Conférence présentée le 3 février 1961 à la Société chimique de Genève.

** Adresse de l'auteur : Dr PAUL FERRERO, 14, rue Albert-Gos, Genève.

Introduction

L'analyse des mélanges complexes d'hydrocarbures aromatiques, comme ceux rencontrés dans les produits résultant de la cokéfaction de la houille, est très difficile par les méthodes classiques, sinon impossible.

On doit, en effet, faire appel à des méthodes fort lentes de distillation fractionnée, suivies du traitement des fractions obtenues, par cristallisation, chromatographie liquide, transformations chimiques, etc.

Dans ces conditions, on ne peut espérer obtenir une image qualitative et quantitative exacte de ces mélanges, et le contrôle technologique des produits du goudron doit se satisfaire de résultats approximatifs résultant de méthodes empiriques.

Nous nous sommes alors demandé si la chromatographie en phase gazeuse ne pourrait pas, dans ce domaine aussi, apporter la solution ?

Lorsque nous avons abordé en Belgique la question, au Service de Recherches de la Société Carbochimique (en 1956), nous nous sommes rapidement rendu compte qu'il n'existait pas de dispositif chromatographique susceptible d'opérer régulièrement aux températures exigées pour la résolution de mélanges d'hydrocarbures polynucléaires, températures de l'ordre de 250° à 400°.

La température de régime d'une colonne chromatographique est limitée par la résistance thermique des matériaux qui ont servi à sa construction, par la stabilité des détecteurs et par le comportement de la phase stationnaire. Les points particulièrement délicats sont constitués par les raccords et les isolants électriques des détecteurs.

Le dispositif que nous allons décrire, et qui permet donc d'atteindre 400°C, résout très aisément ces difficultés, il constitue de plus, ce que nous considérons comme fort important du point de vue du contrôle industriel, un ensemble simple et facile à construire à peu de frais¹.

Chromatographe carbochimique

La colonne chromatographique, y compris les détecteurs, est entièrement en verre pyrex soudé, ce qui évite l'emploi de tout raccord, l'ensemble étant installé dans un four horizontal.

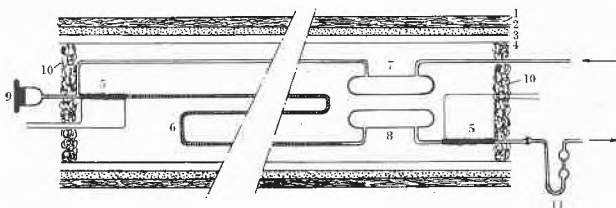


Fig. 1. Colonne chromatographique. 1 Amiante. 2 Enroulement de chauffage. 3 Tube pyrex. 4 Blindage. 5 Chauffage d'appoint. 6 Colonne proprement dite. 7 Catharomètre d'entrée. 8 Catharomètre de sortie. 9 Bouchon de serum. 10 Ouate de verre. 11 Piège

¹ F. DUPIRE et G. BOTQUIN, *Anal. Chim. Acta* 18 (1958) 282.

La figure 1 précise la disposition des détecteurs d'entrée et de sortie et montre les chauffages d'appoint prévus pour la vaporisation instantanée des échantillons et le maintien en phase vapeur des produits que l'on désire piéger.

Pour les détecteurs, compte tenu des températures à atteindre et du désir de pouvoir piéger les produits élués, le choix s'est porté sur des catharomètres montés comme indiqué à la figure 2, équipés soit avec des fils de platine de 20 microns de diamètre et de 10 cm de longueur, soit avec des fils de tungstène de 12 microns de diamètre et de même longueur, ce qui double la sensibilité et la rend suffisante pour tous les problèmes envisagés. Ces fils sont chauffés sous des tensions constantes, tensions qui dépendent de la température de régime de la colonne chromatographique.

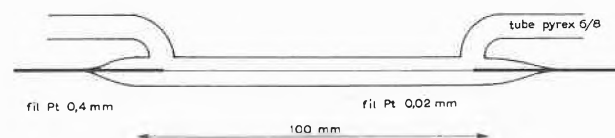


Fig. 2. Catharomètre en verre

Comme phase mobile (gaz vecteur), on peut prendre l'azote, l'hydrogène, l'argon ou l'hélium, ce dernier conduisant à la sensibilité maxima.

La phase stationnaire est constituée par un support en brique réfractaire (Sil-O-Cell C 22 de Johns-Mansville, U. S. A.) broyée, traitée par de l'eau régale, lavée, séchée puis tamisée de façon à réaliser des calibres allant de 200 à 600 microns, suivant le cas. Ce support est alors imbibé de graisse de silicone (Dow Corning High Vacuum) à raison de 30%.

Cette phase stationnaire est en général portée, dans la colonne chromatographique, à 360° pendant un à deux jours pour en éliminer les parties volatiles.

Lorsqu'il est nécessaire de faire appel à une phase de caractère polaire, on peut avantageusement utiliser, jusque vers 300°, le Réoplex 400 (un polyester d'acide sébacique livré par Geigy-Angleterre).

Une colonne de 6 m de longueur (diamètre de 6 à 8 mm) garnie de graisse de silicone, comme indiqué, correspond à 3500 plateaux théoriques, calcul fait sur le pic du chrysène.

Signalons qu'une première série prototype de chromatographes pour hautes températures vient d'être réalisée en France, inspirée du dispositif carbochimique².

Deux types de fours ont été étudiés :

l'un de relativement faible inertie thermique, susceptible de rapidement atteindre la température voulue, mais nécessitant, le cas échéant, l'intervention d'un stabilisateur de tension,

l'autre de grande inertie thermique, utilisable sans stabilisateur de tension, destiné alors aux travaux routiniers de contrôle ne demandant pas des possibilités rapides de changements de températures.

Rappelons, ici, que l'analyse chromatographique peut être avantageusement complétée par un examen spectral *infra-rouge* des produits élués de la colonne.

Pour ce faire les produits sont piégés dans 0,5 ml de benzène, et la solution obtenue est versée sur 250 g de KBr : on broye en laissant le benzène s'évaporer et prépare la pastille de KBr selon la technique connue. On obtient ainsi de très beaux spectres qui permettent même des analyses quantitatives (tel le dosage du mélange anthracène-phénanthrène).

² Société ARAM, 12, quai Rambaud, Lyon.

Interprétation des chromatogrammes

Les chromatogrammes obtenus sur les produits du goudron sont évidemment très complexes, aussi l'application des techniques chromatographiques aux problèmes du goudron a-t-elle dû être précédée de travaux d'approche, notamment pour l'identification des pics.

Ayant mis notre chromatographe à disposition des intéressés en France et en Allemagne, avec la seule condition d'un échange réciproque des résultats, il a été constitué un Groupe d'études qui s'est réuni à Paris en 1958, à Essen en 1959 et à Paris en 1960. Grâce à cette collaboration nous avons pu disposer de 144 produits purs tirés du goudron, dont certains très rares.

Nous avons établi, dans notre appareil, leurs temps de rétention aux températures de 130°, 185°, 260° et 360° par rapport à l'indène, au naphthalène et à l'anthracène, ainsi que leurs spectres infra-rouges, et diffusé ces renseignements à tous les membres du Groupe d'études.

A titre d'exemple, donnons les temps de rétention relatifs à 360°, de quelques composés aromatiques lourds (dans une colonne de 6 m de longueur avec phase stationnaire à 30% de silicone, le gaz vecteur étant de l'hélium):

Tableau I: Temps de rétention relatifs

Composés	Temps ret. rel.	T. ébull.
Acénaphène.....	0,71	276,9°
Phénanthrène.....	1,00	336,8°
Anthracène.....	1,00	340,7°
2-Phényl-naphthalène.....	1,18	359,8°
Fluoranthène.....	1,43	383,5°
Pyrène.....	1,57	393,5°
1,2-Benzfluorène.....	1,74	407°
Chrysène.....	2,38	440,7°
Pérylène.....	4,28	460°
1,2-Benzpyrène.....	4,45	492,9°

Ajoutons que des considérations théoriques permettent de relier le point d'ébullition des produits élués (de

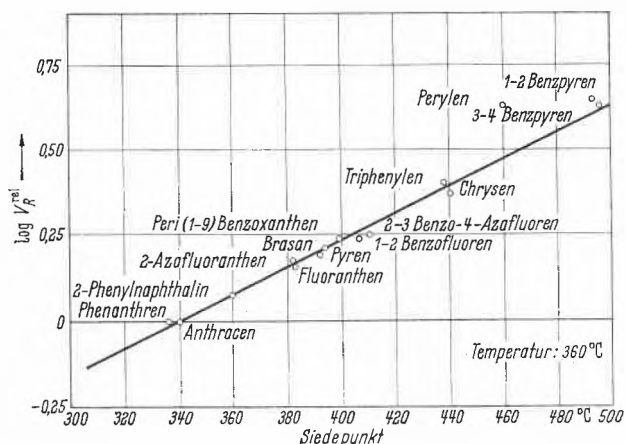


Fig. 3. Relation entre le logarithme du temps relatif de rétention et le point d'ébullition

même famille chimique) au log de leur temps relatif de rétention, ce qui aide à leur identification, ainsi que le montre le graphique de la fig. 3, établi dans les mêmes conditions que ci-dessus.

Quant à l'interprétation quantitative, on y peut parvenir en comparant la surface d'un pic donné à la surface totale de l'ensemble des pics, mais la mesure de la surface d'un pic peut parfois présenter des difficultés, aussi la remplace-t-on alors par le produit obtenu en multipliant le temps de rétention de la substance considérée par la hauteur de son pic.

L'intervention d'étalons internes conduit évidemment aux résultats les plus précis et permet même l'interprétation de chromatogrammes seulement partiellement connus, mais les étalons doivent être judicieusement choisis³:

de constitution chimique proche de celle du produit à doser,

intervenir en concentration du même ordre de grandeur, et avoir un pic distinct, mais voisin.

Enfin, par analyse d'un mélange synthétique connu, aussi proche que possible du mélange inconnu à examiner, on peut établir les facteurs de correction à apporter à la surface des pics correspondants, facteurs dépendant du mode opératoire. On⁴ a observé que ces facteurs de correction sont de l'ordre de 0,81 à 0,92 pour les phénols, et de l'ordre de 1,00 à 1,14 pour les hydrocarbures.

Voici un exemple d'analyse d'un mélange synthétique:

Tableau II: Analyse d'un mélange synthétique

N°	Composant (éb.)	% réel	% trouvé
1	acétone (56,3°)	1,00	0,9
2	benzène (80,2°)	11,23	12,9
3	toluène (110,6°)	11,36	13,0
4	ortho-xylène (144,4°)	6,62	6,6
5	pseudo-cumène (169,3°)	12,00	12,2
6	indène (183,1°)	6,79	5,4
7	naphthalène (217,9°)	5,48	4,5
8	β -méthyl-naphthalène (241,0°)	6,65	6,5
9	α -méthyl-naphthalène (244,6°)	3,42	3,5
10	diphényle (254,9°)	2,82	2,8
11	2,6-diméthyl-naphthalène (262°)	2,00	2,1
12	1,2-diméthyl-naphthalène (271,4°)	4,95	4,8
13	acénaphène (276,9°)	6,50	6,4
14	oxyde de diphényle (285,1°)	2,38	2,5
15	fluorène (297,9°)	2,11	2,0
16	phénanthrène (336,8°)	2,32	2,0
17	fluoranthène (383,5°)	1,81	1,9
18	pyrène (393,5°)	6,35	6,5
19	1,2-benzfluorène (407°)	0,93	0,6
20	chrysène (440,7°)	1,56	1,6
21	pérylène (environ 460°)	1,72	1,3
		100,00	100,0

³ A. KREYENBUHL, Cerchar (Paris 1960).

⁴ H. RITTER, N. SCHNIER, Rheinlbe Bergbau AG (Essen 1959).

Donnons également une idée de la reproductivité des résultats susceptible d'être atteinte :

Tableau III: Reproductibilité des résultats

	% réels	% trouvés					
Indène	15,9	15,6	16,1	15,7	14,8	14,1	12,4
Naphtalène	17,3	18,3	18,6	18,1	17,7	17,5	17,5
2-méthylnaphtalène	20,0	20,3	20,1	19,8	19,3	19,6	19,9
1,2-diméthylène-naphtalène	15,8	16,4	16,2	16,3	16,2	17,2	16,5
Oxyde de diphenylène	9,5	9,8	10,1	9,4	9,8	10,0	10,5
Fluorène	9,9	10,3	10,1	10,1	10,4	10,2	11,1
Anthracène	11,6	9,3	8,8	10,6	11,8	11,4	12,1
Paramètres de la colonne :							
Température °C		217	216	215	239	237	241
Hélium ml/min.		42	42	30	30	54	54
Prise en mg		10	8	8	8	8	15

Quelques résultats

I. Analyse d'un goudron brut

Il s'agit de la première analyse qui ait été faite d'un goudron par chromatographie; cette analyse date de 1957 et comporte encore beaucoup d'inconnues (voir tableau IV).

Le résultat a été obtenu en quatre chromatogrammes successifs; montrons, à titre d'exemple, le chromatogramme enregistré à 260° (fig. 4).

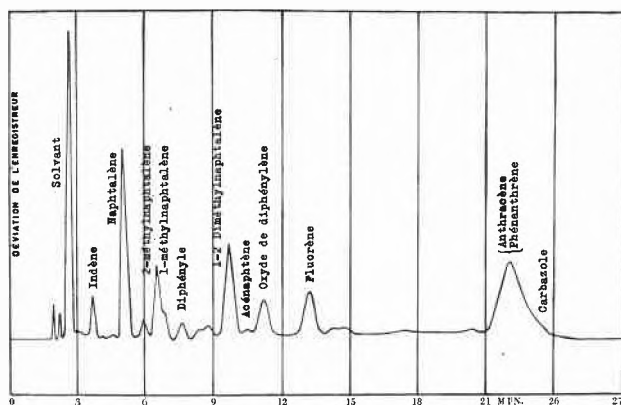


Fig. 4. Chromatogramme d'un goudron brut à 260°

II. Comparaison de trois goudrons

Il est comparé des goudrons préparés respectivement à 800°, 900° et 1025° (températures prises au sommet des saumons de coke).

On a opéré sur coupures 0/180°, 180/220°, 220/250°, 250/300° et 300/360° après enlèvement des bases et des phénols, lesquels ont été chromatographiés à part.

Voici l'évolution observée pour les principaux produits :

Tableau IV : Analyse d'un goudron brut de cokerie

N°	Produit	%
1	?	traces
2	benzène	0,5
3	toluène	0,4
4	meta- et para-xylènes	0,4
5	ortho-xylène	0,3
6	mésitylène	0,3
7	pseudo-cumène	0,2
8	indène	1,7
9	?	0,1
10	durène	0,1
11	méthylindène ?	0,1
12	naphtalène	12,3
13	diméthylindène ? + quinoléine	0,3
14	β-méthylnaphtalène	1,1
15	α-méthylnaphtalène	0,5
16	diphényle	0,3
17	2,6-diméthylnaphtalène	0,2
18	autres diméthylnaphtalènes	0,3
19	1,5-diméthylnaphtalène	2,0
20	acénaphthène	0,2
21	oxyde de diphenylène	0,9
22	fluorène	1,3
23	?	0,3
24	?	0,3
25	méthylfluorènes ?	0,2
26	?	0,2
27	anthracène + phénanthrène ..	3,6
28	carbazole	1,2
29	?	0,7
30	?	0,5
31	méthylantracène ?	0,5
32	fluoranthène	1,7
33	pyrène	1,2
34	benzfluorène	0,7
35	?	0,4
36	?	0,4
37	chrysène	1,3
38	benz-carbazole ?	0,4
39	?	0,3
40	?	0,3
41	?	0,7
42	pérylène + benzpyrènes	0,6
43	picène	0,3
44	?	0,6
45	?	0,7
46	non volatils	59,4

Tableau V : Comparaison de la composition de 3 goudrons

Température de préparation	800°	900°	1025°
Indène	2,6%	1,4%	1,2%
Naphtalène	10,2	11,7	25,3
Anthracène-phénanthrène	5,0	8,0	13,8
Phénols	15,0	14,0	7,0
Bases	4,0	4,0	4,0
Mono-méthylés	24,0	24,0	20,0
Di-méthylés	13,0	12,0	6,0
Tri-méthylés	5,0	3,0	1,0

III. Examen des huiles naphtalénique, de lavage et anthracénique

Le chromatogramme de la figure 5 montre la composition d'une huile naphtalénique comportant 86% de naphtaline et 10% de méthyl-naphtalènes.

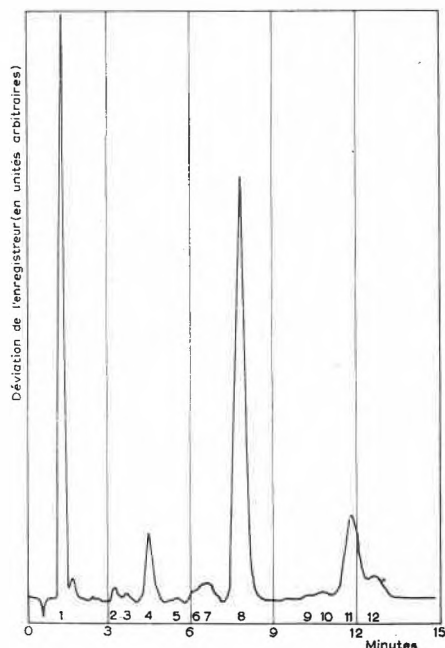


Fig. 5. Chromatogramme d'huile naphtalénique. 1 Solvant. 2 Pseudo-cumène. 3 Hémellitène? 4 Indène. 5 Durène. 6 ortho- et meta-Crésols? 7 Méthylindène? 8 Naphtalène. 9 Pseudo-cuménol? 10 Oxy-coumarone? 11 β-Méthylnaphtalène. 12 α-Méthylnaphtalène

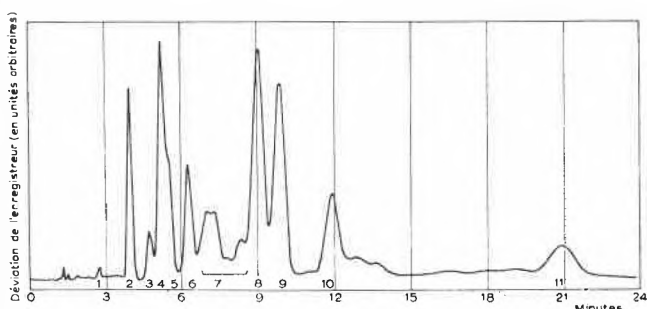


Fig. 6. Chromatogramme d'huile de lavage. 1 Indène. 2 Naphtalène. 3? 4 β-Méthylnaphtalène. 5 α-Méthylnaphtalène. 6 Diphényle. 7 Diméthylnaphtalènes. 8 Acénaphène. 9 Oxyde de diphénylène. 10 Fluorène. 11 Phénanthrène et anthracène

Le chromatogramme de la figure 6 concerne une huile de débenzologie de qualité correcte ; on y note la présence de 7% de naphtalène, 22% de β-méthylnaphtalène, 11% d'α-méthylnaphtalène, 7% de diphényle, 10% de diméthylnaphtalènes, 21% d'acénaphène, 11% d'oxyde de diphénylène et 5% de fluorène.

Le troisième (fig. 7), a trait à une huile anthracénique, on y rencontre notamment : 6% de naphtalène, 4% d'acénaphène, 6% d'oxyde de diphénylène, 10% de fluorène, 27% d'anthracène + phénanthrène, 10% de fluoranthène, 7% de pyrène, etc.

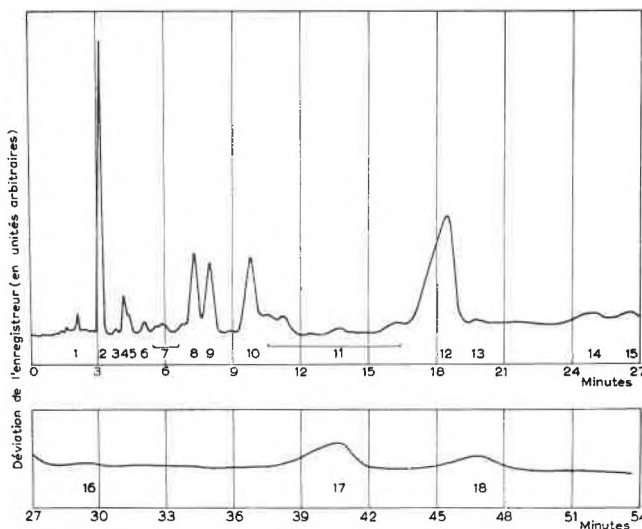


Fig. 7. Chromatogramme d'huile anthracénique. 1 Indène. 2 Naphtalène. 3? 4 β-Méthylnaphtalène. 5 α-Méthylnaphtalène. 6 Diphényle. 7 Diméthylnaphtalènes. 8 Acénaphène. 9 Oxyde de diphénylène. 10 Fluorène. 11? 12 Phénanthrène et anthracène. 13 Carbazol? 14? 15 Méthylantracène? 16 Méthylcarbazol? 17 Fluoranthène. 18 Pyrène

IV. Huiles indéniques

Il s'agit des huiles distillant de 180 à 220°, déphénolées, dont on obtient les résines dites « coumaroniques » par polymérisation avec H₂SO₄.

Le rendement en résine susceptible d'être atteint ne pouvait jusqu'ici être estimé que par un essai préalable de polymérisation.

La chromatographie a révélé :

1. l'absence pratique de coumarone dans ces huiles !
2. que le % de polymérisation à attendre correspond très exactement au % en indènes que comporte l'huile, ce qui permet dès lors un contrôle très aisé et rapide de la matière première.

Voici quelques résultats observés :

Tableau VI : Huiles indéniques

Huile	a	b	c	d
% Indènes	41,6	54,1	63,3	69,0
% Polymérisation	43,7	55,1	64,6	71,2

V. Purification du naphthalène

Le naphthalène est l'hydrocarbure principal du goudron de cokerie, il en referme environ 12%. Il sert de matière première pour nombreuses synthèses organiques et sa valeur commerciale est donc fonction de sa pureté.

Pour déterminer celle-ci on ne dispose guère que du critère « point de fusion ». Ce critère fournit bien une idée de la teneur globale en impuretés mais ne renseigne en rien sur la nature de celles-ci, donnée cependant souhaitée pour parfaire le contrôle de fabrication et guider le traitement de purification.

Ici aussi la chromatographie a apporté les précisions attendues. Montrons, par un exemple, comment évoluent les principales de ces impuretés au cours du processus de purification :

Tableau VII : Analyse de divers échantillons de naphthalène

Point de fusion	80,1°	79,7°	79,3°	79,0°	78,9°	78,7°
Indène	—	—	0,2	0,3	0,4	0,4
Thionaphtène	0,6	0,9	1,0	1,4	1,7	1,8
2-Méthyl-naphtalène	—	—	0,3	0,5	0,6	0,8
Diphényle	—	—	—	—	0,1	0,1
Somme des bases	—	—	—	0,1	0,1	0,5
Somme des acides	—	—	—	—	—	—

VI. Examen des huiles lourdes du brai

Il est opéré à 360°, mais avec une colonne dont la longueur est réduite à 2,5 m; le support de la phase stationnaire est tamisé de façon à réaliser des calibres allant de 200 à 300 microns et ne comporte que 10% de graisse de silicone. Le débit d'hélium peut alors, sans perte de charge supplémentaire, être porté de 25 à 50 ml/min., ce qui réduit sensiblement de moitié le temps de rétention. Les catharomètres sont montés avec fil de tungstène de 12 microns de diamètre.

Voici quelques temps de rétention observés par rapport au chrysène, ainsi que les points d'ébullition que l'on en peut déduire, comparés à ceux donnés dans la littérature :

Tableau VIII : Temps de rétention relatifs de quelques hydrocarbures aromatiques polycycliques

	Temps ret. rel.	P. ébull. déduit	P. ébull. litt.
Anthracène	0,48	340°	340,7°
Pyrène	0,71	393°	393,5°
Chrysène	1,00	440°	440,7°
1,2-Benzopyrène	1,62	493°	492,9°
Picène	2,45	538°	518°
Pentacène	2,74	551°	?
Coronène	4,32	602°	525° ?

Dans les conditions précédentes de travail (colonne de 6 m de longueur, etc.), on obtenait 20,5% de produits volatiles d'un brai donné, comportant le benz-

pyrène comme produit le plus lourd, à raison de 2,2% du brai.

Dans les présentes conditions on obtient, du même brai, 27,8% de produits volatiles, soit un gain de 7,3% par rapport au brai, comportant, toujours par rapport au brai et énumérés par rang de volatilité diminuante :

0,7%	inconnu
1,5%	picène
1,6%	pentacène
0,9%	inconnu
0,7%	coronène

et 1,9% de produits plus lourds, correspondant à des températures d'ébullition allant de 640 à 720°.

VII. Composition d'un goudron pour routes

L'étude des mélanges complexes que sont les goudrons pour routes était, jusqu'ici, tout particulièrement, tributaire de méthodes fort laborieuses et empiriques de contrôle.

La chromatographie en phase gazeuse des divers constituants et du mélange correspondant permet enfin d'établir les relations voulues entre la composition réelle du goudron pour routes à constituer et les propriétés recherchées de ce goudron.

Le tableau IX indique les proportions des divers constituants, huiles et brai, qui ont servi à la préparation d'un goudron pour routes type 2, ainsi que la composition de ces constituants et du goudron en résultant, cette dernière étant comparée aux résultats recalculés d'après la composition des huiles et du brai de départ, compte tenu des proportions dans lesquelles ils sont intervenus.

On voit la bonne concordance de l'ensemble de ces analyses.

Nous pourrions encore multiplier les exemples d'application de la chromatographie en phase gazeuse à l'étude des goudrons et de leurs dérivés.

Nous nous contenterons d'achever cet exposé des possibilités scientifiques et pratiques ouvertes par la technique de chromatographie que nous avons développée, en citant les conclusions présentées, en novembre 1959 au colloque d'Essen, par Monsieur J. AUBRY des Houillères du Bassin de Lorraine :

« La mise en service du chromatographe carbochimique pour le contrôle systématique de la préparation des phénols a révélé nombre d'anomalies dans les installations, expliqué des irrégularités et souligné les erreurs importantes faites lors de l'utilisation des anciens contrôles classiques.

Il est possible maintenant :

- d'enregistrer immédiatement et de façon précise l'influence des conditions de travail,
- de séparer les phénols bruts en continu, en un seul passage, cela de façon très serrée,

Tableau IX: Composition et analyse d'un goudron pour routes type 2

Constituants	A	B	C	D	E	F
Naphtalène	34,6%	13,5%	2,5%	—	4,7%	5,1%
β -Méthylnaphtalène	11,3	3,1	0,4	—	1,5	1,5
α -Méthylnaphtalène	4,1	1,5	0,2	—	0,6	0,6
Acénaphène	3,3	7,9	1,2	0,4%	1,0	1,1
Oxyde de diphénylène	3,1	7,7	0,9	0,1	0,8	0,9
Fluorène	6,7	8,7	1,5	0,2	1,5	1,6
Anthracène	1,8	1,4	0,7	0,2	0,6	0,7
Phénanthrène	16,6	21,3	8,1	1,5	5,2	5,3
Carbazole	2,5	0,8	2,6	0,4	1,2	1,2
Fluoranthène	—	7,2	11,5	2,2	5,1	4,3
Pyrène	—	3,6	8,6	1,9	3,8	3,3
Chrysène	—	0,6	8,9	3,3	4,2	4,1
Benz-fluoranthènes	—	—	2,6	2,7	2,0	2,3
Pérylène	—	—	1,0	2,2	1,3	1,6
Non volatils	—	—	25,1	79,5	53,1	55,3

A = huile d'enrichissement d'anthracène 11,6%
 B = huile d'essorage d'anthracène 3,7%
 C = huile anthracénique II 22,9%

D = brai dit à 70°C - 61,8%
 E = goudron pour routes type 2
 F = le même goudron recalculé

- c) de diminuer l'importance des fractions intermédiaires lors des distillations et des recyclages,
 d) d'obtenir directement un mono-*para*-crésol exempt d'*ortho*,
 e) d'assurer une plus grande constance de qualité des produits,
 f) de préparer aisément et rapidement tous les mélanges spéciaux.

Dans le domaine du contrôle des huiles de goudron, de gros progrès ont également pu être réalisés :

L'huile de débazolage posait de nombreux problèmes qui ont été résolus, l'examen systématique des huiles

légères, phénoliques, naphtaléniques, etc. a déjà permis de mieux voir les possibilités offertes par les installations et d'en tirer un meilleur profit.

Le dispositif chromatographique carbochimique s'est montré particulièrement stable, de bonne sensibilité, livrant des indications reproductibles, il est de plus aisé à monter, robuste, demande peu d'entretien, il a fonctionné au continu depuis des mois en donnant toute satisfaction.»

Il me reste à remercier mes collaborateurs, le Dr F. DUPIRE à qui est due la mise au point de la méthode de travail, et M. E. GRAND'RY qui, lui, s'est occupé de ses applications dans la pratique industrielle.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Über die Abspaltung eines Glyko-makropeptides bei der Einwirkung von Pepsin auf Casein bei pH 6,8*

Bei der Primärreaktion der Labung von Casein aus Kuhmilch wird ein Glyko-makropeptid abgespalten. Die quantitative Aminosäurezusammensetzung von Glyko-makropeptiden, die bei der Labung von Gesamtcasein^{2,3}, α -Casein³, *k*-Casein^{1,5} gewonnen wurden, sind recht gut übereinstimmend, und es wird angenommen, daß das *k*-Casein das eigentliche Substrat für die Primärreaktion der Labgerinnung der Milch ist¹. Milch wird nicht nur von Lab, sondern auch von Pepsin, Chymotrypsin und Papayotin zur Gerinnung gebracht. Trägt man den bei

pH 6,8 durch die genannten Enzyme freigesetzten, in 12prozentiger Trichloressigsäure löslichen Nicht-Protein-Stickstoff (NPN) gegen die Inkubationszeit auf, so haben die Kurven alle ein gemeinsames Merkmal: Die Umsatzgeschwindigkeit ist zu Beginn der Reaktion am größten und nimmt, wenn der NPN etwa 2% des Gesamt-N erreicht hat, rasch ab. Der initiale rasche Kurvenanstieg fällt zeitlich mit der Primärreaktion der Gerinnung zusammen⁴. Mit Lab und Pepsin werden identische Kurven erhalten, die nach Beendigung der Primärreaktion nicht wesentlich weiter ansteigen. Es erhob sich die Frage, ob bei der Primärreaktion mit Pepsin ein

* Eingegangen am 27. März 1961.

gleiches oder ähnliches Peptid aus Casein abgespalten wird wie mit Lab. Es wird über vergleichende Analysen von mit Lab und Pepsin erhaltenen Peptiden berichtet.

Experimentelles

Die Peptide wurden nach NITSCHMANN und HENZI³, Methode b, unter Verwendung von Lab (Firma Marshall, Madison, Wis., USA) und kristallisiertem Pepsin (Firma Park & Davis, Detroit, Mich., USA) präpariert. Die quantitative Aminosäureanalyse wurde nach SPACKMAN, STEIN und MOORE⁶ durchgeführt. Für die quantitative Bestimmung der Zucker (nach Hydrolyse der Peptide in 1 N H₂SO₄) wurden folgende Methoden angewendet: Galaktose⁷, Galaktosamin⁸, Neuraminsäure⁸ und Xylose⁹. Galaktosamin und Xylose wurden wie folgt papierchromatographisch identifiziert: Nach Hydrolyse der Peptide in zugeschmolzenen Teströhrchen mit 1 N H₂SO₄ für 3 Stunden bei 100°C wurden die Hydrolysate nacheinander durch eine Säule von IR-45(OH⁻) und eine Säule von Dowex-50(H⁺) gegeben, unter jeweiligem Nachwaschen mit Wasser. Die mit dem Waschwasser kombinierten durchgetretenen Lösungen wurden gefriergetrocknet und die Substanzen in wenig Wasser gelöst. Die Papierchromatographie wurde auf Whatman(1)-Papier mit folgenden Lösungsmittelgemischen durchgeführt: I. *n*-Butanol-Pyridin-Wasser (5:3:2 v/v); II. *n*-Butylacetat-Eisessig-Äthanol-Wasser (3:2:1:1 v/v); III. Methyläthylketon-Aceton-Ameisensäure-Wasser (3:1:0,1:0,6 v/v). Indikator: 2% Anilinhydrogenphthalat in mit Wasser gesättigtem Butanol.

Galaktose und Xylose wurden identifiziert.

Zum Nachweis von Aminozuckern wurde die Dowex-50-Säule mit 0,5 N HCl eluiert und die Eluate zur Vertreibung von HCl im Vakuum eingengt. Die Einengung wurde nach Zugabe von etwas Wasser mehrmals wiederholt und die Substanz schließlich im Vakuum getrocknet. Die getrockneten Proben wurden in wenig Wasser gelöst und mit *n*-Butanol-Pyridin-0,25 N HCl (5:3:2 v/v) für 48 Stunden bei Zimmertemperatur auf Papier chromatographiert. Galaktosamin wurde nachgewiesen. Um Galaktosamin als solches sicher zu identifizieren, wurde es auf dem Papier mit Ninhydrin oxydiert und dann weiter für 20 Stunden mit Lösungsmittelgemisch I chromatographiert. Als Oxydationsprodukt wurde Lyxose gefunden und damit die Identität des Aminozucker mit Galaktosamin sichergestellt.

Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Zum Vergleich nahmen wir die von NITSCHMANN und HENZI für eines ihrer Präparate angegebenen Werte³ in die Tabelle mit auf.

Wie bei dem mit Lab erhaltenen Peptid handelt es sich bei dem mit Pepsin hergestellten Präparat um ein Glyko-makropeptid. Der Peptidanteil beträgt in beiden Fällen, von Präparat zu Präparat schwankend, 60 bis 65%.

Die Daten für die Aminosäuren der drei mit Lab gewonnenen Glykomakropeptide stimmen recht gut überein; die Schwankungen sind kaum größer als von anderer Seite beschrieben³. Die Analysenwerte für das mit Pepsin gewonnene Präparat weichen in Glutaminsäure und Alanin etwas stärker ab. Ob es sich hierbei um Analysefehler oder um tatsächliche Unterschiede handelt, vermögen wir vorerst noch nicht sicher zu entscheiden, da nur eines unserer mit Pepsin erhaltenen Präparate bisher quantitativ untersucht wurde. Immerhin glauben wir uns zu der Aussage berechtigt, daß das

Tabelle 1: Quantitative Analyse von Glyko-makropeptiden

Die Werte für Zucker, N und P sind angegeben in % bezogen auf das Gesamtpeptid, die Werte für Aminosäuren sind angegeben in % bezogen auf den Peptidanteil.

- I: gewonnen mit Lab
 II: gewonnen mit Lab. Werte angegeben von NITSCHMANN und HENZI³ für ihr Präparat GMP(b)1
 III: gewonnen mit Lab. Ein Präparat von NITSCHMANN und HENZI, von uns mit untersucht
 IV: gewonnen mit Pepsin

Präparat	I	II	III	IV
Galaktosamin	3,8	3,4*	3,0	3,6
Neuraminsäure	25,6	10,0	10,9	16,9
Galaktose	7,5	9,4	6,4	8,2
Xylose	—	—	4,5	—
Total	36,9	22,7	25,2	28,7
N	11,6	10,8	—	12,0
P	0,7	0,25	—	0,8
Asp	7,5	8,4	7,7	7,9
Glut	18,0	18,8	18,6	15,2
Ser	10,2	7,9	9,6	7,5
Threo	17,6	16,9	18,0	17,9
Prol	11,6	11,8	10,0	13,6
Val	8,8	8,9	9,5	7,9
Leu	1,9	1,9	2,2	2,8
Isoleu	9,3	10,6	9,4	7,7
Ala	7,3	6,1	8,7	11,8
Gly	1,9	1,1	1,8	1,2
Lys	5,8	6,1	5,0	6,8

* Von NITSCHMANN und HENZI als Glucosamin angegeben.

mit Pepsin aus Casein abgespaltene Glyko-makropeptid dem mit Lab gewonnenen Präparat in seinem Peptidanteil sehr ähnlich, wenn nicht mit diesem identisch ist.

Bezüglich des Zuckeranteils schwanken die Werte schon mit Lab von Präparat zu Präparat erheblich³, besonders für Neuraminsäure, so daß sich diese Ergebnisse nur in qualitativer Hinsicht für einen Identitätsbeweis heranziehen lassen.

Bisher wurde von den verschiedenen Autoren^{3,5} als Aminozucker Glucosamin angegeben. Mit der beschriebenen Methode konnten wir uns jedoch davon überzeugen, daß es sich um Galaktosamin handelt. In dem von uns mit untersuchten Präparat von NITSCHMANN und HENZI fanden wir darüber hinaus eine Pentose, die als Xylose identifiziert wurde. Die anderen Präparate sind noch nicht auf Pentosen untersucht.

Auf eine Beobachtung soll noch besonders hingewiesen werden. Bei der Darstellung der Glyko-makropeptide aus Casein fanden wir mit Pepsin immer eine um etwa 50% geringere Ausbeute als mit Lab. Eine Erklärung hierfür haben wir noch nicht.

Das Ergebnis der vorliegenden Versuche zeigt, daß es sich bei der Gerinnung der Milch mit Lab und Pepsin um die gleiche Primärreaktion, d. h. die Abspaltung eines Glyko-makropeptids aus dem Casein, handelt. Die mit Lab und Pepsin erhaltenen Glyko-makropeptide sind in

ihrer Zusammensetzung sehr ähnlich, wenn nicht identisch. Dieser Befund steht in Einklang mit der von FISH¹⁰ durch Abbauprobe an der B-Kette des Insulins festgestellten großen Ähnlichkeit in der Spezifität der beiden Fermente.

Summary

Pepsin releases from casein a glyco-macropptide which is in its aminoacid and sugar composition very similar, if not identical with the glyco-macropptide released by RENNET under the same conditions.

Ein Teil der Arbeit wurde aus Mitteln eines Forschungskredits (H-5975) der National Institutes of Health, Bethesda (Md., USA) unterstützt.

Literatur

- ¹ H. NITSCHMANN und R. BEEBY, *Chimia* 14 (1960) 318.
- ² P. JOLLES und C. ALAIS, *Biochim. Biophysica Acta* 34 (1959) 565.
- ³ H. NITSCHMANN und R. HENZI, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1985.
- ⁴ H. MATTENHEIMER und H. NITSCHMANN, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 1969.
- ⁵ P. JOLLES und C. ALAIS, *C. R. Séances Acad. Sci.* 251 (1960) 2605.
- ⁶ D. H. SPACKMAN, W. H. STEIN und ST. MOORE, *Anal. Chem.* 30 (1958) 411.
- ⁷ H. MASAMUNE und H. SAKAMOTO, *Tohoku J. Exper. Med.* 63 (1956) 345.
- ⁸ H. MASAMUNE und Z. YOSIZAWA, *Tohoku J. Exper. Med.* 65 (1957) 169.
- ⁹ W. MEYBAUM, *Z. Physiol. Chem.* 258 (1939) 117. Z. DISCHE, *J. Biol. Chem.* 204 (1953) 983.
- ¹⁰ J. C. FISH, *Nature* 180 (1957) 345.

W. HABERMANN

Physiologisch-Chemisches Institut der Freien Universität Berlin

H. MATTENHEIMER, H. SKY-PECK und H. SINOHARA

Presbyterian-St. Luke's Hospital, Medical Department und Department of Biochemistry, University of Illinois, Medical School, Chicago 12 (Ill., USA)

Chemie-Dissertationen 1960

Universität Basel

Institut für anorganische Chemie

- DADKHAH MAHINFAR: *Über Pyridyl-oxazole, eine neue Gruppe von Chelatbildnern* (H. ERLENMEYER*).
- BRINTZINGER HANS: *Metallionen-Spezifität ATP-abhängiger Enzymreaktionen* (S. FALLAB*).

Institut für organische Chemie

- B EGLINGER URS: *Aminoacyleinlagerung bei Derivaten von Threonin und Allothreonin* (M. BRENNER*).
- BRASCHLER VERENA: I. *Zur Kenntnis der Hetero-Chinchonin-Umlagerung.* - II. *Die reduktive Spaltung von β -Aminohalogeniden* (C. A. GROB*).
- FANKHAUSER ROLF: *Mechanismus der Fragmentierung von 4-Chlorpiperidinen* (C. A. GROB*).
- FISCHER HANSPETER: *Die Fragmentierung von α -Aminoketoximen und die Beckmann-Reaktion zweiter Art* (C. A. GROB*).
- GOLAB TOMASZ: *Glykoside der Wurzeln von Pachycarpus distinctus (N. E. Br.) Bullock und Glykoside der Rhizome von Apocynum cannabinum L.* (T. REICHSTEIN*).
- JENNY FELIX ALFRED: *Der Einfluß der α - und β -Substitution auf Fragmentierung und Ringschluß von γ -Aminohalogeniden* (C. A. GROB*).
- KRAUSS M. TOMAS: I. *Die Glykoside von Periploca graeca L.* - II. *Die digitaloiden Inhaltsstoffe von Cerberopsis candelabrum Viell. ex Panch. et Seb.* - III. *Papierchromatographische Differenzierung der Hexamethylösen und ihrer 3-O-Methylderivate.* - IV. *Versuche in der Sarmetosid-Reihe* (T. REICHSTEIN*).
- MOLL HANS: *Über die Ringöffnung von Arylhydroxytetraminiden.* - *Eine neue Methode zur Bestimmung von Sauerstoffisotopen in organischen Verbindungen* (H. DAHN*).
- MÜLLER HANSPETER: *Fragmentierungsreaktionen in der Cyclopentanreihe* (C. A. GROB*).
- PLESS JANOS: *Untersuchungen über die Aminoacyl-Einlagerung* (M. BRENNER*).

* Dissertationsleiter.

- ROSENTHALER JOACHIM: *Zur Kenntnis der Aminoacyl-Einlagerung* (M. BRENNER*).
- ROTZLER GERHARD: *Hydrolyse und Decarboxylierung von Hydroxytetraminiden* (H. DAHN*).
- RUSSEL JEFF: *Die Glycoside der Blätter von Roupellina boivini (Baill.) Pichon* (T. REICHSTEIN*).
- SCHMIDT SUZANNE: *Peptid-Isomerisierung. Eine neue Variante der Aminoacyl-Einlagerungsreaktion* (M. BRENNER*).
- TORIAS HARALD: *Zur Konstitution von Leptogenin und Inertogenin. Ozon-Abbau von Leptogenin. Eine neue Methode zur Herstellung von 3- β -Acetoxy-12-oxo-14- β -hydroxy-5- β -ätiansäuremethylester. Synthese von 3 α , 12 α -Diacetoxy-11-oxo-5- β -ätiansäuremethylester und Versuche zur Herstellung isomere Atiansäurederivate* (T. REICHSTEIN*).
- WEISS ANDREAS: *Oxydative Decarboxylierung von 1,2-Dicarbonensäure* (C. A. GROB*).
- WYSS EDMOND: *Die digitaloiden Inhaltsstoffe von Pentopetia androsaemifolia Decne. Versuche zur Herstellung von 2-Ketokoprostan* (T. REICHSTEIN*).

Physikalisch-Chemisches Institut

- BERNER GUIDO: *Über die quantitative Verwandlung von chemischer in mechanische Energie durch ein homogenes, kontraktiles, pH-empfindliches System* (W. KUHN*).

Institut für Farbenchemie

- BITTER BRUNO: *Nucleophile Substitution aromatischer Heterocyclen in unpolaren Lösungsmitteln* (H. ZOLLINGER*).
- KESSLER RUDOLF: I. *Zur Kenntnis des Dithiozons und seiner Komplexe.* - II. *Beitrag zur Kenntnis der Formazamkomplexe* (R. WIZINGER*).
- KLING HEINZ: *Beiträge zur Kenntnis der Pyrrolo- und Pyridinocyanine* (R. WIZINGER*).
- KRAZER BERNHARD: *Über die Bindung zwischen Zellulose und Reaktivfarbstoffen* (H. ZOLLINGER*).
- PFANNER MAX R.: *Beitrag zur Kenntnis der Pyridinomethine* (R. WIZINGER*).
- REMBOLD HEINZ: *Beitrag zur Kenntnis der Farbstoffe aus Thiodiphenylamin und Methylthiodiphenylamin* (R. WIZINGER*).

- SCHROEDTER FRIEDRICH: *Beitrag zur Kenntnis der Formazan-komplexe* (R. WIZINGER*).
- THÜRKAUF PETER: *Zur Kenntnis des Propargylaldehyds* (R. WIZINGER*).
- WIRZ ROSWITHA: *Untersuchungen über Carotinoide vom Typ des Bixins* (H. ZOLLINGER*).
- ZEN RUFFINEN HENRI: *Complexes de palladium de quelques colorants formazanes et azoïques*. (R. WIZINGER*).

Physiologisch-Chemisches Institut

- BEER HERMANN: *Über die Bildung von Peroxyden aus ungesättigten Fettsäuren durch UV- und Röntgenbestrahlung in vitro und in vivo* (K. BERNHARD*).
- MAIER RENÉ: *Zum Abbau methylverzweigter Verbindungen im Tierkörper: Versuche mit signiertem Dihydrogeraniol und Phytol* (K. BERNHARD*).

Pharmazeutisches Institut

- HOFER PETER: I. *Isolierung von Arenobufagin und einiger weiterer unbekannter Bufogenine aus Ch'an Su*. – II. *Konstitution des Arenobufagins*. – III. *Konstitution des Cinobufagins* (K. MEYER*).

Universität Bern

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie

- AEGLER JOHANNES ULRICH: *Untersuchungen an Mangan-dioxyden und Mangan (II)-Manganiten unter besonderer Berücksichtigung ihrer Charakterisierung durch Stickstoffadsorption bei -195 °C* (W. BUSER* und W. FEITKNECHT*).
- BERSIER PIERRE: *Ein Beitrag zur Elektrochemie in Membransystemen* (F. HÜGLI*, Technikum Winterthur).
- LENGWEILER HANS: *Die Ermittlung der Löslichkeit von Eisen-(III)hydroxyden mit 59Fe* (W. BUSER* und W. FEITKNECHT*).
- MICHAELIS WERNER: *Zur Kenntnis des Mechanismus der Hydrolyse von Fe(III)-Perchloratlösungen* (W. FEITKNECHT*).
- NEUENSCHWANDER ERNST: *Physikalisch-chemische Messungen an tantalhaltigen Alkalichlorid/Alkalifluorid-Schmelzen* (K. HUBER*).
- OSWALD HANS-RUDOLF: *Vergleichende Untersuchung der Hydroxide, Chloride und Hydroxidchloride zweiwertiger Metalle* (W. FEITKNECHT*).
- WYTTENBACH ARMIN: *Über den heterogenen Isotopenaustausch an Ni(OH)₂ und α-FeOOD und die Diffusion von Tritium in diesen Stoffen* (W. BUSER* und W. FEITKNECHT*).

Medizinisch-Chemisches Institut

- HASSAN ALADIN: *A Study of the Kinetics of Substrate Competition for Catalase* (H. AEBI*).
- KNAB RUDOLF: *Vergleichende Biochemie der Leberkatalase* (H. AEBI*).
- OESTREICHER RUDOLF: *Modellversuche zur Peroxydbildung durch ionisierende Strahlen* (H. AEBI*).

Pharmazeutisches Institut

- ACKERMANN WILLY: *Prüfung von Verbandswatte aus reiner Baumwolle und mit Kunstfaserbeimischung* (E. STEINEGGER*).
- CHRISTEN KONRAD: *Beitrag zur Pharmakochemie und Pharmakologie des gemeinen Fettkrautes (Pinguicula vulgaris)* (T. GORDONOFF*).
- EGGENBERGER MATHIAS: *Analytische Untersuchungen über einige Lösungsvermittler und Emulgatoren für Pharmakopözwecke* (H. MÜHLEMANN*).
- FLESCH CARL: *Einfluß «indifferenter» Milieufaktoren auf die spontane metallkatalysierte Oxydation biologisch wichtiger autoxydabler Stoffe* (T. GORDONOFF*).

- VON GRAFFENRIED DANIEL: *Untersuchungen über die Abgabe von Arzneistoffen aus Suppositorien in Abhängigkeit der Arzneistoffkonzentration* (H. MÜHLEMANN*).
- NOYER JEAN-MAURICE: *Die Weltbestimmung von Pockenimpfstoffen in Gewebekulturen* (C. HALLAUER*).
- WEISS EVA-MARIA: *Die Wirkung von k-Strophanthosid und Corticosteroiden auf das Froschhauptpotential* (W. WILBRANDT*).
- URBAN FRIEDRICH: *Untersuchungen über die zeitlich bedingte Änderung der Wirkstoffverteilung in Suppositorien* (H. MÜHLEMANN*).
- WIRZ PAUL: *Untersuchungen über die Eignung künstlicher organischer Farbstoffe zur Färbung von Lebens- und Arzneimitteln* (O. HÖGL* und A. BÜRGIN*).

Université de Fribourg

Laboratoire de chimie minérale et analytique

- GAMBA GIACOMO: *Sur quelques dérivés de la morphanthridone et sur la synthèse d'un bis-indéno-fluorène* (L. CHARDONNENS*).
- HÄGER JOSEF: *Synthesen und Untersuchungen im Gebiete des trans-Fluorenaphens* (L. CHARDONNENS*).
- SIEBER WILLY: *Über Synthesen in der Reihe der Indenofluorene* (L. CHARDONNENS*).

Laboratoire de chimie organique

- BEKK OSCAR: *Versuch zu einem spektrographischen Nachweis des Mills-Nixon-Effektes* (E. GIOVANNINI*).
- FARKAS FERENC: *Versuche zur Darstellung von Cyclophedrin und nor-Cyclophedrin* (E. GIOVANNINI*).

Université de Genève

Laboratoire de chimie minérale, de chimie analytique et de microchimie

- GHALIOUGH YOUSSEF: *Etude analytique de la vitamine B₁₂. Applications aux produits pharmaceutiques* (D. MONNIER*).
- KELLER HANS: *Dosage d'acides aminés iodés par nitration et réduction polarographique et détermination colorimétrique d'iode* (D. MONNIER*).
- MONNIER JEAN: *Dosage par électrophorèse et par spectrophotométrie du cuivre dans le sang* (D. MONNIER*).

Laboratoire de chimie physique

- CASSIMATIS DAMIANOS: *Contribution à l'étude des composés d'addition du tétrachlorure de Titane et du Chlorure d'Aluminium avec les composés carbonyles*.

Laboratoire de biophysique

- SÉCHAUD JANINE: *Développement intracellulaire du coliphage lambda*.

Institut de chimie physiologique

- PAUNIER LUC: *La transformation du glucose en acides gras par la voie oxydative chez la souris in vivo* (P. FAVARGER*).

Laboratoire de pharmacie galénique et de pharmacognosie

- AKDEMIR MÜMTAZ: *Etude analytique de quelques pommades officinales modernes inscrites à la Pharmacopée V et à la Pharmacopée VI* (P. BOYMOND*).

Université de Neuchâtel

Institut de chimie

- BLANC PIERRE-YVES: *Enolacylates de composés carbonyles et leur utilisation dans la synthèse diénique* (A. PERRET*).

Universität Zürich

Anorganisch-Chemisches Institut

MEYER BEAT: *Zur Allotropie des Schwefels. Untersuchungen über abgeschreckte Kondensate aus S₂-Molekularstrahlen* (E. SCHUMACHER*).

Organisch-Chemisches Institut

- ALLNER KURT: *Synthesen auf dem Muscaringebiet* (C. H. Eugster*).
- ARNOLD WINFRIED: *Fortschritte auf dem Gebiet der Indolalkaloide. Lochnerin und Lochneram* (H. SCHMID*).
- BANHOLZER KURT: *Untersuchungen von Reaktionsmechanismen mit Hilfe von radioaktivem Kohlenstoff: I. Baker-Venkataraman-Umlagerung. II. Decarbonylierungs-Reaktionen* (H. SCHMID*).
- BERLAGE FRANCISCA: *Zur Kenntnis der Calebassen- und Strychnosrinden-Alkaloide* (P. KARRER*).
- EISENBEISS JUDITH: *I. Inhaltsstoffe von rotenoidführenden Pflanzen. - II. Die Konstitution des Visaminols* (H. SCHMID*).
- HAEGELE WALTER: *Die Kinetik der thermischen Claisen-Umlagerung von Arylallyl-Äthern* (H. SCHMID*).
- TSCHARNER CHRISTOPH: *Synthese optisch aktiver Carotinoide, sowie Versuche zur Aufklärung der absoluten Konfiguration von Carotinoiden* (C. H. EUGSTER*).
- ZAUGG ERNST: *Synthese und fermentatives Verhalten von aromatischen p, p'-Di-ortho-phosphorsäure-monostern* (H. ROSENMUND*).
- ZWICKY GUIDO ALBERT: *Synthesen in der Tetrahydrofuranreihe* (C. H. EUGSTER*).

Physikalisch-Chemisches Institut

- ENDTINGER FRITZ: *Untersuchungen an Methylazid, Nitrosomethylharnstoff und p-Azotoluol mit ¹⁵N. - Die Dampfdruckdifferenz der Methane ¹²CH₄, ¹³CH₄, ¹²CH₃D und der Sauerstoffe ¹⁶O₂/¹⁸O₂* (K. CLUSIUS*).
- SPERANDIO AUGUST: *Die Mol-, Umwandlungs- und Schmelzwärmen der kondensierten Isotopen Gase ¹⁴N₂, ¹⁵N₂, ²⁰Ne, ²²Ne, ¹²CH₄, ¹³CH₄, CH₃D, CH₂D₂, CHD₃, CD₄. Vergleich der Entropie der Isotopen Gaspaare ¹⁴N₂/¹⁵N₂, ²⁰Ne/²²Ne, ¹²CH₄/¹³CH₄* (K. CLUSIUS*).

Eidgenössische Technische Hochschule

Laboratorium für anorganische Chemie

- DETTWILER ERICH: *Zur quantitativen Bestimmung von Fluor in anorganischen und organischen Verbindungen sowie biologischem Material* (G. SCHWARZENBACH*).
- FISCHER ADOLPHE: *Acidität der Sulfane und Zusammensetzung der wässrigen Alkalipolysulfidlösungen* (G. SCHWARZENBACH*).
- GNEPF HANS: *Phosphate als Komplexbildner für Strontium* (G. SCHWARZENBACH*).

Laboratorium für organische Chemie

- BUZZETTI FRANCO: *I. Überführung von Conessin in 18-Hydroxyprogesteron. - II. Inhaltsstoffe von Euphorbia Pikinensis Rupr.* (O. JEGER*).
- ELSINGER FRITZ: *I. Umwandlungen an D-Homo-18-norsteroiden. - II. Zur Kenntnis der halolytischen Spaltung von Carbonsäureestern mit Lithiumjodid* (O. JEGER*).
- KÄGI HEINZ: *Über den nichtklassischen Verlauf der Acetolyse von Cyclononyl-p-Toluolsulfonat* (V. PRELOG*).
- OBERHÄNSLI PETER: *I. Über kompetitive Oxydationsreaktionen in Zweiphasensystemen. - II. Versuche zur oxydativen Cyclisation von Polyenverbindungen* (V. PRELOG*).
- PESARÓ MARIO: *Synthese des Colchicins* (O. JEGER*).
- SCHENKER FAUSTO: *Mikrobiologische Reduktionen von bicyclischen und tricyclischen Ketonen mit Curvularia falcata* (V. PRELOG*).

SCHULZE JOHANN: *Über die Absorptionsspektren der Benzologen des Stilbens, des Benzalanilins und des Azobenzols* (E. HEILBRONNER*).

- SOMMER PAUL: *Beitrag zur Interpretation von scheinbaren Dissoziationskonstanten* (E. HEILBRONNER*).
- STRAUSS HANSRUEDI: *Verbrennungskalorimetrische Bestimmung der Bildungsenthalpien einiger nichtbenzoider Aromaten* (E. HEILBRONNER*).
- WALTER PAUL: *Mikrobiologische Reduktionen von Methyläthylketon und Dekalon-(1)-Derivaten mit Curvularia falcata* (V. PRELOG*).
- WEHRLI ADOLF: *Beziehungen zwischen der Struktur und gaschromatographischen Daten* (E. HEILBRONNER*).
- WEINBERG KURT: *Beitrag zur Kenntnis der photochemischen Reaktionen gekreuzt konjugierter Dienone* (O. JEGER*).

Laboratorium für physikalische Chemie

- FREI KARL: *Zum Schwingungsspektrum von Cyclobutanon* (Hs. H. GÜNTARD*).
- KELLER RUDOLF: *Zur Kenntnis des Einflusses von Halogenionen auf die Passivität des Nickels* (G. TRÜMPLE*).
- RUMP BJÖRN SIGURD: *Untersuchungen über eine Abart der Oxydkathode* (Hs. H. GÜNTARD*).
- SHAMS EL DIN AHMED MEDHAT: *The Direct Deposition of Chromium on Zinc and a Comparative Study on the Microhardness* (G. TRÜMPLE*).
- TRUEB LUCIEN FELIX: *Zum anodischen Verhalten des Nickels* (G. TRÜMPLE*).
- VENCZEL JOZSEF: *Über den Stofftransport an gasentwickelten Elektroden* (G. TRÜMPLE*).
- WEHRLI ALFRED: *Bau und Anwendung eines X-Band-Mikrowellenspektrographen* (Hs. H. GÜNTARD*).

Technisch-Chemisches Laboratorium

- CALGARI SEBA: *Über Polyamide aus araliphatischen Bausteinen* (H. HOPFF*).
- CAPPAUL MARCEL: *Zur Chemie des Nitroäthylens* (H. HOPFF*).
- HARI ISTVAN: *Über Acylaminoanthrachinone aus 2-Phenylbenzthiazolcarbonsäuren* (H. HOPFF*).
- MÜLLER FRED: *Fluorsubstituierte Azofarbstoffe* (H. HOPFF*).
- SCHLUMBOM PETER: *Beitrag zur Polymerisation des N-Vinylsuccinimids* (H. HOPFF*).
- VON SCHULTHESS ALEX: *Über die Polymerisation von Allylestern* (H. HOPFF*).
- SEIDEL THOMAS: *Über kernfluorierte Acylaminoanthrachinone* (H. HOPFF*).
- SOLARSKY ALEXANDER: *Über symmetrische Tricarbonensäuren des Triphenylbenzols und davon abgeleitete Farbstoffe* (H. HOPFF*).
- WICK ARNOLD KURT: *Beitrag zur Kenntnis des Hexäthylbenzols und seiner Derivate* (H. HOPFF*).
- WYSS ULRICH: *Beitrag zur Kenntnis der Umvinylierung* (H. HOPFF*).
- ZAHNER HANSRUEDI: *Beitrag zur Kenntnis der Polymerisation von Styroloxyd und Styrolsulfid* (H. HOPFF*).
- ZIMMERLI WILLI: *Über organische Phosphor-Stickstoff-Verbindungen* (H. HOPFF*).

Laboratorium für Biochemie

- SULSER HEINZ: *Modellversuche zur Thyroxinsynthese* (C. MARTIUS*).

Pharmazeutisches Institut

- ADEL MOHAMED SHERIF: *The Quantitative Determination of the Barbituric Acids Derivates* (J. BÜCHI*).
- HAAS PIERRE ANDRÉ: *Industriehygienische Untersuchungen über das Trichloräthylbenzol in der metallverarbeitenden Industrie* (E. GRANDJEAN*).

- KRACHER FRITZ: *Synthese einiger Pipecolyl-Alkyl-Carbinole und -Ketone (Isopelletierinreihe)* (J. BÜCHI*).
- KÜLLING EMIL: *Über die Identitäts-, Reinheitsprüfung und Gehaltsbestimmung einiger oberflächenaktiver, quaternärer Ammoniumverbindungen (Desinfektionsmittel)* (J. BÜCHI*).
- MÜHLE HERBERT: *Synthese einiger substituierter Glutarimide* (J. BÜCHI*).
- SCHMID HANS W.: *Identitäts-, Reinheitsprüfung und Gehaltsbestimmung einiger Vitamine* (J. BÜCHI*).
- VETSCH WERNER: *Synthese einiger 1,2-Malonylpyrazolidine, -piperidazine und - Δ^4 -tetrahydro-pyridazine* (J. BÜCHI*).

Agrikulturchemisches Institut

- KELLER PETER: *Kationenaustausch an abgetöteten Pflanzenwurzeln* (H. DEUEL*).

Institut für Tierernährung

- BERKOWITSCH JAKOB: *Der Einfluß von Antibiotikazusätzen des Energie- und Proteinniveaus sowie einiger weiterer Faktoren der Fütterung auf das wachsende Huhn* (E. CRASEMANN*).

Chronique Chronik Cronaca

60^e anniversaire

de M. le professeur A. Perret

M. le professeur ADRIEN PERRET, titulaire de la chaire de chimie organique de l'Université de Neuchâtel fêtera son 60^e anniversaire le 19 mai 1961.

Le professeur PERRET a fait ses études à l'Ecole Polytechnique Fédérale et a obtenu le diplôme d'ingénieur-chimiste en 1923. Après un stage d'un an dans l'industrie, il est retourné à Zurich où il fut l'assistant du professeur BAUR. Promu docteur ès sciences techniques en 1925, il a été appelé, en 1926, à l'Ecole supérieure de Chimie de Mulhouse où il a enseigné la chimie analytique et l'électrochimie jusqu'en 1939.

Après une année passée à Paris et Toulouse, il a été nommé, en 1941, professeur de chimie organique à l'Université de Neuchâtel.

Les travaux scientifiques du professeur PERRET appartiennent à des domaines les plus divers de la chimie minérale et organique. De nombreuses publications concernent les systèmes ternaires métal-carbone-azote: l'action des métaux sur le cyanogène et sur l'acide cyanhydrique, l'action de l'azote et de l'ammoniac sur les carbures métalliques, l'action du carbone sur les nitrures métalliques. D'autres recherches se rapportent aux phénomènes d'oxydation et de réduction de certains composés organiques, en particulier des aldéhydes et des alcools. Le professeur PERRET s'est également occupé de la chimie des complexes.

L'Université de Besançon a décerné, en 1955, le titre de docteur h. c. au professeur PERRET.

Chimia lui présente ses meilleures félicitations et lui souhaite de nombreuses années de féconde activité.

Ehrung. Die Society of Dyers and Colorists, London, hat Dr. JACQUES WEGMANN, Mitarbeiter der Wissenschaftlichen Abteilung des Farbendepartementes der CIBA AG, die «Dyers' Research Medal» für das Jahr 1959/60 verliehen für seine Untersuchungen über den Einfluß der Molekularstruktur auf die Farbänderung von Küpenfarbstoffen während des Seifens.

Universität Genf. Der Staatsrat hat JEAN DESHUSSES, Lehrbeauftragter für Lebensmittelchemie an der Universität Genf, den Titel eines außerordentlichen Professors verliehen. – Professor MARC VUAGNAT wurde zum ordentlichen Professor für Mineralogie ernannt.

Eidgenössische Technische Hochschule. Auf Beginn des Sommersemesters haben sich als Privatdozenten habilitiert: Dr. sc. techn. DUILIO ARIGONI an der Abteilung für Chemie für das Gebiet der speziellen organischen Chemie, und Dr. sc. math. PETER LÄUCHLI an der Abteilung für Mathematik und Physik für das Gebiet der angewandten Mathematik.

Element 103. Nach einer gemeinsamen Mitteilung der University of California und der amerikanischen Atomenergiekommision ist es den Wissenschaftlern A. GHIORSO, T. SIKKELAND, A. LARSH und R. LATIMER gelungen, ein Isotop des Elementes 103 durch die Beschießung von Californium mit Bor-10- oder Bor-11-Nukleinen in einem schweren Ionenlinearbeschleuniger herzustellen. Das neue Element soll nach dem Erfinder des Zyklotrons, ERNEST LAWRENCE, den Namen Lawrencium erhalten.

40 Jahre Verlag Chemie. Am 1. April dieses Jahres konnte der Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, auf sein 40jähriges Bestehen zurückblicken. Die 1921 von damals führenden Chemikerverbänden gegründete Verlag Chemie GmbH siedelte 1926 von Leipzig nach Berlin über und fiel 1944 dem Luftkrieg zum Opfer. 1947 wurde unter dem alten Firmennamen ein neues Unternehmen gegründet mit dem Ziel, wissenschaftliche und technische Zeitschriften weiterzuführen oder neu herauszubringen und einen Buchverlag aufzubauen, der die geistige Tradition des 1921 gegründeten Unternehmens fortsetzte.

Ernst Baum 60jährig. Der Chefredaktor der Zeitschrift *Chemiker Zeitschrift/Chemische Apparatur*, ERNST BAUM, kann am 28. Mai seinen 60. Geburtstag feiern.

† *Prof. Dr. Hermann Stadlinger.* Am 23. April 1961 verschied in Köthen-Anhalts der ehemalige, langjährige Chefredaktor der *Chemiker-Zeitung*, Prof. Dr. HERMANN STADLINGER in seinem 86. Lebensjahr.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 18. Mai: Prof. Dr. E. SCHUMACHER (Chemisches Institut der Universität Zürich), Untersuchungen an eingefrorenen, reaktionsfähigen Substanzen. – 1. Juni: Prof. Dr. H. BROCKMANN (Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen), Die Chemie der Rhodomycine und Pyromycinone. – 8. Juni: Prof. Dr. C. G. SWAIN (Institute of

Technology, Cambridge/Massachusetts, USA), The Detection of Transient Intermediates in Polar Displacement Reactions. – 15. Juni: Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH (Laboratorium für anorganische Chemie der ETH, Zürich), Selektivität im Verhalten der Metallionen.

Berner Chemische Gesellschaft. 12. Mai: Prof. Dr. E. SCHUMACHER (Chemisches Institut der Universität Zürich), Ionen-

fokussierung. Mikroanalytische, radiochemische und präparative Anwendungen (17.50 Uhr im Hörsaal des Instituts für anorganische Chemie). – 9. Juni: Auswärtige Sitzung nach besonderem Programm. – 16. Juni: Prof. Dr. G. C. SWAIN (Institute of Technology, Cambridge/Massachusetts, USA), The Detection of Transient Intermediates in Polar Displacement Reactions.

Chemische Gesellschaft Zürich. 17. Mai: Prof. Dr. K. WIESNER (Organic Chemistry Laboratory, University of New Brunswick, Canada), Die Struktur der Aconitum-Alkaloide. – 24. Mai: Prof. Dr. E. HAVINGA (Organisch-Chemisches Laboratorium der Rijks-Universität, Leiden), Über einige photochemische Reaktionen. – 31. Mai: Prof. Dr. J. BADDILEY (Department of Chemistry, King's College, University of Durham), Some Aspects of the Structure of Bacterial Cell Walls. – 7. Juni: Prof. Dr. G. C. SWAIN (Institute of Technology, Cambridge/Massachusetts, USA), The Detection of Transient Intermediates in Polar Displacement Reactions. – 14. Juni: Dr. K. VOGLER (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), Synthesen in der Polymyxin-Reihe.

Photographisches Kolloquium ETH, Zürich. 18. Mai: Prof. Dr. I. N. STRANSKI (Max-Volmer-Institut für physikalische Chemie der Technischen Universität Berlin), Probleme des Kristallwachstums. – 8. Juni: Dr. E. J. BIRR (Ferrania S.p.A., Ferrania-Savona), Einige Probleme der Stabilisierung photographischer Schichten.

Société chimique de Genève. 26. Mai: Prof. Dr. E. HEILBRONNER (Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich), Über die Absorptionsspektren lose gekoppelter Systeme oder Über Dibenzazepine und verwandte Verbindungen (Ecole de chimie, petit amphithéâtre, à 18.10 h).

Technorama. Bereits um die Jahrhundertwende wurde der geistige Grundstein für die Schaffung eines Schweizerischen Technischen Museums gelegt, doch fand die Initiative damals nicht genügend Widerhall. Vor einigen Jahren nun wurde die Idee neu aufgegriffen und führte zur Gründung des *Vereins für ein Schweizerisches Technisches Museum*, der bereits auf eine sehr rege und erfolgreiche Tätigkeit zurückblicken kann. An der diesjährigen Generalversammlung in Winterthur wies Präsident H. C. EGLOFF auf die im vergangenen Jahr erzielten Fortschritte hin. Diese betreffen sowohl die Zahl der Mitglieder, die nunmehr über 1400 beträgt, als auch die Zahl der Vergabungen und Ankäufe von interessanten Stücken für das geplante Museum, dem endgültig der Name *Technorama* verliehen worden ist. Im Sommer des letzten Jahres bildete das Projektieren des Technoramas eine der beiden Diplomarbeiten an der Architekturabteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule. Die fünfzehn dadurch erhaltenen Arbeiten sind für das Studium des definitiven Projektes sehr wertvoll. Dank dem Verständnis wohlwollender Gönner und Behörden kann demnächst mit dem Bau einer Lagerhalle begonnen werden, womit die Schwierigkeiten, die sich aus der Unterbringung größerer Objekte seit längerer Zeit ergaben, bald behoben sein dürften. Das Land wurde von der Stadt Winterthur im Baurecht zur Verfügung gestellt. Als weiterer Schritt ist die Anstellung eines Mitarbeiters für die Wartung und Dokumentation des umfangreichen Sammelgutes sowie zur Erleichterung und Verbesserung der Geschäftsleitung geplant. Beim Anlegen der Dokumentation von Sammelobjekten wurde leider oft konstatiert, daß die Erstellerfirmen nicht mehr über die dazugehörenden Pläne, Zeichnungen, Photographien und andere Unterlagen verfügten. Der Verein bittet daher alle Firmen des Maschinen- und Apparatebaus der verschiedensten Branchen, aber auch Besitzer von Maschinen und Apparaturen, beim Neuordnen von Archiven anfallendes Material zu melden und mit der Vernichtung zuzuwarten, bis es geprüft worden ist. Auch veraltete Werkfilme sollten vor der Vernichtung bewahrt werden. Durch ausländische Beispiele angeregt, möchte der Verein ferner weiteste Kreise bitten, ihm Erinnerungen an Persönlichkeiten

aller Grade der Technik, der Industrie und der Naturwissenschaften sowie an bedeutungsvolle Ereignisse bekanntzugeben, auch solche, die mehr anekdotischen Charakter haben. Mitteilungen und Anregungen aller Art sowie Anmeldungen neuer Mitglieder sind an den derzeitigen Vereinspräsidenten, H. C. EGLOFF, c/o Gebrüder Sulzer AG, Winterthur (Tel. 052/8 11 22), zu richten.

ScB-Bulletins. Die Bookimpex in Scheveningen gibt monatliche Bulletins heraus, in denen sämtliche Neuerscheinungen wissenschaftlicher und technischer Bücher aus einem bestimmten Fachgebiet in der Regel noch vor ihrem Erscheinen angekündigt werden. Eine kurze Inhaltsangabe und das Inhaltsverzeichnis in englischer oder deutscher Sprache ist den bibliographischen Daten beigelegt. Bis jetzt sind die *ScB-Bulletins* für Chemie und Physik erhältlich zum jährlichen Abonnementspreis von je DM 22.–. Für die nächsten Monate ist die Herausgabe von *ScB-Bulletins* für Biologie und Energie vorgesehen. Interessenten wenden sich an Bookimpex, Gentsestraat 197, Scheveningen (Niederland).

Neubau eines Forschungslaboratoriums der International Business Machines /Extension Suisse (IBM). In Rüschlikon/Zürich wurde mit dem Bau eines IBM-Forschungslaboratoriums begonnen, das im Herbst 1962 bezugsbereit sein soll. Das Laboratorium, das sich jetzt noch in Adliswil befindet, wird von PD Dr. A. P. SPEISER geleitet und betreibt ausschließlich Grundlagenforschung. Gegenwärtig sind Untersuchungen auf den Gebieten des Magnetismus, der Hydraulik und der Halbleiter im Gange.

Gründung einer Dow-Chemical-Gesellschaft in Italien. Die Dow Chemical International Limited S.A. kündigt die Errichtung einer großen Fabrik für Styron (Handelsname für Polystyren) in Leghorn, Italien, an.

Generalversammlung des Schweizerischen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik (SVMT). In der Aula des Kantonalen Technikums in Winterthur findet am 26. Mai mit Beginn um 10.15 Uhr die diesjährige Generalversammlung des SVMT statt mit einem Vortrag von Dr. H. RUF über Materialprobleme der Pipelines. Am Nachmittag wird das Gaswerk Winterthur, speziell die Ölvergasungsanlage, besichtigt.

Symposium über Strahleneffekte und Milieu. Unter dem Patronat des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung wird vom 29. Mai bis 3. Juni 1961 im Montreux-Palace-Hotel in Montreux ein internationales strahlenbiologisches Symposium über Strahleneffekte und Milieu stattfinden. Programm und nähere Auskünfte sind bei Frau Prof. Dr. H. FRITZ-NIGGLI, Strahlenbiologisches Laboratorium, Kantonsspital, Zürich, erhältlich.

Kurse der Organisation Européenne de Coopération Economique (O. E. C. E.) über Kernenergie für Professoren. Es finden zwei solche Kurse statt für je 50 Teilnehmer, nämlich vom 26. Juni bis 7. Juli in Saclay (Frankreich) und vom 10. bis 21. Juli in Harwell (England). Die Teilnehmer haben nur die Kosten für Reise und Unterhalt zu tragen. Weitere Auskunft erteilt die Agence Européenne pour l'Énergie Nucléaire de l'O. E. C. E., 38, boulevard Suchet, Paris 16^e.

4. Internationales Gaschromatographisches Symposium. Dieses Symposium findet vom 13. bis 16. Juni in Hamburg statt und wird organisiert von der Fachgruppe Analytische Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker und der «Gas Chromatography Discussion Group» unter den Auspizien der «Hydrocarbon Research Group» des «Institute of Petroleum». Es ist gleichzeitig die 41. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. Die Vorträge sollen in die Gruppen Theorie, Apparate und Arbeitstechniken, Anwendungen eingeteilt werden. Interessenten, die Vorträge halten bzw. an der Veranstaltung teilnehmen wollen, erhalten auf Anforderung die notwendigen Anmeldeunterlagen bei der Gesellschaft

Deutscher Chemiker, Dr. W. FRITSCHÉ, Frankfurt am Main, Postfach 9075.

Gordon-Research-Konferenzen. Diese Konferenzen bezwecken die Stimulierung der Forschung an Hochschulen, in wissen-

schaftlichen Vereinigungen und in Industrielaboratorien. Der Teilnehmerkreis jeder Konferenz ist auf 100 Personen beschränkt. Näheres ist zu erfahren durch das Department of Chemistry, University of Rhode Island, Kingston, Rhode Island.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Tagung über Abwasserreinigung

Der Verband Schweizerischer Abwasserfachleute hielt am 24. März 1961 in Zürich eine Mitgliederversammlung ab, an welcher nach Erledigung der administrativen Traktanden zwei Vorträge gehalten wurden. Die beiden Referenten aus Bayern behandelten die Frage, auf welche Weise die Abwasserreinigung in außerhalb des Baugebietes gelegenen Siedlungen oder in kleineren Gemeinden zweckmäßig vorgenommen werden könne. Da auch über Reinigungssysteme berichtet wurde, die in der Schweiz bis jetzt noch nicht zur Anwendung kamen, erweckten die Referate großes Interesse.

Dr. Ing. HANS HARTMANN, Fürth, sprach über die Anwendung von Tauchtropfkörpern bei der biologischen Abwasserreinigung. Dabei handelt es sich um ein in neuerer Zeit entwickeltes Verfahren, bei dem sich die die Schmutzstoffe abbauenden Mikroorganismen auf drehenden Scheiben entwickeln und bei welchem der an den Scheiben haftende «biologische Rasen» abwechslungsweise in das zu reinigende Wasser eintaucht und an die Luft gelangt. Diese Anordnung erweist sich als relativ leistungsfähig und dürfte wegen der niedrigen Anschaffungs- und Betriebskosten in manchen Fällen Vorteile bieten.

Regierungsbaudirektor MAX LOHR, Weilheim, referierte über das Thema «Gewässerschutzbestrebungen des Landes Bayern mit besonderer Berücksichtigung der Konstruktion und Wirkungsweise von kleinen Sammelkläranlagen». Interessant waren vor allem die Ausführungen über den Bau und den Betrieb von Oxydationsgräben, einem von PASVEER (Niederlande) entwickelten biologischen Reinigungssystem, das wegen der einfachen Bauweise als günstige und wirtschaftlich tragbare Lösung der Abwasserreinigung in kleineren Gemeinden bezeichnet werden kann. Der Referent berichtete ferner eingehend, wie im Lande Bayern der Gewässerschutz angestrebt und verwirklicht wird, und bot manchem Zuhörer wertvolle Anregung.

F. Zehender

Die Anwendung von Radioisotopen in der Medizin

Im Bemühen um die Verbreitung und Vertiefung des allgemeinen Verständnisses für die Nutzbarmachung der Atomenergie lud die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie die Vertreter der Schweizer Presse zu einer zweiten Informationstagung über Atomenergie ein. Die erste derartige Veranstaltung, die vor Jahresfrist in Würenlingen stattfand (vgl. *Chimia* 13 [1959] 339), war dem Reaktorbau und der Kernreaktion im allgemeinen gewidmet. Die diesjährige Tagung vom 12. April im Inselspital Bern hatte einen Ausschnitt aus dem weiten Anwendungsbereich der Radioisotopen, nämlich ihre Anwendung in der medizinischen Forschung, Diagnostik und Therapie, zum Thema. Durch die Entwicklung der Tracer-Technik einerseits und die Meßelektronik und Registrierungstechnik andererseits haben Chemiker, Physiker und Techniker dem Arzt äußerst präzise und empfindliche Methoden erschlossen. Diese erlauben Einblicke in biochemische Vorgänge – gesunde wie krankhafte –, über die man früher keine oder nur ungenaue Vorstellungen hatte. Einige besonders eindruckliche Beispiele wurden, zum Teil durch Fernübertragung aus den Laboratorien, gezeigt, wie der Jodtest, der es ermöglicht, den Jodstoffwechsel und damit die Funktion der

Schilddrüse bis ins kleinste Detail zu verfolgen. Auch bei den heute so stark im Vordergrund stehenden Kreislauferkrankungen leisten Radioisotopen (^{24}Na , ^{131}J und ^{132}J) wertvolle Dienste. In die Blutbahn oder ins Gewebe eingespritzt, geben sie innert kürzester Zeit genau Auskunft über den peripheren Kreislauf. Durchblutungsstörungen können so frühzeitig erfaßt, genau lokalisiert und quantitativ verfolgt werden. Das ermöglicht unter Umständen einen lebensrettenden operativen Eingriff. Sehr eindrucklich war auch die Demonstration einer automatischen äußerlichen Abtastung eines Organs und die genaue topographische Registrierung eines krankhaften Herdes mittels eines Scintiscanner: Ein Szintillationszähler tastet regelmäßig das zu untersuchende, radioaktiv markierte Organ ab, wobei nach einer bestimmten Anzahl von im Zähler registrierten Impulsen eine Linie oder ein Punkt auf ein Papier gesetzt wird. Es entsteht eine Art Zeitungsklischee, das dem Arzt wertvolle Hinweise gibt. Für solche topographischen Untersuchungen werden z. B. verwendet: ^{131}J bei Schilddrüsenerkrankungen, ^{32}P bei oberflächlichen Geschwülsten (Unterscheidungsmöglichkeit zwischen Gut- und Bösartig), ^{64}Cu für Hirntumoren (benötigt einen Positronscanner), ^{198}Au zur Bestimmung der Durchgängigkeit der Lymphgefäße bei Tumorablagerungen. Große Bedeutung für die therapeutische Behandlung von Krebsen haben die Radioisotopen ^{60}Co und ^{137}Cs als Strahlengquellen erlangt. Sie haben gegenüber den Röntgenstrahlen gewisse Vorteile, vor allem sind sie besser verträglich, und bei einzelnen Geschwülsten sind auch die Heilresultate besser. Zusammen mit dem Betatron können sie die konventionelle Bestrahlung mit Röntgenstrahlen ersetzen.

Mit der Anwendung von Radioisotopen ist das Problem des Strahlenschutzes verknüpft. Anhand von Untersuchungen aus dem Bürgerspital Basel wurde gezeigt, daß die Strahlenbelastung von Ärzten und Pflegepersonal meist weit unter der für beruflich strahlenexponierte Personen anerkannten Norm von 5 rem pro Jahr bleiben. Für den Durchschnitt der Gesamtbevölkerung beträgt die von der internationalen Kommission für Strahlenschutz errechnete, maximal zulässige Strahlendosis nur 0,15 rem pro Jahr, während einem Patienten wiederum weit höhere Dosen zugemutet werden können, ohne daß ein feststellbarer Schaden entsteht. Diesen verschiedenen Zahlen für verschiedene Bevölkerungsgruppen liegen komplizierte populationsgenetische Berechnungen zugrunde. Es sind Richtlinien, die für das einzelne Individuum nur geringe Bedeutung haben. Man darf sich wohl heute bedenkenlos einer diagnostischen Untersuchung oder therapeutischen Behandlung mit Radioisotopen unterziehen. Die physikalische Meßtechnik, das strahlenbiologische Erfahrungsgut und die spezielle Ausbildung derjenigen, die damit arbeiten, geben Gewähr, daß der oberste ärztliche Leitsatz, das *nihil nocere*, auch bei der Anwendung der Radioaktivität seine Gültigkeit behält. Der gebotene Überblick über ein kleines Teilgebiet der friedlichen Anwendung der Atomenergie vermittelte eine verwirrende Fülle von Eindrücken. Die Vielfalt der vorgeführten, zum Teil hochspezialisierten Meßapparaturen, die durch raffinierte Verstärkungsanordnungen immer empfindlicher gemacht werden, boten eine eindruckliche Erklärung für die großen Geldsummen, die die Forschung auf dem Gebiete der Atomenergie beansprucht. Daß sich der Einsatz lohnt, beweisen die bereits erzielten Ergebnisse zum Wohl des kranken Menschen.

Therese Buser

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Februar 1961, verglichen mit Februar des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export				Import				
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Februar 1961	Total Jan.-Febr. 1961	Februar 1960	Total Jan.-Febr. 1960	Februar 1961	Total Jan.-Febr. 1961	Februar 1960	Total Jan.-Febr. 1960
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	2251	4240	2628	5172	8607	18542	8684	15868
Organische chemische Erzeugnisse	29	37645	73811	30821	63890	30789	63359	25029	48098
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	24315	56828	23424	46296	4018	8596	3773	7050
Düngemittel	31	160	173	68	148	3744	5355	3797	6166
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitten, Tinten	32	34336	73729	32428	64243	5920	12511	4547	8720
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	4318	7930	3970	7091	2322	4355	1499	2544
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	3281	6610	3480	6402	1669	3477	1039	1835
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	681	1381	600	1092	1035	1971	670	1270
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegerungen; leicht entzündliche Stoffe	36a	628	749	37	103	169	265	88	141
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37b	20	34	5	13	137	321	125	248
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	11463	21482	12184	20124	4108	8069	3518	5554
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktivismassen und Kautschukwaren	39	8517	17076	8928	16371	16868	33484	15882	28500
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div.c	2616	4880	2175	4168	7314	16085	7937	15568
Total		130231	268923	120748	235113	86700	176390	76588	141562

Die gesamtschweizerische Ausfuhr/Einfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen für den Monat Februar 1961, kumulativ für Januar bis Februar 1961, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	Februar 1961	Total Jan.-Febr. 1961	Februar 1960	Total Jan.-Febr. 1960	Februar 1961	Total Jan.-Febr. 1961	Februar 1960	Total Jan.-Febr. 1960
Maschinen und Apparate	171455	318389	140168	251280	81891	165575	63250	109072
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	38664	75329	34427	60525	33486	64943	26788	46019
Optische, medizinische Instrumente und Apparate	25314	49877	23402	42369	12304	24560	11271	17457
Diverse Fahrzeuge	4212	7345	7092	10289	97129	195235	76747	139389
Diverse Metalle	34914	68187	34003	61050	122919	256525	92931	164723
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	18994	34858	12544	25368	29280	50322	20833	28509
Uhren	90240	165961	85474	144337	2674	5006	1946	3034
Chemische Erzeugnisse	130231	268923	120748	235113	86700	176390	76588	141562
Textilien	89968	168385	89178	158824	96395	186375	83128	144315
Erzeugnisse übriger Industrien	79800	151287	71061	134092	323910	618850	294887	543180
Total	683792	1308541	618097	1123247	886688	1744281	748369	1337260

a Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10. - b Nur Position 3708.01. - c Die Rubrik «Diverse Kapitel» bezieht sich auf Waren der folgenden Kapitel und Positionen: 5 0508.10, 0514. - 7 0706. - 11 1108, 1109. - 12 1201.30, 1207, 1208. - 13 1301, 1302, 1303. - 15 1502.01, 1503.01, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. - 19 1901, 1902. - 21 2107.10. - 22 2208.20. - 23 2305.01. - 25 2501.40, 2502, 2503, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2519, 2529, 2530, 2531. - 27 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40, 2711, 2712, 2713, 2714.10. - 40 4006.10/20/30. - 48 4812.01. - 59 5910.01.

Frankreich

Gemäß Dekret Nr. 61-273 vom 30. März 1961, veröffentlicht im *Journal Officiel* vom 31. März 1961, hat Frankreich mit Wirkung ab 1. April 1961 sämtliche Zollsätze um 5% reduziert. Auf einzelnen Positionen (Automobile, Textilien usw.) beträgt die Kürzung 10%. Berechnungsbasis sind die Zollsätze, die am 1. Januar 1957 gültig waren. Diese Zollsensungen gelten für die EWG-Länder uneingeschränkt, für Drittländer jedoch nur insoweit, als die Zollsätze des Gemeinsamen Außentarifs der EWG nicht unterschritten werden. Diese Maßnahmen sind eine Voraussetzung dessen, wozu Frankreich am 1. Januar 1962 ohnehin verpflichtet ist.

Jugoslawien

In Ljubljana hat die Isolierplattenfabrik «Izolirka» vor kurzem die Produktion von Asbestvinylplatten aufgenommen, die als Bodenbelag Verwendung finden. Die Produktionskapazität soll im Jahre 1962 1,5 Millionen m² erreichen.

Indien

Die Regierung hat den amerikanischen Firmen «International Minerals & Chemical Corporation» und der «California Chemical Co.» sowie der indischen Firma «E. I. D. Parry-Concern» in Madras die Bewilligung zur Errichtung eines Düngemittelwerkes erteilt. Für dessen Bau sind 51 Millionen US-\$ veranschlagt. Die jährliche Produktionskapazität soll vorerst 350 000 t betragen.

Niederlande

Die Papierfabrik «N. V. Papierfabriek De Hoop» in Eerbeek wird im September 1961 mit dem Bau eines eigenen Zellstoffwerkes beginnen.

Ecuador

Gemäß einer Verfügung des «Banco del Ecuador» sind mit Wirkung ab 8. März 1961 Garantiedepots von 25% für Waren der Importliste 1 und von 50% für solche der Importliste 2 zu hinterlegen. Für Waren der Liste 1 werden Devisen zum offiziellen Kurs bereitgestellt, während für Waren der Liste 2 Freimarktdedvisen bezahlt werden müssen.

Dominikanische Republik

Die Dominikanische Republik plant die Herausgabe einer Liste von Waren, deren Einfuhr eingeschränkt werden soll. Auf dieser Liste figurieren u. a. Menthol, Toilettenartikel, Vitamin B₁ und Stärkungsmittel.

Ägypten

Zwischen den staatlichen Unternehmen «Nasr Pharmaceutical Company» und der «Misr Concrete Company» wurde ein Vertrag über den Bau einer pharmazeutischen Fabrik in Ägypten unterzeichnet. Das geplante Unternehmen soll als erstes in Ägypten Medikamente selbst herstellen. Die bisher bestehenden Laboratorien sind in der Hauptsache Abfüll- oder Verpackungsbetriebe für eingeführte Pharmazeutika.

Tunesien

Bis Ende 1961 können eine Reihe von Chemikalien und Stickstoffdüngemitteln zollfrei in Tunesien eingeführt werden. Es handelt sich vor allem um Ammoniumchlorid, Natrium und Calciumnitrat, Calciumcyanid, gewisse Urea-Produkte und Stickstoffdüngemittel.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications	Bücherbesprechungen	Recensioni
------------------------------	---------------------	------------

Physikalische Grundlagen der Chemie-Ingenieur-Technik. Von P. GRASSMANN. Band 1 der «Grundlagen der chemischen Technik, Verfahrenstechnik der chemischen und verwandter Industrien». Herausgegeben von H. MOHLER und O. FUCHS. 944 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau/Frankfurt am Main 1961. Gebunden Fr. 80.-. – On sait l'étonnante prospérité du Génie Chimique et ses remarquables apports dans la chimie industrielle moderne. Cette discipline récente présente des aspects divers et de ce fait intéresse un grand nombre de scientifiques et de techniciens de formations souvent très différentes. – L'ouvrage important du Professeur P. GRASSMANN qui vient de paraître dans l'intéressante collection intitulée «Grundlagen der chemischen Technik» et consacrée aux principes et aussi dans une certaine mesure aux applications du Génie Chimique, est très différent des livres, déjà nombreux, publiés sur ce sujet. En effet, alors que ceux-ci traitent généralement des différentes opérations fondamentales, celui du Professeur GRASSMANN présente les principes fondamentaux physiques et thermodynamiques nécessaires à la compréhension des phénomènes intéressant l'appareillage chimique et constitue ainsi une excellente base pour l'étude du Génie Chimique. Il comble certainement une lacune dans les sources d'information et d'enseignement de cette discipline. – Cet ouvrage bien présenté et d'une typographie parfaite, comme d'ailleurs tous ceux de cette série, contient de nombreux dessins, graphiques, tableaux et photos qui éclairent avec bonheur l'exposé théorique et sa mise en application. – Ce livre comprend en outre une abondante et précieuse documentation. On trouve tout d'abord dans les pages d'introduction une liste des principaux traités et recueils intéressants d'une manière ou d'une autre le Génie Chimique, ensuite au début de chaque chapitre voire de chaque paragraphe une bibliographie est mentionnée se rapportant au sujet traité et enfin dans le texte lui-même, lorsque c'est nécessaire, les références des travaux examinés sont données. Le lecteur pourra ainsi se reporter facilement aux travaux originaux sur les problèmes qui l'intéressent. – Cet ouvrage qui s'adresse plus particulièrement aux physiciens et aux ingénieurs du Génie Chimique, sera également

d'une très grande utilité pour les ingénieurs chimistes et mécaniciens et enfin pour tous ceux qui participent à l'élaboration et au fonctionnement de l'appareillage chimique; il contribuera ainsi à une meilleure compréhension entre les différents membres des équipes qui sont désormais indispensables à l'étude des problèmes du Génie Chimique.

R. Monnier

Röntgenographische Chemie. Möglichkeiten und Ergebnisse von Untersuchungen mit Röntgen- und Elektroneninterferenzen in der Chemie. Lehrbücher und Monographien aus dem Gebiete der exakten Wissenschaften, Chemische Reihe, Band 2. Von E. BRANDBERGER und W. EPPRECHT. Zweite, erweiterte Auflage. 272 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1960. Gebunden Fr. 32.-. – Die zweite Auflage unterscheidet sich hauptsächlich durch Berücksichtigung einiger seit der ersten Auflage von 1945 bekanntgewordenen neuen Methoden und Resultaten. Dieses Buch wendet sich vor allem an den anorganischen Chemiker und Metallographen, während der mehr organisch orientierte Chemiker die enormen Fortschritte auf diesem Gebiet seit 1945 vermisst. Auch im Abschnitt über die Möglichkeiten der Kristallstrukturanalyse werden die seit der ersten Auflage gemachten Fortschritte wenig berücksichtigt. Für den Anorganiker würde vielleicht auch ein Hinweis auf das Grenzgebiet der Röntgenfluoreszenz-Spektalanalyse nichts schaden. Neben zwei kleinen Schönheitsfehlern – R_{hkl} in der Bragg'schen Gleichung $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$ statt des sonst allgemein üblichen d_{hkl} und einer nicht ganz korrekten Unterscheidung zwischen Goniometer- und Retigraphverfahren auf Seite 27 (auch die Weissenberg-Kamera benützt eine Maske zur Ausblendung der einzelnen Schichtlinien) – gibt das Buch einen recht guten Überblick über die Möglichkeiten der Röntgentechnik in der Chemie und vor allem Metallographie.

H. Jaggi

Introduction to Ceramics. Von W. D. KINGERY. XVIII + 781 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1960. Gebunden \$ 15.00. – Der Autor behandelt in diesem Buche die physikalischen, chemischen

und insbesondere strukturellen Grundlagen der keramischen Massen, und zwar losgelöst von den herkömmlichen Untergruppen, wie Glas, Porzellan usw. Unter Berücksichtigung der neuesten Erkenntnisse wird auf die Mikrostrukturen, Phasengleichgewichte, Kristallwachstum, Oberflächen, Sinterung usw. eingegangen. Unter dem Kapitel Eigenschaften der keramischen Massen werden wiederum vom strukturellen Standpunkt aus die thermischen, optischen, elektrischen, dielektrischen und magnetischen Eigenheiten behandelt. Der Autor läßt demgegenüber bewußt alle technologischen Fragen der keramischen Industrie beiseite. Das Buch *Introduction to Ceramics* stellt somit eine wertvolle Einführung in die wichtigsten Grundlagen der Keramik dar und zeigt auch dem Spezialisten Möglichkeiten, keramische Materialien zu untersuchen, und weist ihm Wege, wie dank Grundlagenstudien die Eigenschaften verbessert werden können.

P. Guyer

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- *Kinetics and Mechanism. A Study of Homogeneous Chemical Reactions.* Von A. A. FROST und R. G. PEARSON. 2. Auflage. X + 406 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1961. Gebunden \$ 11.00.
- Metabolic Pathways.* Von D. E. NICHOLSON. Vierfarbige Tabelle. 75 × 100 cm. Verlag L. Light & Company Ltd., Buckinghamshire 1961. 7 s (mit Leinenrücken und Metallecken 10 s).
- Aluminiumoxide Woelm zur Chromatographie.* Ausgewählte Literatur. Woelm-Mitteilungen A1 9. 32 Seiten. Verlag Woelm, Eschwege 1961. Geheftet.
- Standard Methods of Clinical Chemistry, Vol. 3.* Von D. SELIGSON. X + 230 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 6.50.
- The Harvey Lectures 1959/60.* Series 55. XVI + 258 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 8.00.

- An Introduction to Co-ordination Chemistry.* Von D. P. GRADON. International Series of Monographs on Inorganic Chemistry, Vol. 3. VIII + 112 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden 25 s.
- Progress in Medicinal Chemistry, Vol. 1.* Von G. P. ELLIS und G. B. WEST. X + 262 Seiten. Butterworths, London 1961. Gebunden 60 s.
- Arbeits Erinnerungen.* Von H. STAUDINGER. XII + 335 Seiten. Verlag Hüthig, Heidelberg 1961. Gebunden DM 28.-.
- X-Ray Analysis of Organic Structures.* Von S. C. NYBURG. XIV + 434 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 13.00.
- Gas Chromatography.* Second International Symposium held under the Auspices of the Analysis Instrumentation Division of the Instrument Society of America, June 1959. Herausgegeben von H. J. NOEBELE, R. F. WALL und N. BRENNER. XVI + 463 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 16.00.
- Werkstoffe aus Menschenhand.* Kunststoffe, Synthesekautschuk, Chemiefasern. Von H. J. SAECHTLING. Technik- und Wirtschaftsgeschichte 1910 bis 1960. 70 Seiten. Verlag Hanser, München 1961. Broschiert DM 6.80.
- Experiments for Instrumental Methods. A Laboratory Manual.* Von C. N. REILLEY und D. T. SAWYER. VIII + 412 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1961. Broschiert 46 s.
- Nuclear Science Series.* Herausgegeben von der National Academy of Sciences. National Research Council, Washington 1961.
 - Nr. 3020: *The Radiochemistry of the Rare Earth, Scandium, Yttrium and Actinium.* Von P. C. STEVENSON und W. E. NERVIK. X + 282 Seiten. Broschiert \$ 3.00.
 - Nr. 3021: *The Radiochemistry of Technetium.* Von E. ANDERS. VI + 50 Seiten. Broschiert \$ 0.50.
 - Nr. 3023: *The Radiochemistry of Tin.* Von W. E. NERVIK. X + 68 Seiten. Broschiert \$ 0.75.
 - Nr. 3025: *The Radiochemistry of Rare Gases.* Von F. F. MOMYER jr. VI + 55 Seiten. Broschiert \$ 0.75.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

Ⓡ *Artisil/Ⓡ Foronrot FL* ultradispers.* Artisil/Foronrot FL* ultradispers ist ein etwas blaustichiges Dispersionsrot der SANDOZ AG, Basel, zum Färben und Bedrucken von Acetat-, Triacetat- und Polyesterfasern. Seine Lichtechtheit ist hervorragend, die Naßechtheiten gut und die Sublimier- und Rauchgasechtheiten perfekt. Das neue Produkt eignet sich auch für HT-Färbung und Buntätze. Es ergänzt die bestehenden Sortimente von Dispersionsfarbstoffen in wertvoller Weise. Musterkarten 1298, 1313.

Ⓡ *Artisilscharlach/Ⓡ Foronscharlach BWFL* ultradispers.* Artisilscharlach/Foronscharlach BWFL* ultradispers ist ein neues, blumiges, leicht blaustichiges Dispersionsscharlach der SANDOZ AG, Basel, zum Färben von Acetat-, Triacetat- und Polyesterfasern in brillanten, reinen Tönen von sehr guter Lichtechtheit auf allen drei Fasern; das Verschießen erfolgt im Ton. Die übrigen Echtheiten stehen ebenfalls auf hohem Niveau. Der neue Farbstoff eignet sich dank den hervorragenden Sublimier- und Plissierechtheiten ganz besonders zum Färben von Triacetat- und Polyesterfasern. Auf Acetat- und Triacetatfasern verdienen die hervorragenden Wasch- und Rauchgasechtheiten spezielle Erwähnung. Der Farbstoff, der sich neben konventionellen Färbemethoden auch für HT-Färbung und für den Druck eignet, ist auf Acetat und Triacetat ätzbar und reserviert Baumwolle und Wolle, letztere unter der Voraussetzung einer Arostitreinigung. Ein Einsatz von 2 bis 3% des sehr rein färbenden Produktes ergibt bereits ein feuriges Scharlach. Musterkarten 1298, 1313.

Ⓡ *Artisil/Ⓡ Forongelbbraun 2RFL* ultradispers.* Artisil/Forongelbbraun 2RFL* ultradispers ist ein neuer Dispersionsfarbstoff der SANDOZ AG, Basel, zum Färben hervorragend lichtechter Kombinationstöne (insbesondere Grau, Beige und Braun) auf Acetat, Triacetat, Dacron** und, in Pastellfarben, auch auf Orlon**. Dank seiner guten Kombinierbarkeit und seinem guten Aufbauvermögen

Ⓡ Der SANDOZ AG in zahlreichen Ländern geschützte Marke.

* In zahlreichen Industrieländern patentrechtlich geschützt.

** Den Herstellern geschützte Marke.

stellt das neue Produkt die gegebene Gelb/Orange-Komponente für helle und dunkle Modetöne dar. Hervorzuheben sind in diesem Zusammenhang die sehr guten Naßechtheiten, die ausgezeichnete Thermofixier- und Plissier- sowie die perfekte Rauchgasechtheit. Der Farbstoff, der sich auch für den Druck eignet, kann je nach Faser auch nach den Thermofixier-, Pad-Roll- und Pad-Steam-HT-Verfahren gefärbt werden. Musterkarten 1298, 1313.

Ⓡ *Artisil/Ⓡ Foronrubin GFL ultradispers.* Artisil/Foronrubin GFL ultradispers ist ein neues, reines Dispersionsrubin der SANDOZ AG, Basel, zum Färben von Acetat- und Polyesterfasern sowie, in Pastelltönen, auch von Orlon**. Der neue Farbstoff, der sich für HT-Färbung und auch für den Druck eignet, zeichnet sich durch hervorragende Lichtechtheit und sehr gute Thermofixier-, Plissier- und Rauchgasechtheiten aus. Er gestattet Buntätze und reserviert Wolle unter der Voraussetzung einer Arostitreinigung. Seine hohe Sättigungsgrenze (vier- bis fünffache Richttyptiefe) läßt gegebenenfalls lebhafte Granat- bis Bordeauxtöne zu. Der neue Farbstoff wird auch für lichtechte Kombinationsfärbungen mit geeigneten Gelb- und Blauarken empfohlen. Musterkarten 1298, 1313.

Ⓡ *Drimarengelb Z-5 GL*.* Drimarengelb Z-5 GL* ist ein neuer, sehr reiner und brillanter Reaktivfarbstoff der SANDOZ AG, Basel, der sich in hervorragender Weise zum Bedrucken und kontinuierlichen Färben von Baumwolle und Zellwolle eignet (Thermofixier-, Einbaddämpf-, Pad-Roll- und Kalt-Aufdockverfahren.) Die ausgezeichnete Löslichkeit des neuen Produktes erlaubt die Herstellung konzentrierter Klotzlösungen von guter Haltbarkeit. Eine spezielle Applikation stellen Ätzböden dar, da der Farbstoff auch in Kombination mit Drimarentürkis Z-G* weiß ätzbar ist. Drimarengelb Z-5 GL* verfügt über sämtliche für das Sortiment charakteristischen Echtheiten, insbesondere sehr gute Lichtechtheit, auch unter Knitterfestappreturen, und beste Waschechtheit.

Artilenumbra TGL Teig. Die neue, von der SANDOZ AG, Basel, herausgebrachte Artilenumbra TGL Teig ist ein sehr farbstarker Umbrat Teig, der gleich den übrigen anorganischen Artilenteigen auf großes Interesse stoßen wird. – Mit allen anorganischen und organischen Artilenfarbstoffen beliebig mischbar, verträgt sich Artilenumbra TGL Teig sehr gut in allen wässrigen Medien (Anstrich-

dispersionen und -emulsionen, Leim-, Kalkfarben usw.) und ergibt Anstriche von bester Licht-, Wetter-, Wasser-, Wasch-, Reib-, Zement- und Kalkechtheit. Das Produkt kann ohne Beeinträchtigung des Dispersionsgrades unbeschränkt zwischen 0 und 40°C gelagert werden. Musterkarte 1377.

Artilenoxydgrün TL Teig. Mit Artilenoxydgrün TL Teig gibt die SANDOZ AG, Basel, den in letzter Zeit herausgekommenen anorganischen Pigmentteigen für wäßrige Anstrichfarben ein weiteres wertvolles Element bei; die Baomalerei hat nun die Möglichkeit, alle Farbtöne in hervorragender Licht- und Wetterechtheit mit Artilenfarbstoffen herzustellen. – Das neue Artilenoxydgrün TL Teig, das mit sämtlichen, auch den organischen Artilenfarbstoffen beliebig mischbar ist, verträgt sich sehr gut in allen wäßrigen Medien (Anstrichdispersionen und -emulsionen, Leim-, Kalkfarben usw.) und ergibt Anstriche von bester Licht-, Wetter-, Wasser-, Wasch-, Reib-, Zement- und Kalkechtheit. Das Produkt kann ohne Beeinträchtigung des Dispersionsgrades unbeschränkt zwischen 0 und 40°C gelagert werden.

Savinylrot 4 BLS*. Mit Savinylrot 4 BLS* bringt die SANDOZ AG, Basel, ein neues Metallkomplexrot für Lackfärbung auf den Markt, das gegenüber der ähnlichen 3BLS-Marke etwas reiner und brillanter sowie etwas lichter und hitzebeständiger ist. Als Anwendungsgebiete kommen Nitro- und Vinylfoliendrucklacke sowie transparente, ofentrocknende Spritz-, Tauch- und Gießlacke in Frage, wo sich überall die auch in hellen Tönen ausgesprochen gute Lichtechtheit vorteilhaft auswirken wird.

Ultradisperse Artisilfarbstoffe. Durch Überführung in die ultradisperse Form hat die SANDOZ AG, Basel, ihr gesamtes, seit Jahrzehnten bewährtes Artisil-Sortiment für Acetat und Triacetat vollständig durchmodernisiert. Die Musterkarte 1313/59 illustriert eine vollständige Gamme von 33 Farbstoffen in gewohnt ausführlicher, übersichtlicher und zuverlässiger Weise, einschließlich Ziehkurven für offene und HT-Färbung sowie Ausfärbung auf Mehrfasergewebe (Reserven). Von besonderem Interesse ist die Bildung einer Untergruppe von Artisil-FL-Farbstoffen, die Färbungen von überdurchschnittlicher Licht- und Rauchgasechtheit liefern.

Ultradisperse Artisilfarbstoffe für Polyamidfasern. Eine spezielle Anwendung von Dispersionsfarbstoffen, die ursprünglich für Acetat- und Triacetatfasern geschaffen wurden, ist bekanntlich das Färben von synthetischen Polyamidfasern. Dabei muß allerdings ein teilweise verändertes Verhalten mit in Betracht gezogen werden. Die SANDOZ AG, Basel, hat deshalb in einer besonderen Musterkarte (1363/61) eine Auswahl ihrer ultradispersen Artisil- und Foronfarbstoffe zusammengefaßt und ihre Eignung auf Nylongewebe illustriert. Auf diese Weise bekommt der Färber eine zuverlässige Unterlage in die Hand, die ihn der Ungewißheit über die Brauchbarkeit eines Dispersionsfarbstoffs auf Nylon enthebt. In diesem Zusammenhang sehr wohl am Platz ist natürlich das am Schluß ebenfalls illustrierte Nylonstrumpfbraun 2R ultradispers.

Foronmarineblau 2GL* ultradispers. Foronmarineblau 2GL* ultradispers ist ein neuer Dispersionsfarbstoff zum Färben von Polyesterfasern. Seine Hauptvorteile sind neben den guten Allgemeinechtheiten die große Farbkraft bzw. die Eignung für satte, dunkle Töne sowie die gute Ätzbarkeit. Besonders hervorzuheben sind die sehr guten Sublimier- und Plissierechtheiten. Seine gute Kombinierbarkeit macht den Farbstoff zur idealen Blaukomponente für alle möglichen gedeckten Modenuancen sowie Schwarz. Musterkarte 1298.

Foronmarineblau BRL* ultradispers. Foronmarineblau BRL* ultradispers ist ein neuer Dispersionsfarbstoff zum Färben von Polyesterfasern. Der neue Farbstoff färbt ein rotstichiges Marineblau, welches relativ gut ätzbar ist. Unter den Echtheiten sind neben der ausgezeichneten Lichtechtheit vor allem die Naß-, Plissier- und Sublimierechtheiten, insbesondere die perfekte Waschechtheit 95°C, hervorzuheben. Auch die Rauchgas- und Hypochloritbleichechtheit sind tadellos, so daß die Neuheit in allen Fällen von Interesse sein wird, wo auf Polyesterfaser von einem Marineblau die entsprechenden Spitzenwerte verlangt werden. Musterkarte 1298.

Drimarenbordeaux Z-BL*. Mit Drimarenbordeaux Z-BL* bereichert die SANDOZ AG, Basel, ihr Reaktivfarbstoffsortiment um einen weiteren Vertreter zum Bedrucken und kontinuierlichen Färben von Cellulosefasern. – Das neue Produkt, dessen Aufbauvermögen, insbesondere auf mercerierter Baumwolle, sehr ausgeprägt ist, wird sowohl als Selbstfärber wie als Grundlage für zahlreiche Bordeaux-, Rubin- und Braun-Nuancen geschätzt werden. Während die gute Löslichkeit die Herstellung haltbarer Druckpasten und kon-

zentrierter Klotzflotten erlaubt, bedingt die geringe Substantivität eine sehr gute Auswaschbarkeit des nichtfixierten Anteils. Die Echtheiten stehen auf dem hervorragenden Niveau der Drimarenfarbstoffe; zur ausgezeichneten Waschechtheit tritt eine besonders gute Lichtechtheit, die, gleich wie die Nuance, von Knitterfestappreturen kaum beeinträchtigt wird. Musterkarten 1396, 1400.

Drimarenmarineblau Z-2RL*. Mit Drimarenmarineblau Z-2RL* ergänzt die SANDOZ AG, Basel, ihr Reaktivfarbstoffsortiment um ein weiteres, diesmal rotstichiges Marineblau, das in niedriger Konzentration auch als Blau wertvolle Dienste leisten kann. Der speziell für den Druck ausgearbeitete Farbstoff von tadelloser Pastenbeständigkeit eignet sich auch sehr gut für kontinuierliche Färbverfahren, wo die ausgezeichnete Löslichkeit die Herstellung konzentrierter und haltbarer Klotzlösungen erlaubt. Dank geringer Substantivität ist der nichtfixierte Anteil sehr leicht und vollständig auswaschbar, weshalb die Drucke und Färbungen praktisch perfekte Waschechtheit aufweisen (auch alkalische Mehrfachkochwäsche). Drimarenmarineblau Z-2RL* ist auch hervorragend lichtecht, selbst unter Knitterfestausrüstung. Musterkarten 1396, 1400.

Graphtol PV, Pigmente für Polyvinylchlorid. In ihrer neuen Musterkarte 1337/61 illustriert die SANDOZ AG, Basel, eine Reihe von ausgewählten Spezialpigmenten, die sich zum Einfärben in der Masse und zum Bedrucken von Kunststoffen, insbesondere von Polyvinylchlorid (PVC), eignen. Es werden Färbungen von PVC-Folien mit und ohne Titanweiß, von Kunstleder und Drucke auf mit PVC beschichtetem Gewebe gezeigt. – Die Karte vermittelt das Bild eines ausgeglichenen Sortimentes von PVC-Farbstoffen, die sich durch große Ergiebigkeit auszeichnen und dank ihrer Feinheit und weichen Textur leicht in den Kunststoff einarbeiten lassen. Die Graphtol-PV-Pigmente neigen unter dem Einfluß von Weichmachern nicht zum Wandern oder Ausbluten und besitzen somit gute Migrationsechtheiten. Sie sind hitzebeständig und ergehen, abgesehen von wenigen Ausnahmen, Färbungen von guter bis hervorragender Lichtechtheit.

Savinyle, Farbstoffe für Transparentlacke. Das Sortiment der neuentwickelten Spezialprodukte zum Einfärben sämtlicher luft- und ofentrocknender Transparentlacke wird von der SANDOZ AG, Basel, in der soeben erschienenen Musterkarte 1386/61 illustriert. Die Savinylfarbstoffe sind in alipathischen Lösungsmitteln gut löslich und erlauben die Herstellung gefärbter, hochtransparenter Lackfilme. Sie sind verschnitt- und dispergiertmittelfrei, so daß Unregelmäßigkeiten im Lackfilm und an dessen Oberfläche (Glanzverminderung) ausgeschlossen sind. Auf Grund ihrer sehr guten Hitzebeständigkeit werden die Savinyle insbesondere für Einbrennlacke empfohlen. Alle Produkte sind untereinander mischbar, was die Möglichkeit von Mischnuancen, wie Bronze-, Kupfer-, Silber-, Goldtöne usw., ergibt. – Die Savinyle werden in zwei Farbtiefen, in einem Alkydharz-, Harnstoffharzeinbrennlack sowie in einem durch Zusatz von Aluminiumpaste (*non-leafing*) metallisiertem Lack gezeigt. Die Überlackierbarkeit wird durch eine partielle Überspritzung ebenfalls illustriert. Die Savinylfarbstoffe eignen sich nicht zum direkten Färben von Nahrungs- und Genußmitteln, werden jedoch laufend für Lacke verwendet, die mit Lebensmitteln in Berührung kommen, ohne daß sich bis heute irgendwelche nachteiligen Erscheinungen gezeigt hätten.

Silvatol SO ist ein sehr wirksames, geruchloses Naßdetachier- und Spezialreinigungsmittel der CIBA zum Entfernen von Verunreinigungen, insbesondere von Öl- und Fettschmutzungen. Es besitzt beim Detachieren eine rasche und gründliche Wirkung, zeigt praktisch keine Hofbildung, greift die Fasern nicht an und ist hartwasserbeständig. – Silvatol SO hat sich in der Praxis als Spezialreinigungsmittel für Strümpfe, Socken und Wirkwaren, insbesondere aus synthetischen Faserstoffen bewährt und ist auch zum örtlichen Reinigen von Strickwaren, Geweben, Teppichen und Spitzen geeignet. – Silvatol SO zeichnet sich vor allem durch seine Geruchlosigkeit aus.

Sapamin PA, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein kationaktiver Weichmacher für synthetische Faserstoffe mit spezieller Wirksamkeit auf Polyacrylnitril-, Modacryl-, Polyamid- und Acetatfaserstoffen. Sapamin PA läßt sich in allen Verarbeitungsstadien anwenden und verleiht den damit behandelten Materialien einen geschmeidigen, vollen Griff, womit die Weiterverarbeitung zu Garnen, Geweben und Gewirken sowie die Nähbarkeit von Geweben auf hochtourigen Nähmaschinen stark erleichtert wird. Sapamin PA beeinflusst die Lichtechtheit der Färbungen nicht merklich und gibt weiße Ware nicht an.

Das Problem der fremden Beimischungen in Lebensmitteln*

Von OTTO HÖGL

Eidgenössisches Gesundheitsamt, Bern

I

Vielfach herrscht die Meinung, daß unsere Nahrung seit Jahrhunderten immer die gleiche geblieben und nahezu optimal gewesen sei. Erst die neueste Zeit und die heute hochentwickelte Technik hätten neue und größere Gefahren als je gebracht. Schlagworte wie «Gift in der Nahrung» (LENZNER, 1956), «die toxische Gesamtsituation» (EICHHOLTZ, 1956) usw. sind in aller Munde. Die «gütige» Natur biete uns alles in vollwertiger Form, erst der Mensch zerstöre mutwillig die sozusagen gottgewollte Einheit. Das Problem der Ernährung ist ein zentrales Problem menschlicher Existenz, ein ständiger Kampf mit der Natur um eine bessere Lebensgrundlage, wobei zeitweise wesentliche Fortschritte erzielt und, umgekehrt, schwere Rückschläge, manchmal mit katastrophalen Folgen, erlitten werden. Es ist eine ständige Bewegung auf und ab. Wir wollen versuchen, uns Rechenschaft darüber zu geben, ob wir uns zurzeit auf einem Wellenkamm oder in einem Wellental befinden.

Der Kampf gegen das «Gift in der Nahrung» und gegen Hunger und Tod ist jahrtausendealt und war sicher in früheren Zeiten viel bewegter und für den Menschen gefährlicher als heute. Das absichtlich verabreichte Gift ist wohl hochgestellten Persönlichkeiten früherer Zeiten im Orient und Okzident ebenso häufig verhängnisvoll geworden wie der Dolch oder in neuerer Zeit die Kugel oder die Sprengstoffbombe. Die absichtliche Vergiftung ist sicher seltener, irgendwie weniger zeitgemäß geworden. Das unbeabsichtigt in die Nahrung gelangende Gift hat in früheren Jahrhunderten sicher viele Hunderttausende von Menschen dahingerafft oder zu lebenslanger Qual und Invalidität verurteilt. Ich möchte da nur an die Geißel des Mittelalters, den Ergotismus, veranlaßt durch das Mutterkorn des Roggens, erinnern. In Deutschland war es erst FRIEDRICH DER GROSSE, welcher auf den Rat ärztlicher Gremien mit eiserner Hand den Kartoffelanbau in Preußen verordnete und damit die letzten Reste der sogenannten «Kribbelkrankheit» tilgte (GUGGISBERG, 1951). Der Ergotismus war die Krankheit der armen Bauern, die eben jede Nahrungsquelle nutzbar machen mußten, wenn einmal ein Fehljahr eintrat. Es war die *ungenügende Reinigung*, ver-

bunden mit einer wohl auch sonst mageren und einseitigen Nahrung, die zu den katastrophalen gesundheitlichen Schäden jener Zeit führte.

Das *gut gereinigte* und damit teure, von giftigen und rauen, wenig nützlichen Bestandteilen befreite Lebensmittel und dessen Sinnbild, das Weißmehl und das «weiße» Brot, waren die anzustrebenden Ideale in der Ernährung: «Le pain bis et le pain des peuples des hérités.» Die Reinigung, die Verfeinerung («Raffination») der Nahrung waren jahrhundertlang korrekterweise die Ziele der Lebensmitteltechnik. Diese alte Wahrheit, vielleicht die «Wahrheit von gestern», ist sicher aus der Volksmeinung auch heute noch nicht geschwunden.

Im 19. Jahrhundert wenden sich die Dinge. Im großen und ganzen überwinden die westlichen Völker das Problem des Hungers. Der Bauer verliert den Makel des «armen Mannes». Die Armut verschiebt sich in die Elendsquartiere der Großstädte und Industriegebiete. Die junge Technik und Chemie bemächtigen sich auch des Gebietes der Lebensmittel und versuchen, unbelastet von irgendwelchen physiologischen Kenntnissen, für die Massen der Industrieproletarier billigste Ersatzlebensmittel zu beschaffen. *Eine erste Welle von Lebensmittelzusätzen* ergießt sich über die menschliche Nahrung. Neben dem Butter-Ersatz (der Margarine), dem Kaffee-Ersatz, dem Bouillon-Ersatz (den Eiweißhydrolysaten), Lebensmittelkategorien, die ihren Platz unter den Nahrungsmitteln auch heute noch behaupten, erscheinen ganz bedenkliche Nachahmungen. In England braut man noch 1900 «Bier» aus mit Schwefelsäure hydrolysiertes Stärke, was eine weitverbreitete Nahrungsmittelvergiftung zur Folge hat: 6000 Erkrankte, 70 Tote, infolge Gehaltes des Bieres an Arsen, welches aus der schlecht gereinigten Schwefelsäure stammt.

Zur Vortäuschung eines Eigehaltes in Gebäck werden wahllos künstliche Farbstoffe durchprobiert, wobei man auf die Nitrofarbstoffe, wie Pikrinsäure, Viktoriaorange usw., greift. Tödliche Vergiftungen mit solchem Gebäck, mit ähnlich gefärbten Likören, schwere Gesundheitsschäden durch Genuß von gefärbten Teigwaren, in anderen Fällen Hautausschläge infolge Zusatz von Safranin und dergleichen sind die Folge. Während auf dem Bauernlande noch das traditionelle, größtenteils hochwertige Lebensmittel verbleibt und der Emmen-

* Nach einem Vortrag, gehalten vor der Basler Chemischen Gesellschaft am 4. Mai 1961.

taler Bauer, der seine Käse nach Petersburg und New York rollen sieht, wohl kaum mehr als «armer Mann» bezeichnet werden kann, entwickeln sich die Verhältnisse in den beängstigend wachsenden Großstädten außerordentlich ungünstig. Wir können uns kaum vorstellen, wie bedenklich die Verhältnisse in den sechziger bis achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts waren. Die Geschichte hierüber ist noch nicht geschrieben. In den siebziger Jahren erfolgt die entsprechende Reaktion. In fast allen Ländern der zivilisierten Welt entstehen Gesetze zur Regelung des Lebensmittelverkehrs. In der Schweiz sind es zunächst die Kantone, bis nach mehr als zwanzigjährigen Bemühungen ein einheitliches eidgenössisches Lebensmittelgesetz entsteht, dessen Durchführung aber weiterhin den Kantonen überlassen bleibt. Das Lebensmittelgesetz von 1905 war groß in der Konzeption, und man darf wohl sagen, daß es sich in den abgelaufenen mehr als fünfzig Jahren bewährt hat (HöGL, 1955). Obwohl die Grundsätze in den meisten Ländern ähnlich waren, zeigten sich in den Details doch recht beträchtliche Unterschiede von Land zu Land. Eines kann aber festgehalten werden: Die heute geltenden Bestimmungen, die in der Regel ein Alter von vierzig bis siebzig Jahren aufweisen, haben die Qualität der Lebensmittel entscheidend beeinflusst und wesentlich verbessert und schwere Gesundheitsschäden der Bevölkerung verhindert.

Ich habe versucht Ihnen einen Überblick über die Entwicklung unserer Ernährung anhand einiger weniger Stichproben zu geben, um Ihnen zum Bewußtsein zu bringen, daß vieles ständig in Fluß ist. Es sei betont, daß auch von Land zu Land beträchtliche Unterschiede bestehen, bedingt durch die gesetzlichen Formulierungen, die ihrerseits wieder mit der Natur des Landes, der geschichtlichen Entwicklung und den Bräuchen und Traditionen in den einzelnen Ländern zusammenhängen. Es ist darum vielfach unrichtig, Feststellungen in dem einen Lande unbesehen auf ein anderes, z. B. auf die Schweiz, zu übertragen. Wir müssen *unsere eigenen* und *unsere zeitbedingten Probleme erkennen und sie zu lösen versuchen*.

II

Die neue Zeit bringt neue Lebensmittel. Noch existiert der farbenfrohe Berner Markt auf dem Bundesplatz, an welchem die Bauern der nahen und fruchtbaren Umgebung der Bundesstadt ihre Ware direkt an die Hausfrauen abgeben. In Basel hat sich der Markt vor dem Rathaus, dem Vordringen der Motorisierung zum Trotz, ungefähr im früheren Umfang halten können. Im Verhältnis zur wachsenden Stadt ist er natürlich dennoch kleiner geworden. Der Markt auf der Bahnhofstraße in Zürich, der in meiner Jugend noch eine ganz beträchtliche Ausdehnung hatte, hat dem Verkehr, von dem die Straße überquillt, weichen müssen. Nur noch am Bürkli-Platz bleibt eine schwache Reminiszenz, vorwiegend in Form eines Blumenmarktes.

Anstelle des weichenden Marktes, der direkten Verbindung von Produzent zu Konsument, tritt heute das moderne Lebensmittelgeschäft, der elegante «Supermarket» amerikanischer Art, der Selbstbedienungsladen der Konsumvereine und privaten Großfirmen. Sauber und ansprechend verpackte Produkte guter Mittelqualität, die irgendwo in der Welt ohne Berührung einer menschlichen Hand verpackt wurden, werden vom Käufer selber ausgesucht und heimgetragen. Machen wir den Vergleich mit den früheren Einzelbrunnen, die vor fünfzig bis hundert Jahren der zentralen Wasserversorgung Platz machen mußten, so verschiebt sich in ähnlicher Art heute die Abgabe vieler Lebensmittel vom Einzelverkäufer auf den *Großverteiler*. Wer ist sich der Änderungen bewußt, die sich mit der Nahrung aus solchen Gründen vollziehen? Ich glaube, daß selbst der Fachmann nicht immer in der Lage ist, sich über diese Entwicklung Rechenschaft zu geben, geschweige denn vorauszusehen, was in den nächsten zehn bis fünfzehn Jahren geschehen wird. Als ich vor etwa zehn Jahren die Vereinigten Staaten von Amerika im Hinblick auf solche Verhältnisse zu besuchen Gelegenheit hatte, war dies eine Art Blick in die Zukunft auch für unser Land. Immerhin haben sich allerhand unerwartete Entwicklungen und Folgen ergeben, die eher im positiven Sinne erfolgt sind. Das Sammeln der Lebensmittel über größte landwirtschaftliche Produktionsgebiete, deren Egalisierung, Reinigung, Verpackung am Fließband der automatisierten Maschine, immer mehr, immer schneller, hat das Lebensmittel nicht verteuert. Das Wachstum ins Gigantische, in Tonnen, Eisenbahnwagen und Schiffsladungen, hat aber die Gefahr der gesundheitlichen Schädigungen bei Fehlern gewaltig gesteigert.

Wenn eine Quelle, die den Brunnen eines einzelnen Hauses speist, infiziert wird und in der betreffenden Familie drei Personen an starker Magenverstimmung erkranken, so liest man davon nicht einmal in der Lokalzeitung. Geschieht dasselbe mit einer zentralen Wasserversorgung, wobei die Störung 10000 Menschen erfaßt, so gibt dies eine große Erregung der Gemüter, Diskussionen in Parlamenten und scharfe Zugriffe der Behörden. Bei Wasserversorgungen ist heute darum die Kontrolle fast in jedem größeren Gemeinwesen peinlich ausgebaut. Schäden kommen in unserem Lande kaum mehr vor.

Bei der Großverteilung der Lebensmittel stellen sich ganz ähnliche Probleme. Man denke nur an den kürzlich erfolgten Zwischenfall mit einer holländischen Margarine: Eine Erkrankung relativ leichter Art mit starkem Juckreiz und Fieber, die fünf Personen erfaßt hätte, wäre kaum beachtet worden. Wenn es aber 100000 Personen sind, so gibt es beinahe eine Regierungskrise! Abgesehen von solchen recht seltenen Begebenheiten, die im genannten Fall wahrscheinlich nicht auf Krankheitserreger zurückzufahren waren, kann festgestellt werden, daß hygienisch-bakteriologisch gesehen die Verhältnisse bei der Großverteilung wirklich erstaunlich gut sind. Eine Übertragung pathogener Bakterien oder Viren gehört zu

den größten Seltenheiten. Durch peinliche Sorgfalt bei allen Vorkehrungen, Beschaffung bester Grundstoffe, weitestgehende maschinelle Reinigung der Lebensmittel und einwandfreie Aufbewahrung wird dieser hohe Stand der Sicherheit erreicht.

Die Reinigung und Raffination hat aber auch ihre Grenzen und Nachteile. Je reiner das Lebensmittel, um so leichter dessen Handhabung im großen, um so besser dessen Haltbarkeit. Der Käufer verlangt jedoch instinktiv vielseitigere, natürlichere und ansprechendere Lebensmittel, die trotzdem haltbar und allenfalls fixfertig der Packung entnommen werden können. Pasteurisation, Sterilisation, Tiefkühlung, die ununterbrochene Kühlkette von der Herstellung bis zum Konsumenten, helfen vielfach. Aber es bleiben weitere Gefahren der unliebsamen Veränderung der Lebensmittel: die Autoxydation der Fette, der Verlust an Frische und Konsistenz, die Abnahme an Aroma und Farbe. Hier tritt nun die *moderne fremde Beimischung* auf den Plan. Kein Betrug des Konsumenten ist beabsichtigt, man bietet ihm Vorteile, Annehmlichkeiten, die den Verkaufserfolg erhöhen. «The American way of life.»

Hier kann und muß auch die positive Seite des Zusatzproblems erblickt werden. An einigen einfachen Beispielen mögen diese Möglichkeiten erläutert sein, auf die Gefahr hin, nicht jedermann Neuigkeiten zu bieten.

a) Zunächst sei das *Problem der Konsistenzerhaltung* herausgegriffen. In der Schweiz, als einem wichtigen Käseexportland, stellte sich, ähnlich wie in Holland und Dänemark, jahrzehntelang das Problem des Käseexportes in tropische Länder. Käse ist kein «toter» Stoff. Er wird unter Ausnützung mikrobiologischer Vorgänge hergestellt und reift weiter. Durch Kühlhaltung können diese Vorgänge verlangsamt, durch warme Lagerung beschleunigt werden. Eine eigentliche Haltbarmachung durch Pasteurisation oder Sterilisation des fertigen Käses ist praktisch unmöglich, da durch die Erwärmung die Struktur des Käses vollständig zerstört wird unter Trennung von Fett und eiweißartigen Bestandteilen.

Es gelang nun der Firma Gerber in Thun etwa um 1905 bis 1910 dieses Problem in der heute allgemein bekannten Art zu lösen, indem der reife Käse in eine Art «Fondue» verwandelt wurde: Man setzte sogenannte «Schmelz-» oder «Richtsälze» zu, wobei zu Beginn das ohnehin im Käse vorkommende Natriumcitrat, heute vielfach auch Natriumphosphat, als Schmelzsatz Anwendung fand. Der Käse konnte nun, ohne Trennung von Eiweiß und Fett, geschmolzen und in dieser Form pasteurisiert werden. Es entstand der *Schachtel- oder Schmelzkäse*. Durch einen Zusatz, sogar einen solchen, der in geringer Menge im Lebensmittel selber ohnehin vorkommt, konnte damit ein sehr wichtiges Haltbarkeitsproblem gelöst werden, nicht nur für die Tropen, sondern für die ganze Welt. Vor etwa zehn Jahren wurde in den Vereinigten Staaten von Amerika ein sehr großer Anteil des in Selbstbedienungsläden verkauften Käses in

Form von Schmelzkäse abgesetzt, da nur in dieser Form dem Konsumenten ein einwandfreies Lebensmittel in fertiger Packung dargeboten werden konnte. Erst in den letzten Jahren ist es gelungen, normal gereiften, geschnittenen Käse, in Kunststoffolie verpackt, zum Verkauf zu bringen. Auch der schweizerische Käsehandel ist vor kurzem zu dieser Verkaufsart übergegangen.

b) *Verhinderung oxydativen Verderbs*. Vor wenigen Jahren erst konnte eine andere, sehr wichtige Haltbarkeitsverbesserung erreicht werden: die Verhinderung des Talgigwerdens tierischer Fette. In den Pflanzenfetten sind meist in geringer Menge Substanzen enthalten, welche sie vor der obengenannten oxydativen Verderbnis schützen. Die Autoxydation mehrfach ungesättigter Fettsäuren durch den Sauerstoff der Luft wirkt sich schon vor dem Auftreten der unangenehmen Geruchs- und Geschmacksstoffe im physiologischen Sinne unvorteilhaft aus, indem die gegen Sauerstoff empfindlichen Vitamine A und E zuerst leiden. Ebenso verschwinden die Carotinoide, d. h. die Provitamine A. Das Fett wird weißlich, unansehnlich und schließlich praktisch ungenießbar. Die entstehenden Peroxyde und Spaltprodukte derselben sind auch gesundheitlich keineswegs zuträglich. Gerade die besten tierischen Fette, wie Butter, Geflügelfett und Schweineschmalz, sind gefährdet. Wurden die genannten Fette für Dauerwaren gebraucht, wie Biskuits, Suppenpräparate und dergleichen, so trat die Verderbnis auch bei guter Verpackung relativ rasch ein, bieten doch die genannten Lebensmittel der Luft eine große Angriffsfläche dar. Eine Aufbewahrung aller Vorräte an solchen Lebensmitteln in einem Spezialeiden unter Kühlung ist praktisch unmöglich. Nachdem durch langjährige Forschungen erkannt worden war, welche Substanzen die Kette der Peroxydbildung zu unterbrechen vermögen, konnten durch Synthese außerordentlich wirksame Antioxydantien gewonnen werden. Es handelt sich größtenteils um aromatische Hydroxyverbindungen, die verschiedenen Pflanzenstoffen recht ähnlich sind. Eine Menge von 0,01 bis 0,02%, dem Fett zugesetzt, genügt, um dessen Haltbarkeit um das Fünf- bis Sechsfache zu verbessern. Es erhebt sich hier die Alternative, welcher Weg besser ist: der Zusatz von Antioxydantien oder die fast unweigerlich eintretende Qualitätsverminderung des fetthaltigen Produktes. Bei den heute gebräuchlichen Antioxydantien wurden in Holland (VAN GENDEREN, 1955, TOLLENAER, 1954, und andernorts sehr sorgfältige, die ganze Lebensdauer von Tieren umfassende Versuche durchgeführt und mehrere Generationen solcher Kleintiere in ihrer weiteren Entwicklung verfolgt. Die heute zugelassenen Substanzen haben selbst in 200–300-facher Überdosierung keine Schädlichkeit gezeigt. So ist es heute möglich, die modernen Suppenpräparate, wie Hühnersuppe, Fleischbouillon mit beträchtlichem Fettgehalt, butterhaltige Dauerbackwaren und dergleichen, in hervorragender geschmacklicher Qualität und dabei mit genügender Haltbarkeit, herzustellen.

c) *Künstliche Färbung*. Sehr verdächtig erscheint vielen Menschen die künstliche Färbung von Lebensmitteln, und dies mit einigem Recht. Warum soll ein Lebensmittel gefärbt werden, wo es doch so viele von Natur aus farbenprächtige Lebensmittel gibt? Auf diesem Gebiet sind die schweizerischen gesetzlichen Bestimmungen sehr streng. In vielen Ländern können die Teigwaren und das Gebäck gelb gefärbt werden. In der Schweiz ist dies, auch mit natürlichen Farbstoffen, verboten, weil man in einer solchen Färbung eine Irreführung des Konsumenten erblickt: Er meint, eine Eierteigware oder ein Eiergebäck zu erhalten.

Es gibt aber Fälle, wo eine Färbung dennoch berechtigt ist. Ich möchte als Beispiel den Himbeer- oder Erdbeer-Joghurt erwähnen. Wird solcher Joghurt mit frischen echten Fruchtpulpen der genannten Früchte bereitet, so wird durch die Joghurtbakterien unweigerlich der Farbstoff zerstört. Der Joghurt schmeckt zwar nach Himbeeren oder Erdbeeren, sieht aber unansehnlich grauweiß aus. Himbeergeschmack ohne rote Färbung wird aber vom Konsumenten nicht angenommen: Auch wenn er nicht reklamiert, kauft er ihn einfach nicht gern. Da man in der Schweiz die künstliche Färbung eines Milchproduktes dieser Art nicht zulassen konnte, wurde die Lösung so gefunden, daß der Joghurt mit einem Gemüsekonzentrat natürlicher Art und intensiv roter Färbung behandelt wurde. Der betreffende Gemüsefarbstoff wird durch die Joghurtgärung nicht zerstört. Es liegt eine «künstliche Färbung mit einem natürlichen Farbstoff» vor.

Diesen, an einigen wenigen Beispielen dargelegten Weg haben die angelsächsischen Länder seit langem beschritten. So beherrschte in den USA das standardisierte Massenprodukt in guter Mittelqualität, hygienisch einwandfrei, mit zahlreichen deklarierten Zusätzen, seit Jahrzehnten den Markt.

In Europa, und damit auch in der Schweiz, war bis vor kurzem das Ziel ein ganz anderes: die Spitzenqualität, in traditioneller, loyaler und bewährter Art hergestellt, möglichst frei von Zusätzen «moderner» Art. Als Beispiele seien die europäischen Qualitätsprodukte auf dem Gebiete des Käses, bei Wein, Spirituosen und Bier genannt. Schweizer Schokolade und neuerdings die «*potages suisses*» weisen in gleicher Richtung.

Artikel 54 des eidgenössischen Lebensmittelgesetzes vom Jahre 1905 bringt diese Tendenz deutlich in Absatz 3 zum Ausdruck. Er sei wörtlich zitiert:

Er (der Bundesrat) wird dafür sorgen, daß alle Zusätze als solche deklariert werden müssen, mit Ausnahme derjenigen, welche zu der *notwendigen oder allgemein gebräuchlichen Behandlung gehören und welche für die einzelnen Lebensmittel festgesetzt werden sollen*.

Mein Vorgänger im Amt, Herr Professor WERDER, hat nun bei der Auslegung dieses Textes einige interessante Überlegungen gemacht: Nach dem zitierten Wortlaut

sollen Lebensmittelzusätze zwar deklariert werden, aber *mit Ausnahme derjenigen*, die als notwendig anzusehen sind oder die zur allgemein gebräuchlichen Behandlung gehören. Diese *nichtdeklarationspflichtigen Zusätze* sind in der Verordnung festzulegen. Eine allgemeine Deklarationspflicht wurde demnach nicht postuliert. Effektiv war sie aber noch viel weniger umfassend, als dies der Wortlaut auf den ersten Blick erkennen läßt.

Betrachten wir zunächst das erste Kriterium des Absatzes 3 von Artikel 54 über die *notwendigen Zusätze*: Sie sollen in der Verordnung fixiert werden und bedürfen keiner Deklaration. Als Beispiel können die bereits erwähnten Schmelzsalze erwähnt werden, da ohne solche ein Schmelzkäse überhaupt nicht hergestellt werden kann.

Dasselbe gilt von Zusätzen, die «allgemein gebräuchlich» sind. Solche wären z.B. die Kellerbehandlungsmittel für Wein, Obstwein und dergleichen. In den betreffenden Fällen können sie meist auch als «notwendig» betrachtet werden. Eine solche Formulierung bedeutet nicht mehr und nicht weniger, als daß der althergebrachte, traditionelle Zusatz ebenfalls nicht deklariert werden muß, ob er nun besonders nützlich ist oder nicht. Da ein so behandeltes Lebensmittel der Erwartung des Käufers entspricht, indem dieser ja nichts anderes kennt, ist keine Täuschung des letzteren anzunehmen. Eine solche Auffassung entspricht wohl auch heute dem Wunsch einer Mehrheit unseres in der Grundhaltung recht konservativen Volkes, in Fragen der Nahrung keine allzu gewagten Experimente zu unternehmen. Der Schutz des gewohnten altbewährten Herstellungsverfahrens gegenüber der modernen «Schnellbleiche» kann damit als einer der Grundgedanken unseres Gesetzes betrachtet werden.

Die Folgen dieser Formulierung zu betrachten, ist außerordentlich interessant, führen sie doch in eine Richtung, die von den Verfassern wohl nicht vorausgesehen wurde.

Zunächst sei die Gegenfrage aufgeworfen: Was muß also letzten Endes noch deklariert werden? Die «notwendigen» und die «allgemein gebräuchlichen» Zusätze sicher nicht. Die schädlichen kommen aus gesundheitlichen Gründen nicht in Frage. Es bleiben also nur noch die unschädlichen, aber *unnötigen* Zusätze. Es ist aber nicht recht klar, aus welchen Gründen ein unnötiger Zusatz überhaupt erfolgen soll. Es liegt dann doch recht nahe, daß er nur mit der Absicht der Streckung oder Vortäuschung einer anderen, besseren Qualität erfolgt. In diesem Falle ist er aber sicher unerwünscht.

Diese logische Folgerung hat WERDER gezogen. Bei der Revision der eidgenössischen Lebensmittelverordnung im Jahre 1926 hat er beantragt, daß jeder Zusatz zu verbieten sei, welcher nicht ausdrücklich als zulässig in der Lebensmittelverordnungen aufgeführt werde. Damit hat er in die schweizerische Lebensmittelgesetzgebung, und wohl erstmals in dieser allgemeinen Form überhaupt, das Prinzip der sogenannten *positiven Liste* eingeführt, ein Prinzip, das heute weltweite Bedeutung

erlangt hat. – Artikel 7 der eidgenössischen Lebensmittelverordnung vom 23. Februar 1926 lautete wie folgt:

Zur Herstellung oder Behandlung von Lebensmitteln dürfen fremde Beimischungen oder Zusätze, fremde Farbstoffe, Konservierungsmittel, künstliche Süßstoffe, Aroma- oder Bouquetstoffe nicht verwendet werden, soweit die Verordnung nicht ausdrücklich Ausnahmen zuläßt.

Der heutige Artikel 9 hat einen ähnlichen, jedoch wesentlich ausgeweiteten Wortlaut.

Betrachten wir nun die Auswirkung der zwei verschiedenen Regelungen auf dem Gebiete des Lebensmittelverkehrs, einerseits die allgemeine Postulierung der Genehmigungspflicht für Lebensmittelzusätze in der Schweiz ohne allgemeine Deklaration, andererseits die Deklaration derselben ohne Genehmigungspflicht in verschiedenen Ländern, speziell in den USA.

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, daß die schweizerische Methode viel restriktivere Auswirkungen in bezug auf Zusätze gehabt hat, wobei die Qualität erfahrungsgemäß doch kaum gelitten hat.

In bezug auf die positiven Listen sei bemerkt, daß eine erste Aufstellung dieser Art in den USA, allerdings nur für Lebensmittelfarbstoffe, bereits im Jahre 1912 (HESSE) ausgearbeitet wurde. Ob WERDER sich hievon beeinflussen ließ, ist mir nicht bekannt. Tatsache ist

immerhin, daß im gleichen Jahre 1926, als die Revision der Verordnung erfolgte, auch eine positive Liste der künstlichen Farbstoffe in der Schweiz aufgestellt wurde.

Neuestens ist das Prinzip der positiven Listen international als das einzig richtige anerkannt worden, so im *Rapport du Comité mixte FAO/OMS d'experts des Additifs alimentaires* (Rom, 3. bis 10. Dezember 1956): «Principes Généraux Régissant l'Emploi des Additifs Alimentaires (1957).» Auf Seite 18 dieses Berichtes heißt es, daß die Erfahrung die unumgängliche Notwendigkeit einer amtlichen Kontrolle der Lebensmittelzusätze gezeigt habe. Vor einer Verwendung müsse die Bewilligung der offiziellen zuständigen Behörde vorliegen.

Heute sind zahlreiche Staaten zu diesem System gelangt. So wurde in Deutschland am 21. Dezember 1958 das Lebensmittelgesetz in diesem Sinne abgeändert. Am 23. Dezember 1960 traten die dazugehörigen elf Verordnungen in Kraft (KLOESEL, SPERLICH, BERGNER, 1960). Die Regelung in Deutschland ist, insbesondere was den Deklarationszwang anbetrifft, außerordentlich weitgehend.

In den USA wurde ein ähnlicher Schritt am 28. März 1959 getan: Vor Verwendung eines neuen Zusatzes muß eine Eingabe an die «Food and Drug Administration» gerichtet werden, wobei alle Unterlagen bezüglich Notwendigkeit und Unschädlichkeit des Zusatzes beizubringen sind.

Tabelle 1

Lebensmittel (Beispiele)	Zusätze	Schweiz mit positiver Liste seit 1926	Diverse andere Länder ohne positive Liste
Milchprodukte:			
Käse	Färbung	Natürliche Farbstoffe	Natürliche Farbstoffe
	Oxydantien	Verboten	Nitrate, Bromate usw. zulässig
Schmelzkäse	Schmelzsalze	Zulässig	Zulässig
Speisefette	Färbung	Nur Carotinoide	Carotinoide und künstliche Farbstoffe
Margarine	Färbung	Nur Carotinoide	Carotinoide und künstliche Farbstoffe
	Emulgatoren	Nur Lecithin, Mono- und Diglyceride	Verschiedenste Emulgatoren
	Konservierung	Verboten	Benzooesäure, Sorbinsäure
	Antioxydantien	In Einzelfällen zulässig (tierische Fette und Dauerbackwaren)	Zulässig
	Aromatisierung	Verboten	Zulässig
Brot	Oxydantien (Bleichung)	Verboten	Zulässig
	Emulgatoren (antistaling agents)	Verboten	Zulässig
Teigwaren	Färbung	Verboten	Zulässig
Gemüsekonserven	Grünung	Verboten	Zulässig
Schokolade	Färbung	Verboten	In verschiedenen Ländern zulässig
	Aromatisierung	Verboten (außer Vanillin)	Zulässig

In Schweden trat 1952 eine entsprechende Regelung in Kraft, die unterdessen für alle nordischen Staaten Anwendung gefunden hat.

Die verschiedenartige Auswirkung beider Prinzipien kann wohl wie folgt begründet werden:

In den alten Lebensmittelgesetzen, so auch im schweizerischen, war und ist der scheinbar klare und einfache Grundsatz verankert, daß Lebensmittel keine schädlichen Stoffe enthalten dürfen. Gilt jedoch im Gesetz nur dieser Grundsatz, so müssen die *staatlichen Organe beweisen, daß ein Zusatz schädlich ist*, bevor sie ihn verbieten können. Ein solcher Beweis kann erfahrungsgemäß sehr lange auf sich warten lassen. Es sei an das Mehlbleichmittel «Agene» (NCl_3) erinnert, welches nahezu zwanzig Jahre Verwendung fand, bis es 1946 MELLANBY gelang, dessen Schädlichkeit für Tiere (Hunde) zu beweisen. Ebenso unzulänglich ist das frühere Verfahren der «negativen» Listen, welches im Gesetz *die als schädlich erkannten Substanzen* aufführt. Von einer neu eingeführten Substanz ist die Schädlichkeit zunächst nie bekannt. Sie genießt damit eine vielfach unberechtigte Toleranzfrist, bis sie sich unter Umständen endlich doch als schädlich erweist und in die negative Liste Aufnahme findet.

Soll dagegen eine «positive Liste» aufgestellt oder erweitert werden, so ist es einleuchtend, daß der *Antragsteller selber* den Nachweis zu erbringen hat, wonach der vorgesehene Zusatz unschädlich ist. Der Staat behält sich eine Überprüfung vor, da er mit der Bewilligung eine große Verantwortung übernimmt.

Bei neuartigen Substanzen ist ein solcher Nachweis stets recht schwierig zu führen; er braucht Zeit und Geld. Der *absolute* Beweis der Unschädlichkeit kann überhaupt kaum je erbracht werden, da nie *alle* Möglichkeiten einbezogen werden können. So spricht man in Deutschland nur von der *Unbedenklichkeit* einer Substanz.

Eine Möglichkeit zur Abklärung ergibt sich eigentlich nur im Tierversuch. Es ist allgemein bekannt, daß die Übertragung physiologischer Erkenntnisse vom Tier auf den Menschen immer etwas problematisch bleibt. Gerade bei Lebensmittelzusätzen ergeben sich weitere Komplikationen. Versuche mit Volontären sind kaum über Jahre durchführbar. Die Beobachtung der Auswirkungen bei Inverkehrbringen gestattet selten richtige Schlüsse. Wir glaubten, daß mindestens eine akute Toxizität heute rasch erkannt werden sollte. Als Beispiel sei aber die sogenannte «Bläschenkrankheit», in Deutschland im Jahre 1958 (HERMANS, 1960; SCHREUS, 1958; SCHREUS und HEINISCH, 1959) erwähnt, die mit gewisser Sicherheit auf die gleiche Substanz, den Emulgator ME18, zurückzuführen ist, der 1960 in Holland verwendet wurde und an die 100000 Krankheitsfälle verursacht hat (SIMONS, 1960; PRAKKEN, 1960; JANSEN *et al.*, 1960).

Obwohl die Zeit von der Konsumation der betreffenden Margarine bis zum Ausbruch der Krankheit höchstens einige Tage betrug, wurde die Ursache in Deutsch-

land 1958 nicht erkannt, obwohl dort wahrscheinlich wesentlich mehr Menschen erkrankten als in Holland. Gewisse Beobachtungen, wie die Einhaltung der Landesgrenzen, das Überspringen der Ostzone zwischen der Deutschen Bundesrepublik und Berlin, hätten, so meint man, den klaren Schluß erlaubt, daß hier ein Lebensmittel im Spiele war. Die Vermutung wurde auch mehrfach geäußert, ohne daß man auf die richtige Spur kam. Man sprach von einer «Viruswolke», die über Westdeutschland gezogen sei, ohne jedoch die holländische oder Schweizer Grenze zu überschreiten. Bis heute scheint übrigens der Sachverhalt nicht endgültig geklärt zu sein, da gewisse Erscheinungen auf ein Zusammenspiel mehrerer Faktoren, unter Umständen vielleicht doch auf das Mitwirken eines Virus, deuten. Der Emulgator, welcher immerhin in Holland ziemlich einhellig als Ursache angesehen wird, stellt an sich ein synthetisches Gebilde dar, welches von natürlichen Fetten und Ölen recht wesentlich abweicht. Der Stoff wirkte zwar nicht sofort, aber doch innerhalb kurzer Zeit toxisch, wobei sich unter den gegebenen Bedingungen 10 bis 20% der Bevölkerung als anfällig erwiesen. Die Schlußfolgerung, welche der vielen in unserer Nahrung enthaltenen Komponenten in einem solchen Falle die schädliche Wirkung provoziert und ob es überhaupt eine Komponente der Nahrung ist, kann nur sehr schwer gezogen werden. Nur sehr exakte Erhebungen und scharfsinnige Beobachtungen können schließlich zum Ziele führen. Der erwähnte Emulgator wurde übrigens vor dem Einsatz in Margarine recht eingehend und nahezu zwei Jahre an Tieren geprüft.

Wie viel schwieriger gestaltet sich ein solcher Schluß, wenn es sich nicht um akut, sondern um chronisch toxisch wirkende Substanzen handelt, wenn also eine Wirkung erst nach Monaten oder gar Jahren eintritt. Aber gerade die chronische Toxizität ist bei Lebensmitteln wichtig, da sie ja in extremem Maße «chronisch» verwendet werden. Lebensmittelkomponenten können, wie kaum ein anderer Umweltfaktor, täglich und über die ganze Lebensdauer wirksam bleiben. Es ist hier also schon besondere Vorsicht am Platze.

Droht nun von den sogenannten «Fremdstoffen» in Lebensmitteln effektiv eine wesentliche Gefahr?

Mit Ausnahme einiger weniger Fälle, welche weiterum bekanntgeworden sind und von denen ich einige erwähnt habe, ist uns von solchen Schäden an der Gesundheit großer Volksschichten in neuerer Zeit wenig bekanntgeworden, obwohl heute sehr zahlreiche Zusätze gebraucht werden und hervorragende Wissenschaftler sich mit diesen Problemen befassen. Die Nahrung der zivilisierten Völker ist zwar keineswegs optimal. Ich sehe die Unzulänglichkeit derselben aber viel eher in einem Mangel an lebensnotwendigen oder physiologisch wertvollen Faktoren als in einem Gehalt an schädlichen Komponenten. Die nicht mehr zeitgemäße und technisch zu weit getriebene Raffination ist zurzeit sicher gefährlicher als ein Gehalt an akut oder chronisch toxi-

schen Bestandteilen. Selbst von den als gefährlich erkannten Substanzen, wie dem berühmten «Buttergelb» (Dimethyl-amino-azobenzol) oder dem Stickstofftrichlorid, sind keine irgendwie bewiesenen schädlichen Wirkungen beim Menschen infolge Aufnahme durch die Nahrung bekanntgeworden.

Jagen wir Phantomen nach? Zeitweise hatte man fast diesen Eindruck. Das Problem ist dennoch überaus ernst:

Die Zahl der vorgeschlagenen Lebensmittelzusätze ist groß. Der erfinderische Geist des Menschen sucht nach immer neuen Möglichkeiten. Immer wieder erfahren wir, daß auch kleine Mengen von Stoffen physiologisch sehr stark wirksam sein können. Die praktische Erfahrung mit den Lebensmittelzusätzen ist vielfach noch recht kurz, insbesondere bei Berücksichtigung der Tatsache, daß immer neue Stoffe vorgeschlagen werden. Wir befinden uns also im Vormarsch in ein neues, unbekanntes Gelände, wo Überraschungen immer möglich sind.

Eindeutig ist dies der Fall bei *synthetischen Substanzen*, die keine bekannte Beziehung zu Lebensvorgängen haben. Doch auch bei sogenannten «*Naturstoffen*» ist Vorsicht am Platze. Was nützt uns die Aussage, daß irgendein Antibiotikum allgemein und beispielsweise im Käse vorkomme? Die Konzentration ist in der natürlichen Nahrung meist sehr gering, die Substanz nur nach starker Anreicherung oder mit empfindlichsten Methoden nachweisbar. Wird die gleiche Substanz in reinsten Form, sei es aus einem Naturprodukt, sei es synthetisch, hergestellt, so kann sie in hundert- oder tausendfacher Konzentration zugesetzt werden. Die Dosis aber ist entscheidend.

Neben den schon oben erwähnten Grundsätzen, welche beim Zusatz von Fremdstoffen zu Lebensmitteln wegleitend sein sollen, hat das genannte FAO/OMS-Komitee auch Richtlinien zur Prüfung der Toxizität solcher Substanzen aufgestellt. Das «Europäische Forschungskomitee für den Schutz der Bevölkerung vor chronisch-toxischen Umweltschädigungen», eine freie Gemeinschaft aktiv tätiger Forscher aus fast allen europäischen Ländern, hat ebenfalls bahnbrechende Arbeit geleistet. Doch auch in außereuropäischen Ländern, vor allem in den USA, Kanada, Japan und Australien, ist ein gewaltiges Material zusammengetragen worden, welches die Aufstellung positiver Listen erleichtert. Das Prinzip der «positiven Listen» kann heute jedenfalls als allgemein anerkannt gelten.

Zum Schluß seien die *Grundprinzipien*, wie sie an der Godesberger Tagung des «Europäischen Forschungskomitees» am 1. Mai 1954 aufgestellt wurden zitiert:

- a) Als unbedenklich für die menschliche Gesundheit können nach dem heutigen Stand der Erkenntnis nur solche Zusätze für Lebensmittel angesehen werden, die in chronischen Tierversuchen bei lang dauernder Gabe und nach Beobachtung über die ganze Lebenszeit auch in hoher Konzentration, mindestens aber mit einer genügenden Sicherheitsgrenze gegenüber der maximal möglichen Konzentration in der Nahrung

keine toxischen Wirkungen haben,

die Größe der mittleren Lebenserwartung an genügend definierten Tierstämmen nicht herabsetzen, und

auch in maximaler Dosierung bei dafür nachweislich empfänglichen Tieren keine carcinogenen oder keimschädigenden Wirkungen haben.

Die Ausdehnung auf drei Generationen ist erwünscht.

- b) Eine Substanz, die unter diesen Bedingungen bei irgendeiner Tierart in irgendeiner Form maligne Tumoren erzeugt, mit einer Ausbeute, die signifikant größer ist als die der Spontantumoren, kann nicht als unbedenklich für die menschliche Gesundheit angesehen werden.

Unterdessen wurde die Frage, ob auch sogenannte «unphysiologische» Applikationsarten, wie etwa die subkutane Injektion, die mit der oralen Aufnahme sicher nicht ohne weiteres in Parallele gestellt werden kann, angewandt werden müssen, eingehend diskutiert, ohne daß ein endgültiger Entscheid gefallen ist, wo die Grenze gezogen werden kann oder muß. Daß aber Versuche mit oraler Zufuhr nicht immer genügen, steht fest.

Ich hoffe, gezeigt zu haben, daß wir heute kaum gänzlich ohne Lebensmittelzusätze auskommen können. Es haben sich aber auch deutlich die Prinzipien abgezeichnet, nach denen vorgegangen werden muß, um die Gefahren möglichst auszuschließen, die in jedem Versuch zur Einführung neuer Zusätze liegen. Große Gemeinschaften freier Forscher und weltumfassende Organisationen bemühen sich, die notwendigen Grundlagen und Sicherheiten zu schaffen. Die Entwicklung der Lebensmitteltechnik wird und muß fortschreiten. Sie darf aber nicht rascher erfolgen, als dies die Erarbeitung der notwendigen Sicherungen erlaubt.

Literatur

- Comité mixte FAO/OMS d'experts des Additifs alimentaires: *Principes Généraux Régissant l'Emploi des Additifs Alimentaires*, Rome 1957.
- *Méthodes d'Essai Toxicologiques des Additifs Alimentaires*, Rome 1958.
- Deutschland: *Das Lebensmittelgesetz mit den Änderungen und Ergänzungen zur Novelle vom 21. Dezember 1958*, Schriftenreihe des Bundes für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde, Heft 25, Wiesbaden/Berlin 1959.
- EICHHOLTZ F., *Die toxische Gesamtsituation der menschlichen Ernährung*, Berlin 1956.
- Europäisches Forschungskomitee für den Schutz der Bevölkerung vor chronisch-toxischen Umweltschädigungen, Bericht über die 3. Konferenz, 10. bis 12. April 1957 (Ascona), *Mitt. Lebensm. Hyg.* 48 (1957) 269.
- 4. Konferenz (Montecatini), *Notiziario Ammin. San. XII* (1959) 11.
- *Ergebnisse einer Tagung westeuropäischer Wissenschaftler zur Prophylaxe des Krebses*, bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) in Bad Godesberg, 1. Mai 1954.
- GUGGISBERG H., *Mutterkorn*, Basel/New York 1954.
- HERMANS E. H., *Nederl. Tijdschr. Geneeskunde* 104, II (1960) 2157.
- HESSE, *Bull. No. 147*, U.S. Department of Agriculture, Bureau of Chemistry, Washington (D. C.) 1912.
- HÖGL O., *Mitt. Lebensm. Hyg.* 46 (1955) 453.
- JANSEN L. H., E. YOUNG und H. H. HEIZMANS, *Nederl. Tijdschr. Geneeskunde* 104, II (1960) 2163.
- KLOESEL A., H. SPERLICH und K. G. BERGNER, *Die Verordnungen zum neuen Lebensmittelgesetz*, Stuttgart 1960.

LENZNER C., *Gift in der Nahrung*, Freiburg im Breisgau 1956.
 PRAKKE J. R., *Nederl. Tijdschr. Geneeskunde* 104, II (1960) 2153.
 Schweden: *Food Regulations in Sweden*, Tomtebodas, 19. Januar 1952.
 SCHREUS H. TH., *Dtsch. med. Wschr.* 83 (1958) 2165.
 SCHREUS H. TH. und HEINISCH, *Schweiz. med. Wschr.* 89 (1959) 584.
 SIMONS R. D. G., *Geneeskund. Gids* 38 (1960) 433.

TOLLENAER F. D., *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 56 (1954) 41.
 USA: Title 21, *Food and Drugs, Subpart A—Food Additives*, Federal Register, 28. März 1959.
 VAN GENDEREN H., *Report on the Activities of the National Institute of Public Health in the Netherlands (period 1949–1955) in the Field of Food Additives*, Utrecht 1955.

Neues über die südafrikanische Diamantsynthese im Rahmen der Mehrstoffpolymorphie*

Von HANS J. RODEWALD

Forschungsinstitut Neuhausen der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft

Zusammenfassung

Das südafrikanische Syntheseverfahren stellt in noch engerem Sinne einen Spezialfall des amerikanischen Verfahrens dar als das nichtstationäre schwedische Verfahren. Obwohl jetzt die für den Ablauf des Umwandlungsprozesses wichtige Rolle der Kohlenstoffübersättigung und die Existenz aktiver Zwischenzustände des Kohlenstoffs erkannt worden sind, fehlt immer noch eine klare Vorstellung über den Umwandlungsmechanismus. Dieser Mangel ist, wie im folgenden gezeigt wird, hauptsächlich der klassischen Ausgangsbasis zuzuschreiben, denn es dürfte äußerst zweifelhaft sein, ob zwei so extrem artfremde Gitter bildende Substanzen wie Graphit und Diamant überhaupt noch unter den klassischen Polymorphiebegriff fallen.

I. Einleitung

Nachdem wir in dieser Zeitschrift über die Diamantsynthesen der General Electric Co. (GE) in den USA^{1d} und der Allmänna Svenska Elektriska Aktiebolaget (ASEA) in Schweden^{1f} berichtet haben, ist inzwischen ein Auslandspatent² von CUSTERS (im Original irrtümlich GUSTERS), DYER, SENIOR und WEDEPOHL zugänglich geworden, in der auf zwei südafrikanische Basispatente^{3a, 3b} Bezug genommen wird. Es handelt sich dabei um das von HARRY OPPENHEIMER, dem Präsidenten des von seinem Vater gegründeten Naturdiamantenkonzerns, erstmalig am 17. November 1959 in einer Pressekonferenz^{4a} erwähnte De Beers-Verfahren der Diamantsynthese, das im Adamant-Laboratorium, Johannesburg, unter seinem Leiter J. F. H. CUSTERS zur Abwehr der amerikanischen Konkurrenz entwickelt und inzwischen in 48 Ländern zum Patent angemeldet worden ist.

* Beitrag VII zur Polymorphie der im Sinne von W. HÜCKEL artfremde Gitter bildenden Modifikationen. Eingegangen am 13. April 1961.

¹ H. J. RODEWALD: a) *Chimia* 14 (1960) 83; b) *Zur Genesis des Diamanten*, Verlag Meier, Schaffhausen 1960; c) *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 878; d) *Chimia* 14 (1960) 162; e) *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 1657; f) *Chimia* 15 (1960) 251.

² Franz. Pat. 1243976 vom 4. November 1959 («Perfectionnements apportés à la synthèse de diamants»); Anmelder und zugleich Erfinder siehe Text.

³ Südafrikanische Patentanmeldungen derselben Anmelders und Erfinders: a) Nr. 3974/58 vom 7. November 1958 («The synthesis of diamonds»), b) Nr. 59/4180 vom 23. Oktober 1959 («The synthesis of diamond»), c) Nr. 3973/58 vom 7. November 1958 («A new die for holding high temperatures and pressures»), d) Nr. 59/4393 vom 5. November 1959 («A new high pressure die»), e) Nr. 59/4458 vom 10. November 1959 («Improvements in plunger dies»).

⁴ a) Siehe *Daily Telegraph*, *The Times* und *Financial Times* vom 18. November 1959, b) siehe *The Times* vom 8. Oktober 1960, c) siehe *Gemmologist* 29 (1960) 98, 100.

Auf dieser Konferenz war von Dr. CUSTERS über die Vorgeschichte des Verfahrens folgendes zu erfahren: Die Arbeit begann mit der Konstruktion einer Hochdruck-Hochtemperatur-Kammer im Jahre 1955. Im September 1958 wurde der erste synthetische De Beers-Diamant erzeugt, dessen Abmessungen $0,4 \times 0,25$ mm waren; es handelte sich nicht um einen Einkristall, sondern ein Aggregat aus sechs etwa gleich großen Kriställchen. Ein Jahr später (Anmerkung: am 23. Oktober 1959) wurde das endgültige Patent angemeldet, nachdem vorher mehrere Versuche erfolgreich verlaufen waren. Inwieweit Parallelen zwischen De Beers- und GE-Verfahren existieren, war am Konferenztag angeblich noch unbekannt.

Mit der Produktion wurde im September 1959 begonnen. (Anmerkung: Späteren Pressemeldungen zufolge soll die Produktion erst im Frühjahr 1961 angelaufen sein; möglicherweise ist hier zwischen halb- und großtechnischem Produktionsanlauf zu unterscheiden.) Auf einer weiteren Pressekonferenz^{4b} sagte HARRY OPPENHEIMER, daß nicht der bessere Schleifeffekt der GE-Diamanten, sondern die verworrene Lage im Kongogebiet, dem jahrzehntelangen Hauptlieferanten, das Bestreben Ghanas, aus dem Naturdiamantenmonopol auszubrechen, die zunehmende Gefährdung der Lagerstätten von Industriediamanten und die Auswirkungen des republikanischen Übergewichts in Südafrika zu diesem Entschluß geführt hätten.

Es ist hier nicht der Ort, um auf die komplizierte Patentsituation^{4c} zwischen GE und De Beers einzugehen, bei der die vom US-Verteidigungsministerium über das GE-Verfahren verhängte Geheimhaltungsorder eine Rolle spielt. ASEA und GE haben glaubhaft dargetan, daß ihre Synthesebemühungen erstmalig am 15. Februar 1953 (ASEA) bzw. 16. Dezember 1954 (GE; siehe HALL⁵) zum Erfolg geführt haben, der dann im Februar/März 1955 ohne apparative und stoffliche Einzelheiten, jedoch unter Nennung der *p-T*-Synthesebedingungen bekanntgegeben wurde. Die detaillierten Beschreibungen erschienen erst im Juni 1960 (ASEA⁶) bzw. im *Nature*-Heft Nr. 4693 vom 10. Oktober 1959 (GE⁷), das jedoch wegen eines Druckerstreiks erst Anfang November 1959 zur Auslieferung kam.

Inwieweit die frühzeitige Bekanntgabe der *p-T*-Synthesebedingungen und die im März 1958 publizierten Analyseergebnisse von GRENVILLE-WELLS und LONSDALE⁸ das De Beers-Verfahren inspiriert haben, bleibt Gegenstand von Vermutungen. Tatsache ist, daß in der Pressekonferenz^{4a} ausdrücklich auf das GE-Verfahren Bezug genommen, die wissenschaftliche Priorität dieses Unternehmens also anerkannt wurde.

⁵ H. T. HALL, *Proceedings of the Third Conference on Carbon*, University of Buffalo, Pergamon Press 1959, S. 75.

⁶ H. LIANDER und E. LUNDBLAD, *Ark. Kemi* 16 (1960) 139.

⁷ H. P. BOVENKERK, F. P. BUNDY, H. T. HALL, H. M. STRONG und R. H. WENTORF, *Nature* 184 (1959) 1094.

⁸ H. J. GRENVILLE-WELLS und K. LONSDALE, *Nature* 181 (1958) 758; siehe auch K. LONSDALE und H. J. MILLEDGE, *Min. Mag.* 32 (1959) 185.

Nr.	Quelle (Metall)	Temperatur [°C]	Druck gemäß Gleichung (3) [Atm.]	Druck gemäß Gleichung (2) [Atm.]	Bemerkung
1	GE (sämtliche Nebengruppenelemente, Cr, Mn, Ta; vorzugsweise Ni)	1200	36 800	48 700	Niedrigste Synthesetemperatur
2	GIARDINI ⁹ (Ni)	1560	56 500	66 700	Ni-Si-Legierung
3	De Beers ² (Ni)	1800	63 000	78 700	
4	De Beers ² (Ni)	1900	65 700	83 700	
5	ASEA (Fe)	2100	71 100	93 700	Siehe Text
6	GE	2500	81 900	113 700	Höchste Synthesetemperatur (insbesondere bei Verwendung von Pt)

II. Die Versuchsanordnungen von De Beers im Licht der von der General Electric Co. gewonnenen Erkenntnisse

Diese Bezugnahme ist nicht nur zeitlich, sondern auch sachlich gerechtfertigt, so daß man von einer Nachentdeckung zu sprechen geneigt sein kann. Schon die beiden in der Patentschrift² beschriebenen Versuchsanordnungen zeigen, daß das De Beers-Verfahren unzweifelhaft als ein Spezialfall des metallkatalysierten GE-Verfahrens zu werten ist.

In der ersten Versuchsanordnung wird ein Gemisch von 75 Gew. % Nickelpulver und 25 Gew. % gepulvertem Siliciumcarbid 30 min bei 1800°C einem Druck von 77 000 Atm. ausgesetzt, wobei sich eine kohlenstoffgesättigte Nickel-Silicium-Legierung bildet. In der zweiten Versuchsanordnung werden ebenso, wie es später von GIARDINI *et al.*⁹ detailliert beschrieben wurde, sandwichartig aufeinandergelegte Scheiben aus abwechselnd Nickel und Graphit 10 min bei 1900°C einem Druck von 85 000 Atm. ausgesetzt (GIARDINI: 3 min, 1560°C, 85 000 Atm.). In beiden Versuchsanordnungen enthielt die nach Abkühlung und anschließender Druckentlastung der Druckkammer entnommene Masse Diamanten. Über Zusatz und Wirksamkeit von Impfdiamanten werden keine Angaben gemacht.

Die Schmelzkurve des kohlenstoffgesättigten Nickels gehorcht nach unserer Auswertung eines Diagramms von BOVENKERK *et al.*⁷ (*l.c.*, Fig. 7) folgender Gleichung

$$T[°K] \approx 0,002 p[\text{Atm.}] + 1600, \quad (1)$$

d. h. für $p = 85\,000$ Atm. ist $T \approx 1500$ °C. In der zweiten De Beers-Anordnung wie auch bei GIARDINI *et al.*⁹ hat also das Reaktionsgut im schmelzflüssigen Zustand vorgelegen. Dasselbe ist bei der ersten De Beers-Anordnung der Fall, da das Silicium als Legierungspartner des Nickels eine Verschiebung von dessen Schmelzkurve nach niedrigeren Temperaturen zur Folge hat. Der schmelzflüssige Zustand ist eine wichtige Grundbedingung für metallkatalysierte polymorphe Umwand-

lungen^{1f}, die u. W. zum erstenmal von KREBS *et al.*¹⁰ bei der Herstellung des schwarzen Phosphors erkannt worden ist.

Die Grenzkurve für die Diamantabscheidung aus flüssigen Metallen läßt sich nach demselben Diagramm durch folgende Gleichung darstellen*:

$$p[\text{Atm.}] \approx 50 T[°K] - 25\,000. \quad (2)$$

In obenstehender Tabelle enthält die rechte Zahlen- spalte die danach berechneten unteren Grenzdrucke bei verschiedenen Synthesetemperaturen; die Genauigkeit beträgt etwa ± 5000 Atm.

Wie man erkennt, harmonieren die Ergebnisse von CUSTERS *et al.* so gut mit denen von BOVENKERK *et al.*, wie man es im Rahmen der Meßgenauigkeit überhaupt erwarten kann. Die zum Vergleich mitaufgeführte Synthesetemperatur des nichtstationären ASEA-Verfahrens liefert einen unbrauchbaren Druckwert, da es sich um die Spitzentemperatur der stoßartig erhitzten Eisenschmelze handelt und die Diamantabscheidung hierbei erst während der Abkühlung einsetzt.

Außer in den p - T -Bedingungen stimmt das De Beers-Verfahren auch in den *Ausgangssubstanzen* weitgehend mit dem GE-Verfahren überein. Als Kohlenstoffquellen werden Graphit und Kohlenstoffverbindungen wie Kohlenwasserstoffe und Carbide genannt; das in der ersten De Beers-Anordnung verwendete Siliciumcarbid wird für so wichtig gehalten, daß es in einem besonderen Unteranspruch erscheint. Als Katalysatormetall wird außer dem Nickel auf Grund theoretischer Überlegungen auch das Kobalt für wirksam gehalten, während das von MOISSAN und ASEA benutzte und in derselben Gruppe und Periode stehende Eisen interessanterweise nicht genannt wird. Von der GE sind bekanntlich neun weitere Metalle als katalytisch wirksam erkannt worden (siehe Tabelle).

* Die entsprechende Gleichung für die metallkatalysierte Synthese des kubischen Bornitrids (B-N-Bindungsenthalpie ≈ 105 kcal) lautet nach unserer Auswertung der Versuchsergebnisse von WENTORF

$$p[\text{Atm.}] \approx 65 T[°K] - 64\,000. \quad (2a)$$

⁹ A. A. GIARDINI, J. E. TYDINGS und S. B. LEVIN, *Amer. Min.* 45 (1960) 217.

¹⁰ H. KREBS, H. WEITZ und K. H. WORMS, *Z. anorg. Chem.* 280 (1955) 119.

Am erstaunlichsten ist aber wohl die Tatsache, daß sich die in einer anderen Patentschrift^{3d} beschriebene *Druckkammer* von der des Halb-Belts und Belts der GE im Prinzip nur wenig unterscheidet.

III. Die theoretischen Erkenntnisse der De Beers-Forscher

Die theoretischen Erkenntnisse von CUSTERS *et al.* gehen zwar über die bis jetzt publizierten, mehr phänomenologischen Beschreibungen der GE-Forscher hinaus, sie geraten aber so oft in Widerspruch zu der als Basis benutzten klassischen Polymorphielehre, daß sie nur den Charakter eines Provisoriums besitzen. Nach der klassischen Auffassung müssen sich bekanntlich beide Kohlenstoffmodifikationen in ein *p-T*-Zustandsdiagramm teilen, in dem das Stabilitätsgebiet der Hochdruckmodifikation Diamant durch eine Gleichgewichtskurve scharf gegen das des Graphits abgegrenzt ist. Die am häufigsten diskutierte Gleichung für diese Kurve ist von BERMAN und SIMON¹¹ unter Benutzung modernster thermodynamischer Daten theoretisch berechnet worden:

$$T > 1200^\circ\text{K}: p [\text{Atm.}] \approx 27 T [^\circ\text{K}] + 7000. \quad (3)$$

1. Zwischen Diamant und Graphit liegt eine *Energieschwelle*, die bei einer Umwandlung Diamant \rightarrow Graphit oder Graphit \rightarrow Diamant durch Temperaturerhöhung überwunden werden muß.

2. Die Umwandlung erfolgt in beiden Richtungen nicht direkt, sondern über einen *angeregten Zwischenzustand des Kohlenstoffs*, der ein beträchtlich größeres spezifisches Volumen als die beiden Kohlenstoffmodifikationen besitzt.

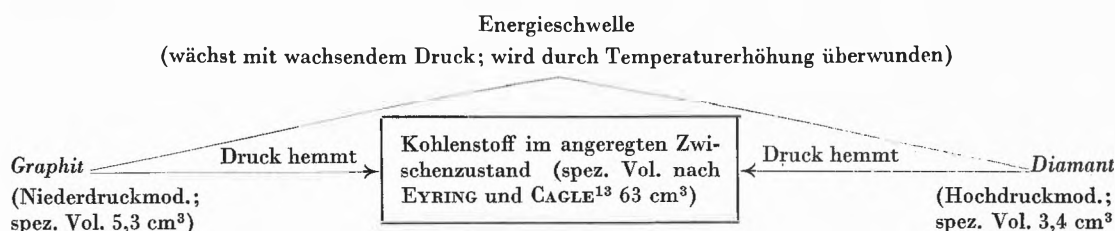
Da nun eine beträchtliche Druckerhöhung zum Eintritt in das Stabilitätsgebiet des Diamanten

$$P > P_{\text{BERMAN und SIMON}}$$

unbedingt erforderlich ist, muß auch die Temperatur entsprechend erhöht werden, um

1. die durch die Druckanwendung vergrößerte Energieschwelle zu überwinden und
2. die durch die Druckanwendung – offenbar infolge des Le Chatelierschen Prinzips – gehemmte Entstehung des angeregten Zwischenzustands zu fördern.

Man kann diesen Gedankengängen besser anhand der Berman-Simon-Geraden und unseres nachstehenden Schemas folgen.



Als logische Folge dieser Auffassung ist beim Überschreiten der Gleichgewichtskurve in Richtung Graphit \rightarrow Diamant eine polymorphe Umwandlung im selben Sinne zu erwarten, die jedoch trotz enormer experimenteller Anstrengungen noch nicht beobachtet worden ist. Zur Erklärung dieser Mißerfolge existieren ein statisches Argument, das die Genauigkeit der bis jetzt aufgestellten Gleichgewichtskurven in Zweifel zieht und das wahre Gleichgewicht bei sehr viel höheren Drucken sucht, sowie ein kinetisches Argument. Oft werden auch beide Argumente gekoppelt (siehe z. B. NEUHAUS¹²).

CUSTERS *et al.* knüpfen nun an dem kinetischen Argument an und führen die «unmeßbar kleine» Direktumwandlungsgeschwindigkeit Graphit \rightarrow Diamant im Stabilitätsgebiet des Diamanten auf zwei Erschwernisse zurück, von denen sie weiter annehmen, daß sie bei wachsendem Druck verschärft in Erscheinung treten:

Diese Konzeption, die unverkennbar an EYRING und CAGLE¹³ anknüpft, erklärt nicht nur das Fehlschlagen aller Direktumwandlungsversuche Graphit \rightarrow Diamant, sondern auch das Vorzeichen des Druckeinflusses bei den Graphitisierungsversuchen von BRIDGMAN¹⁴, die übrigens im Auftrag der GE und zwei weiterer US-Konzerne durchgeführt worden sind und den Auftakt zur Entwicklung der GE-Diamantsynthese bildeten; sie läßt aber den monotropen Charakter des Kohlenstoffsystems unberücksichtigt und widerspricht der klassischen Ausgangsbasis, die nur auf dem Unterschied der thermodynamischen Potentiale beider Kohlenstoffformen aufbaut. Auf diesen Unterschied und die Differenz der spezifischen Volumina Graphit–Diamant wird in der Patentschrift² überhaupt nicht eingegangen, während er noch von BOVENKERK *et al.*⁷ und LIANDER und LUNDBLAD⁶ als Haupttriebkraft der GE- und ASEA-Synthese bezeichnet wurde.

¹¹ R. BERMAN und F. SIMON, *Z. Elektrochem.* 59 (1955) 333.

¹² A. NEUHAUS, *Angew. Chem.* 66 (1954) 525; *Chem.-Ing.-Techn.* 33 (1961) 220.

¹³ H. EYRING und F. W. CAGLE, *Z. Elektrochem.* 56 (1952) 480.

¹⁴ P. W. BRIDGMAN, *J. Chem. Physics* 15 (1947) 92.

Die Rolle des Katalysatormetalls besteht nach CUSTERS *et al.* darin, daß es einen für die angestrebte Umwandlung Graphit \rightarrow Diamant geeigneteren Zwischenzustand als den obenerwähnten liefert, nämlich den Kohlenstoff im gelösten Zustand. Dieser Gedankengang weicht insofern von EYRING und CAGLE ab, als diese Autoren die Funktion des Katalysators in der Erniedrigung der dem Diamanten vorgelagerten Energieschwelle erblicken und der Monotropie dadurch Rechnung tragen, daß sie diese Schwelle höher bemessen als die vor dem Graphitgitter. Das Katalysatormetall darf ferner im Stabilitätsgebiet des Diamanten mit dem Kohlenstoff keine stabile Verbindung bilden; auch diese Bedingung ist schon von EYRING und CAGLE formuliert worden, obwohl ihnen noch kein geeigneter Katalysator bekannt war.

Der zweite Teilschritt, d. i. die Abscheidung des im Katalysatormetall gelösten Kohlenstoffs in Form von Diamant, muß nach CUSTERS *et al.* durch eine *Übersättigung der Schmelze* oder eines Teils der Schmelze an Kohlenstoff erzwungen werden. Diese Erkenntnis, die wir inzwischen unabhängig auf einer umfassenderen Grundlage gewonnen haben^{1f}, stellt den eigentlichen Inhalt der Patentschrift² dar und klärt das wichtigste «stubborn mystery» der Diamantsynthese von BOVENKERK *et al.*⁷ auf.

Gemäß bekannten, in der Schmelz- und Lösungszüchtung von Einkristallen angewandten Grundsätzen macht man zur Erzielung einer Übersättigung vom *positiven Temperaturkoeffizienten* der Löslichkeit Gebrauch, indem man a) entweder eine bei höherer Temperatur gesättigte Lösung isotherm abkühlt oder b) in der Lösung ein Temperaturgefälle aufrecht erhält, wobei die überschüssige graphitische Ausgangsphase im Kontakt mit der jeweils heißeren Partie der Lösung stehen muß. Eine dritte Variante c) ist nicht genügend klar beschrieben; sie geht vermutlich vom *negativen Druckkoeffizienten* der Kohlenstofflöslichkeit aus und beruht auf der abwechselnden Anwendung von zwei verschiedenen Drucken bei konstanter Temperatur.

IV. Zur metallkatalysierten Diamantsynthese im Rahmen der Mehrstoffpolymorphie

Wir knüpfen bei dem unter b) erwähnten Züchtungsprinzip an, da es nach unserer Auffassung^{1f} allgemeine Bedeutung bei metallkatalysierten polymorphen Umwandlungen in artfremden Systemen besitzt. Zur Präzisierung früher aufgestellter Schemata^{1b,1d} für die metallkatalysierte Umwandlung $G \rightarrow D$ und zur Präzisierung der von CUSTERS *et al.*² und BOVENKERK *et al.*⁷ geäußerten Ansichten dient die Abb. 1, in der links die Ausgangsphase und rechts die Endphase steht, die Umwandlung also von links nach rechts in Richtung des Temperaturgefälles (Pfeil) verläuft.

Der erste Schritt besteht in der aktivierten (A) Adsorption des Kohlenstoffs an der heißesten Partie der Grenzfläche des flüssigen Eutektikums Me-C, wobei das Graphitgitter bereits atomweise abgebaut wird. Von der Grenzfläche wandern die einzelnen C-Atome in das Innere der Schmelze, bis sich der in Abb. 1 durch Punktierung angedeutete, vom Temperaturkoeffizienten der Kohlenstofflöslichkeit und der Form des (in Abb. 1 als linear angenommenen) Temperaturgefälles abhängige Sättigungszustand einstellt. Ob die gelösten Kohlenstoffatome im neutralen oder Ionenzustand¹⁵ vorliegen, ist eine noch ungelöste Frage, die aber hier durchaus irrelevant ist.

Das so erzielte Konzentrationsgefälle der Kohlenstoffatome in der überall gesättigten Schmelze, die nach BOVENKERK *et al.*⁸ nur in einer 0,1 mm dicken Schicht um den wachsenden Diamantkristall vorliegt, ist stationär, und es ist zunächst nicht einzusehen, daß es nach CUSTERS *et al.* automatisch eine Übersättigung der kälteren¹⁶ Schmelzpartien zur Folge hat. Die Übersättigung stellt sich vielmehr erst unter dem Einfluß der Diffusion

¹⁵ Siehe z. B. Y. F. BABIKOVA und P. L. GRUZIN, *Met. i Metalloved.* 1958, 314.

¹⁶ Im Beitrag^{1f} ist auf S. 257 irrtümlich von einer Übersättigung der heißesten Partie der Schmelze gesprochen worden, was aber dem Sinne der früheren Ausführungen über den Transportmechanismus offensichtlich widerspricht.

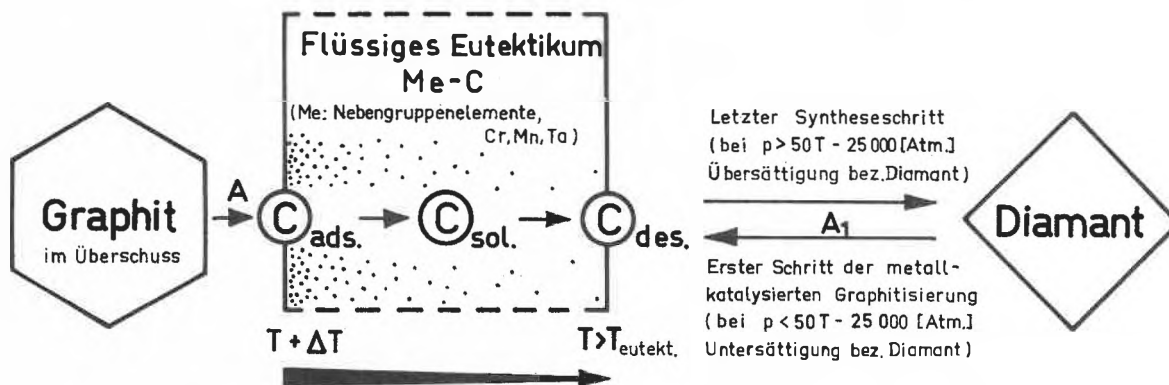


Abb. 1. Reaktionsschema der metallkatalysierten Diamantsynthese

der gelösten Kohlenstoffatome ein, die eine Gleichverteilung anstreben und so dem durch das Temperaturgefälle verursachten Zwangszustand entgegenwirken. Bei der Brownschen Bewegung der gelösten Atome treten m. a. W. von links nach rechts gerichtete Resultanten auf, die eine Verschiebung der in Abb. 1 dargestellten stationären Verteilung im Sinne einer Über-

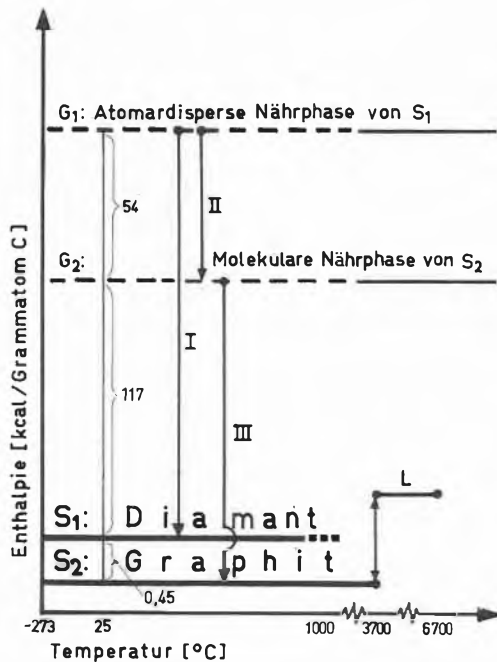


Abb. 2. Provisorisches Enthalpie-Temperatur-Diagramm des Kohlenstoffs. Die drei senkrechten Pfeile (s. Text) sind willkürlich auf der Abszisse verteilt worden

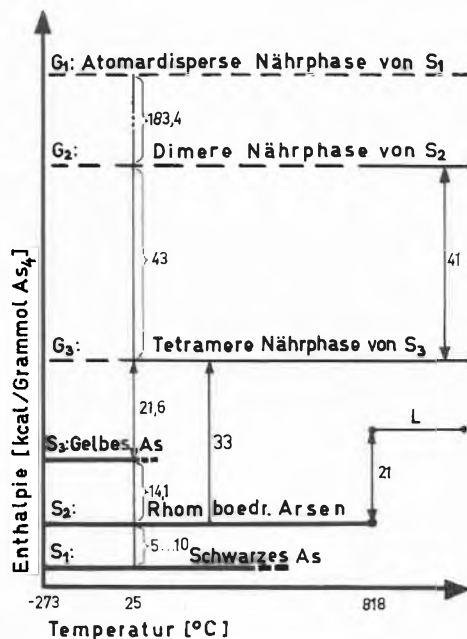


Abb. 3. Provisorisches Enthalpie-Temperatur-Diagramm des Arsens. Die Bezeichnung «schwarzes Arsen» ist hier wie in Tabelle 1^{1f} durch «rhombisches Arsen» zu ersetzen

sättigung der kälteren und einer Untersättigung der heißeren Schmelzpartien bewirken und den Eintritt zusätzlicher Kohlenstoffatome in letztere erlauben. Inwiefern sich der Diffusion in dickeren Schmelzschichten Konvektionseinflüsse überlagern, bleibt noch abzuklären. Ihr muß jedenfalls bei der Variante b) eine tragende Rolle beigemessen werden, während sie bei den isothermen Varianten a) und c) nur sekundär von Bedeutung ist. Die Varianten b) und c) sind dadurch ausgezeichnet und technisch interessant, daß sie eine Umwandlung weitaus größerer Kohlenstoffmengen zulassen, als dem Lösungsvermögen des betreffenden Schmelzvolumens entspricht.

Im Gegensatz zu diesen züchtungstechnischen Fragen der Reaktionsführung ist die wichtigste Frage nach der Bedeutung der empirischen Grenzkurve (2) bis jetzt noch nicht zufriedenstellend beantwortet worden. Das Vorzeichen des Druckkoeffizienten ist zwar dasselbe wie bei der metallkatalysierten Umwandlung farbloser Phosphor → schwarzer Phosphor, bei der KREBS *et al.*¹⁰ festgestellt haben, daß sich der Temperaturbereich für die Bildung des schwarzen Phosphors durch Druckanwendung (350 bis 450 Atm.) nach oben erweitert. Bei dieser Umwandlung ist aber wegen des Auftretens der roten Modifikation das Kennzeichen der Reversibilität nicht festzustellen, das nach unveröffentlichten Versuchen von BOVENKERK, BUNDY, DELAI und STRONG der metallkatalytischen Grenzkurve (2) zukommt: Unterhalb dieser Kurve wird nicht nur kein Diamant gebildet, sondern etwa vorhandener Diamant geht in Lösung bzw. wandelt sich in Graphit um.

Da eine Reversibilität bei der theoretischen Berechnung der klassischen Gleichgewichtskurve Graphit-Diamant vorausgesetzt wurde, lag es für CUSTERS *et al.* nahe, die metallkatalytische Grenzkurve (2) mit der Berman-Simon-Kurve (3) zu identifizieren, zumal sie auch im Vorzeichen des Richtungsfaktors miteinander übereinstimmen. Die beträchtlichen Diskrepanzen zwischen gemessenen und theoretisch berechneten Grenzdrücken (vgl. Tabellenwerte) führten CUSTERS *et al.* auf eine in der Rechnung nicht berücksichtigte, aber in der Praxis erforderliche kritische Mindestübersättigung zurück, die nach ihren Schätzungen etwa 20% betragen soll. Hiermit ist eine Brücke zwischen zwei grundverschiedenen Vorgängen geschlagen worden, die nach CUSTERS *et al.* doch gerade durch die Andersartigkeit ihrer Zwischenzustände voneinander getrennt sein sollen.

Für unsere Deutung der Grenzkurve (2) im Rahmen der schon mehrfach vertretenen Mehrstoffauffassung dient das in Abb. 2 gezeigte provisorische Enthalpie-Temperatur-Diagramm, das in Analogie zu den Diagrammen des Arsens (Abb. 3) und Phosphors¹⁷ aufgestellt wurde. In diesen Diagrammen nehmen die verschiedenen Modifikationen die kristallinen Grund-

¹⁷ Beitrag^{1b}, S. 58. Die obere Zahlenreihe lautet richtig: 54,5; 49,5; 53,1 (anstatt 53,2; 49,5; 49,4).

zustände S jedes der drei Elemente ein, die in Übereinstimmung mit der Erfahrung, aber im Widerspruch zur klassischen Auffassung vom absoluten Nullpunkt an koexistenzfähig sind. Die Existenzfähigkeit jedes kristallinen Grundzustands reicht jedoch nur bis zu einer spezifischen oberen Grenztemperatur, die normalerweise mit der Schmelztemperatur identisch ist. (Zur Vereinfachung werden die beiden farblosen Phosphor-modifikationen als eine Modifikation betrachtet und die Existenz der flüssigen Phasen L außer acht gelassen.)

Ein direkter Übergang von einem kristallinen Grundzustand zum andern ist nicht möglich. Jeder Grundzustand S entsteht nämlich nur aus seiner zugehörigen Nährphase G , die entweder gasförmig mit den in den Diagrammen verzeichneten Enthalpiewerten oder bei tieferen Temperaturen, als sie dem Gaszustand entsprechen, pseudogasförmig mit geringerer Enthalpie vorliegen kann. Die weniger dichten Hauptvalenzmodifikationen S_2 , d. s. Graphit, rhomboedrisches Arsen und roter Phosphor, werden z. B. aus ihren entweder gasförmig oder pseudogasförmig vorliegenden Nährphasen G_2 , d. s. C_2 (stellvertretend für alle nichtfesten Kohlenstoffphasen mit $n > 1$), As_2 , P_2 , gebildet.

Dagegen lassen sich die dichtesten Modifikationen S_1 , d. s. Diamant, rhombisches Arsen und schwarzer Phosphor, nur aus ihren pseudogasförmig vorliegenden Nährphasen G_1 , d. s. C_{atomar} , As_{atomar} und P_{atomar} , erzeugen, da letztere erst bei so hohen Temperaturen im gasförmigen Zustand auftreten, bei denen ihre Dichtmodifikationen S_1 gar nicht mehr existenzfähig sind. Abschreckprozesse zur Überbrückung dieser Kluft sind bisher nicht bekanntgeworden, da sich die ungewöhnlich große Dimerisierungstendenz ($G_1 \rightarrow G_2$) so nicht unterdrücken läßt; die Bildung der weniger dichten Modifikation ($G_2 \rightarrow S_2$) ist die zwangsläufige Folge. Dieser Sachverhalt kommt in Abb. 2 dadurch zum Ausdruck, daß nur der direkte Weg I zum Diamanten führt, während die Teilschritte II und III das Graphitgitter entstehen lassen. Die dimere Kohlenstoffphase ist m. a. W. nicht nur eine ungeeignete Ausgangsphase für die Diamantsynthese, sondern sie stellt auch eine Zwischenstufe dar, die übersprungen werden muß, wenn man von der geeigneten atomaren Kohlenstoffphase ausgehend den Diamantzustand erreichen will.

Die Bevorzugung der dimeren Phasen ist auch der Grund dafür, daß sich die Dichtmodifikationen S_1 im Gegensatz zu den weniger dichten Modifikationen S_2 nicht als solche sublimieren lassen. Diamant, rhombisches Arsen und schwarzer Phosphor bilden bei genügend hoher Erhitzung irreversibel die weniger dichten S_2 -Modifikationen, und zwar in den beiden letztgenannten Fällen *via* Verdampfung ($S_1 \rightarrow G_2 \rightarrow S_2$). Allgemeingültige Stabilitätsvergleiche S_1 gegen S_2 lassen sich aber ebensowenig auf dieser Irreversibilität, die auch unter hohen Drucken erhalten bleibt, wie auf den klassischen Kriterien aufbauen, was im folgenden Sonderfall zu beachten ist.

Der Diamant weist weder einen Schmelzpunkt noch einen Dampfdruck auf, obwohl er die thermisch weniger stabile Gitterbindung besitzt. Oberhalb von 1000 bis 1200 °C beginnt er, sich ähnlich wie eine hochmolekulare organische Substanz zu zersetzen, indem er sukzessive Kohlenstoffpartikeln von seinem Gitter abspaltet, die sich dann *irreversibel* in Form des thermisch stabileren Graphits kondensieren¹⁶:

Diamant \rightarrow Abgespaltene Kohlenstoffpartikel \rightarrow Graphit.

Diese bisher irrtümlich als Gitterumlagerung aufgefaßte Graphitisierung läßt sich im Hinblick auf das Verhalten anderer Nichtmetalle als eine «mißglückte» oder Pseudoformierung bezeichnen. Sie wird, wie BRIDGMAN¹⁴ und später BOVENKERK *et al.*⁷ gezeigt haben, durch Anwendung hydrostatischer Drucke gehemmt, wobei auch die untere Graphitisierungstemperatur um so mehr steigt, je höher der angewandte Druck ist. Die thermische Stabilität des Diamanten wird also mit wachsendem Druck nach höheren Temperaturen erweitert.

Das ist aus der für Normaldruck geltenden Abb. 2 nicht ersichtlich. Die Aktivierungswärme der Abspaltung ist etwa gleich groß wie die C-C-Bindungsenthalpie des Diamantgitters, was sich direkt aus der Temperaturabhängigkeit der Graphitisierungsgeschwindigkeit berechnen und indirekt aus der unteren Graphitisierungstemperatur abschätzen läßt. Das Aktivierungsvolumen (\equiv spezifisches Volumen des aktiven Zwischenzustands) ergibt sich aus den Messungen BRIDGMANS zu 120 cm³ (EYRING und CAGLE¹³: 63 cm³), während es BOVENKERK *et al.*⁷ aus eigenen Meßergebnissen zu 160 cm³ abgeschätzt haben. Die abgespaltene Kohlenstoffpartikel sind aus bindungstheoretischen Gründen als atomardispers anzusehen; ihre Enthalpie ist aber beträchtlich kleiner als die der in Abb. 2 dargestellten Grenzform des gasförmigen atomaren Kohlenstoffs.

Trotz äußerer Ähnlichkeit mit dieser katalysatorfreien Graphitisierung verläuft das Inlösungsgehen vorhandener Diamantkristalle im flüssigen Katalysator-Eutektikum unterhalb der Grenzkurve (2) grundsätzlich anders und steht eher zu dem kostspieligen historischen Aufkohlungsversuch von GUYTON DE MORVEAU in Parallele. Die atomweise Auflösung des Diamantgitters erfolgt hier nicht mehr rein thermisch, sondern über die aktivierte (A_1) Adsorption an der flüssigen Grenzfläche, die adsorbierten Atome wandern in das Schmelzinnere, wo sie unbegrenzt existenzfähig sind, der Prozeß verläuft mit größerer, vermutlich vom verwendeten Katalysatormetall und eventuell vorhandenen Drittstoffen abhängiger Geschwindigkeit und ist vor allem *reversibel*. Er stellt die Umkehrung des letzten Syntheseschritts (Abb. 1, rechts) dar, an den sich bei Umkehrung des Temperatur- und Sättigungsgefälles innerhalb der Schmelze alle anderen Syntheseschritte in umgekehrter Richtung (in Abb. 1 von rechts nach links) anschließen können. Der letzte Schritt dieser metallkatalysierten Graphitisierung verläuft über das C_2 -Molekül als Zwischenstufe, was aber in Abb. 1 aus Übersichtsgründen nicht verzeichnet ist.

Die empirische Grenzkurve (2) gibt nun für verschiedene Temperaturen die Drucke an, bei denen die Auflösungsgeschwindigkeit des Diamanten in der betreffenden Schmelze ebenso groß ist wie die Geschwindigkeit des letzten Syntheseschritts in der schematischen Abb. 1. An der rechten Grenzfläche herrscht in diesem Zustand tatsächlich ein Gleichgewicht, aber entgegen der allgemein vertretenen Auffassung nicht das hypothetische thermodynamische Gleichgewicht



sondern ein Sättigungsgleichgewicht



mit dem flüssigen Katalysator-Eutektikum als Lösungsmittel.

Die Grenzkurve vom Typus der von BOVENKERK *et al.*⁷ graphisch dargestellten Kurve trennt nicht das im klassischen Sinne stabile Existenzfeld des Graphits von dem des Diamanten, sondern das *der in bezug auf Diamant untersättigten gegen das der in bezug auf Diamant übersättigten Lösung des atomardispersen Kohlenstoffes in dem betreffenden flüssigen Lösungsmittel*. Vom kinetischen Standpunkt ist zwar für die Diamantabscheidung – außer einer dem Betrage nach offensichtlich sehr kleinen Aktivierungsenergie der Keimbildung – das Vorhandensein eines Ostwald-Miers-Bereichs vorzusetzen, der aber so schmal sein dürfte, daß er wegen der meßtechnisch bedingten Unschärfe der Grenzkurve zurzeit noch nicht experimentell bestimmbar ist. Dessenungeachtet ist die Ableitung eines kritischen Mindestübersättigungsgrads aus der hypothetischen Gleichgewichtskurve vom Typus der Berman-Simon-Kurve (3) nach den obigen Ausführungen jetzt schon als sinnlos zu erkennen.

Die Funktion des Katalysatormetalls besteht darin, daß es

- a) an seiner Grenzfläche den atomweisen Abbau des Graphit- bzw. Diamantgitters mittels aktivierter (A bzw. A_1) Adsorption durchführt und
- b) die zwischen einzelnen Kohlenstoffatomen normalerweise auftretenden, starken Anziehungskräfte soweit schwächt, daß sie bei viel niedrigeren Temperaturen, als sie der Gaszustand erfordert, unbegrenzt existenzfähig sind.

Für ein bestimmtes Lösungsmittel, das aus einem oder mehreren Katalysatormetallen und Drittstoffen, wie z. B. Silicium, bestehen kann, findet man die mildesten Synthesebedingungen im Schnittpunkt der Kurven vom Typus der Gleichungen (1) und (2). Für Nickel liefern diese Gleichungen

$$p \approx 61000 \text{ Atm. und } T \approx 1450 \text{ }^\circ\text{C},$$

wobei aber zu bemerken ist, daß sich im Schnittpunkt die Unsicherheiten der beiderseitigen Messungen und Auswertungen überlagern und daß die Kurve (2) unterhalb von 1600 °C nicht mehr streng linear verläuft. Nach den obigen Ausführungen hat eine Extrapolation der Grenzkurve (2) über diesen Schnittpunkt hinaus nach tieferen Temperaturen bzw. Drucken nur dann einen Sinn, wenn man damit die Unterkühlungsfähigkeit des betreffenden kohlenstoffgesättigten Lösungsmittels zum Ausdruck bringen will. Eine in diesem Sinne metastabile Synthese des Diamanten muß aber – unabhängig von den zahlreichen klassischen Spekulationen über seine metastabile Bildungsmöglichkeit¹² – als aussichtslos erscheinen.

Die genaue Ermittlung dieser Schnittpunkte und der zugrunde liegenden Kurven ist nicht nur von theoretischem Interesse: Milde Synthesebedingungen erfordern zwar längere Wachstumszeiten, sie erhöhen aber die Lebensdauer der Druckkammerteile einschließlich der Dichtungen usw. und erlauben eine optimale Kontrolle des Reaktionsablaufs; die gleichzeitige Reduzierung von Wachstums- und Keimbildungsgeschwindigkeit begünstigt das regelmäßige Kristallwachstum und hat stets eine qualitative, oft auch eine quantitative Ausbeuteverbesserung je Druckversuch zur Folge.

V. Schlußbemerkung

Die Diamantsynthese hat in den vergangenen Jahren nicht nur einen neuen Produktionszweig geschaffen und der Industrie ein überlegenes Schleifmittel geliefert, sondern auch der Wissenschaft starke Impulse gegeben, die für die Hochdruckforschung und die experimentelle Chemie und Mineralogie von unschätzbarem Wert sind. Sie dürfte auch in Zukunft den Anstoß geben, um die zahlreichen Erklärungslücken und Widersprüche bei der Anwendung der klassischen Polymorphielehre auf die im Sinne von W. HÜCKEL artfremde Gitter bildende Systeme zu beseitigen.

Das wachsende experimentelle Material läßt es immer deutlicher werden, daß der Diamant entgegen der allgemein vertretenen Auffassung nicht die instabile bzw. metastabile Hochdruckmodifikation ist, der sich mit dem Graphit in ein Zustandsdiagramm teilen muß und mit ihm ein thermodynamisches Gleichgewicht bildet. Er stellt vielmehr eine besondere Form der Materie Kohlenstoff dar, die sich vom kinetischen Standpunkt hauptsächlich in der thermischen Stabilität der Gitterbindung und der Atomzahl ihrer Nährphase vom Graphit unterscheidet.

Herrn Dr. K. RAST, Lübeck, danken wir für förderliche Diskussionen, der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft für die Genehmigung zur Veröffentlichung.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Über zwei neue Oxidchloride des 5-wertigen Niobs*

Ein einfacher Versuch zeigt, daß neben den bisher bekannten Nioboxidchloriden, dem nadeligen NbOCl_3 und dem kürzlich von SCHÄFER¹ nachgewiesenen $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$, noch weitere Oxidchloride existieren.

Sublimiert man NbOCl_3 , das man beispielsweise nach der Vorschrift von GUT² darstellen kann, im evakuierten und abgeschmolzenen Glasrohr von etwa 350° gegen Zimmertemperatur, so findet stets gleichzeitig mit der Sublimation eine teilweise Zersetzung statt.

In der heißen Zone bleibt ein blauer Körper als Rückstand, der auf Grund der Analyse, des Röntgendiagrammes und seiner Farbe als $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ anzusprechen ist.

Im Temperaturgefälle am Ofenrand folgen sich vier morphologisch deutlich unterscheidbare Sublimate, und zwar, vom kältern Ende her:

1. Gelbe Kristalle des NbCl_5 .
2. Ein kompaktes weißes Sublimat der Zusammensetzung NbOCl_3 .
3. Nadelige Kristalle von NbOCl_3 .
4. Ein hellgraues lockeres Sublimat der Zusammensetzung NbO_2Cl .

aber reproduzierbares Röntgendiagramm. Unter Verwendung einer Trockenbox in frische Sublimationsrohre umgefüllt, liefern sowohl das kompakte NbOCl_3 wie auch das nadelförmige je wieder einen kompakten und einen nadeligen Anteil³.

Diese Tatsachen führen zum Schluß, daß NbOCl_3 in zwei Modifikationen auftritt, nämlich der bekannten nadelförmigen und einer bisher nicht beschriebenen kompakten. Die nadelförmige bildet sich bei langsamerer, die kompakte bei schnellerer Abkühlung. Die Kristallstruktur der nadelförmigen Modifikation besteht aus durchlaufenden, zur Nadelachse parallelen Doppelketten⁴. Da einige starke Interferenzen bei beiden Modifikationen nahezu übereinstimmen, könnte vermutet werden, daß die kompakte Modifikation aus ähnlichen, aber diskreten Atomgruppierungen aufgebaut ist.

Zu 4: Das lockere hellgraue Sublimat, das sich vom nadeligen NbOCl_3 auf Grund seines Aussehens leicht abtrennen läßt, bildet sich stets nur in geringer Menge, aus 5 g NbOCl_3 entstehen etwa 100 mg. Als neue Verbindung wird es charakterisiert durch ein eigenes Röntgendiagramm. Drei Analysen lieferten folgende Werte: Gew. % Nb; Gew. % Cl: a) 57,80; 22,31.

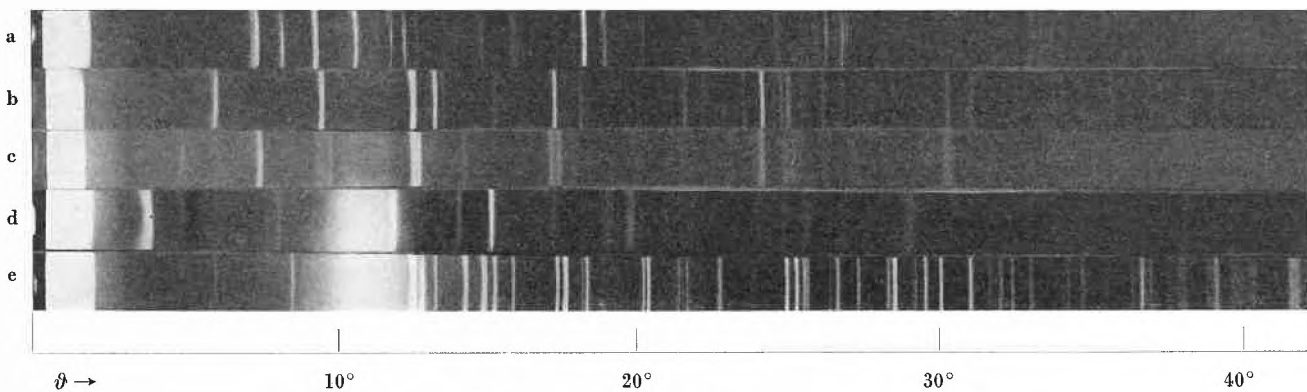


Abb. 1

Zu 2: Das kompakte weiße Sublimat weist innerhalb der analytischen Genauigkeit dieselbe Zusammensetzung auf wie die nadeligen Kristalle des NbOCl_3 , dagegen ein von dem des nadeligen NbOCl_3 verschiedenes,

b) 58,06; 21,94. c) 59,27; 19,66. Berechnet 57,94; 22,11. Die Probe c) unterschied sich schon äußerlich von a) und b), indem sie etwas dunkler gefärbt war. Vermutlich war das Sublimationsrohr nach einer Unterbrechung des Versuches zur Kontrolle etwas tiefer in den Ofen eingeschoben, so daß eine nachträgliche Zersetzung ein-

* Eingegangen am 15. Mai 1961

¹ H. SCHÄFER, E. SIBBING und R. GERKEN, *Z. anorg. allg. Chem.* 307 (1961) 163–73.

² R. GUT und G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 2156–63.

³ G. DEAK, Liz. Arbeit, Bern 1960 (nicht abgeschlossen).

⁴ D. E. SANDS, *Acta Crystallogr.* 12 (1959) 21–3.

setzte. Tatsächlich zersetzt sich NbO_2Cl , wenn es in einer Trockenbox von den übrigen Sublimaten abgetrennt und in ein neues Sublimationsrohr umgefüllt wird, beim erneuten Erhitzen im Temperaturgefälle $350^\circ/\text{Zimmertemperatur}$ zu $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ und NbOCl_3 .

In Abb. 1 sind die Röntgendiagramme der in dieser Mitteilung erwähnten Verbindungen wiedergegeben, nämlich:

- a) NbCl_5 .
- b) NbOCl_3 nadelförmige Modifikation.
- c) NbOCl_3 kompakte Modifikation.
- d) NbO_2Cl .
- e) $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$.

K. HUBER und I. BAUNOK

Institut für anorganische, analytische
und physikalische Chemie der Universität Bern

Chronique Chronik Cronaca

Ehrungen. Die Amerikanische Akademie der Künste und Wissenschaften hat an ihrer 181. Jahresversammlung WERNER KUHN, Professor für physikalische Chemie an der Universität Basel, und HEINZ HOPF, Professor für höhere Mathematik an der ETH, Zürich, zu Ehrenmitgliedern ernannt.

Universität Basel. Dr. HANS RUDOLF STRIEBEL hat sich für das Gebiet der Experimentalphysik habilitiert.

Universität Genf. Der Genfer Staatsrat hat den bisherigen Lehrbeauftragten und assoziierten Professor GEORGES BÉNE zum außerordentlichen Professor für Spektroskopie ernannt und Professor ERNST HEER, Rochester (USA), als Ordinarius für experimentelle Kernphysik an die Universität Genf berufen.

Universität Zürich. Es haben sich habilitiert: Dr. HUBERT WINKLER für Experimentalchemie und Dr. ALBRECHT RYTZ für Experimentalphysik.

Eidgenössische Technische Hochschule. Dr. Ing. BORUT MARINCEK, bisher Privatdozent und Lehrbeauftragter an der ETH, wurde zum ordentlichen Professor für Metallurgie, Gießereikunde und metallische Werkstoffe ernannt und Dr. WERNER KÄNZIG, dipl. phys. ETH, zum ordentlichen Professor für Experimentalphysik, insbesondere Festkörperphysik. – Zu Assistenzprofessoren wurden ernannt: Dr. phil. FRITZ HEINRICH und Dr. sc. nat. JEAN MÜLLER für Experimentalphysik und Dr. sc. math. WALTER SCHUMANN für Mechanik. – Dr. sc. techn. W. SIMON hat sich für das Gebiet der Instrumentalanalyse in der organischen Chemie habilitiert.

Marcel-Benoist-Stiftung. Der Bundesrat hat vom Rücktritt von Prof. Dr. G. BICKEL, Genf, als Mitglied der Verwaltungskommission der Marcel-Benoist-Stiftung Kenntnis genommen. Für die Amtsdauer 1961–1964 ist die Verwaltungskommission wie folgt bestellt worden: Prof. Dr. E. GÄUMANN (ETH, Zürich), Prof. Dr. K. BERNHARD (Universität Basel), Prof. Dr. R. SIGNER (Universität Bern), Prof. Dr. A. MÜLLER (Universität Fribourg), Prof. Dr. E. MARTIN (Universität Genf), Prof. Dr. A. VANNOTTI (Universität Lausanne), Prof. Dr. F. FIALA (Universität Neuenburg), Prof. Dr. H. R. SCHINZ (Universität Zürich).

Eidgenössische Pharmakopöekommission. Der Bundesrat hat in die Eidgenössische Pharmakopöekommission gewählt: PD Dr. med. BERNARD COURVOISIER, La Chaux-de-Fonds, und Prof. Dr. med. SVEN MOESCHLIN, Solothurn.

Neuer wissenschaftlicher Berater in Washington. Zum neuen wissenschaftlichen Berater der schweizerischen Botschaften in Washington und Ottawa, mit Sitz in Washington, wurde Dr. REINHOLD STEINER gewählt. Dr. STEINER ist Chemie-Ingenieur der ETH, besitzt ein Diplom des Imperial College sowie den Dokortitel der Universität London. Zurzeit ist er in den USA in der wissenschaftlichen Forschung tätig.

Aus der Tätigkeit der schweizerischen Kommission für Atomwissenschaft (KWA) im Jahre 1960. Im Jahre 1960 erfolgten durch die KWA 98 Zusprachen, von denen 16 mit einem Gesamtbetrag von 1343742 Franken das Fachgebiet der Chemie betrafen. Bei den von der KWA unterstützten Forschungsprojekten sind Fortschritte zu verzeichnen im Hinblick auf die rationelle Trennung von Isotopen. Eine starke Ausdehnung erfuhr die Anwendung von Radioisotopen als Markiersubstanz, wobei die KWA aber nur solche Projekte unterstützt, denen neue Ideen zugrunde liegen. Großes Interesse bringt die Kommission der Untersuchung der durch ionisierende Strahlen hervorgerufenen chemischen Änderungen verschiedener Stoffe entgegen, da diese Arbeiten für die Reaktortechnik von größter Bedeutung sind.

Kredite für Raumforschung. Der Senat der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft beschloß, die eidgenössischen Räte für das Jahr 1962 um Gewährung von zusätzlichen Mitteln in der Höhe von 75 000 Franken zu ersuchen, die vor allem der letztes Jahr neugegründeten Kommission für Weltraumforschung zugute kommen sollen. Der Kredit für das laufende Jahr beträgt 380 000 Franken.

Ciba kauft Land im Kanton Freiburg. Die Ciba Aktiengesellschaft, Basel, hat in den Gemeinden Marly-le-Grand und Marly-le-Petit rund 340 000 m² Land gekauft. Der Kauf erfolgte durch die Freiburger Firma Tellko, deren Aktienmehrheit im Januar dieses Jahres an die Ciba übergegangen ist. Zweck dieser Verbindung ist die Entwicklung photochemischer Produkte durch die Basler Firma im Kanton Freiburg.

Neues europäisches Forschungsinstitut bei Genf. In Cologny (Genf) wurde ein europäisches Forschungsinstitut der American Cyanamid Company eingeweiht. Die Forschungsarbeiten in den sechzig Laboratoriumsräumen werden sich auf folgende Gebiete erstrecken: organische Chemie, Hochpolymerchemie, anorganische Chemie und Festkörperphysik. Es sollen angesehen europäische Gelehrte und europäische Forschungsmethoden herangezogen werden.

Richard-Glockner-Preis. Dieser anlässlich der Feier des 40-jährigen Bestehens des Röntgeninstituts der Technischen Hochschule Stuttgart von Dr.-Ing.h.c., Dr. rer. nat. R. SEIFERT, Hamburg, gestiftete Preis in der Höhe von 2000 DM soll jährlich für die beste in deutscher Sprache erschienene Arbeit auf röntgenphysikalischem oder metallphysikalischem Gebiet verliehen werden.

V. Du Vigneaud 60jährig. Am 18. Mai 1961 vollendete Professor V. DU VIGNEAUD, Leiter der Abteilung für Biochemie am Cornell University Medical College, New York, Nobelpreisträger für Chemie 1955, das 60. Lebensjahr.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

- Basler Chemische Gesellschaft.** 15. Juni: Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH (Laboratorium für anorganische Chemie der ETH, Zürich), Selektivität im Verhalten der Metallionen. – 29. Juni: Prof. Dr. E. HEILBRONNER (Laboratorium für organische Chemie der ETH, Zürich), Thema noch unbekannt.
- Berner Chemische Gesellschaft.** 9. Juni: Auswärtige Sitzung gemäß besonderem Programm. – 16. Juni: Prof. Dr. C. G. SWAIN (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., USA), The Detection of Transient Intermediates in Polar Displacement Reactions. – 30. Juni: Hauptversammlung und Vortrag von Prof. Dr. O. HÖGL (Eidgenössisches Gesundheitsamt, Bern), Beurteilung des Wertes von Lebensmitteln.
- Chemische Gesellschaft Zürich.** 14. Juni: Dr. K. VOGLER (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), Synthesen in der Polymyxin-Reihe. – 21. Juni: Prof. Dr. G. W. KENNER (Department of Organic Chemistry, The University of Liverpool), Thema noch unbestimmt.
- Photographisches Kolloquium ETH, Zürich.** 22. Juni: G. BARNSTEDT (Optische Werke Jos. Schneider & Co., Bad Kreuznach), Vario-Objektive, ihre Anwendung und ihr Aufbau. – 6. Juli: Dr. J. EGGERS (Agfa AG, Leverkusen-Bayerwerk), Gegenwärtige Anschauungen über den Mechanismus und die Kinetik der Farbreaktion.
- Société Chimique de Genève.** 14. Juni: Prof. Dr. C. G. SWAIN (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., USA), The Detection of Transient Intermediates in Polar Displacement Reactions.
- Achema 1961.** Am 9. Juni 1961 wird in Frankfurt am Main die Achema 1961, 13. Ausstellungstagung für chemisches Apparateswesen, eröffnet. Sie dauert bis zum 17. Juni.
- Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft.** Die Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft wird vom 22. bis 24. September 1961 in Biel stattfinden. Für 1962 ist Scuol-Tarasp als Tagungsort vorgesehen.
- International Packaging Exhibition.** In den Olympiahallen in London findet vom 5. bis 15. September 1961 eine internationale Ausstellung für Verpackungswesen statt. Auskunft erteilt: Engineering in Britain, 9 Malcolm Road, London SW 19.
- Internationale Konferenz über die Anwendung von Radioisotopen in Medizin und Tierbiologie.** Als gemeinsame Veranstaltung der Internationalen Atomenergie-Organisation (IAEO), der Ernährungs- und Landwirtschaftsorganisation der Vereinigten Nationen (FAO) und der Weltgesundheitsorganisation (WHO) findet vom 21. November bis 1. Dezember 1961 in

Mexico City eine internationale Konferenz über die Anwendung von Radioisotopen in den medizinischen Wissenschaften und der Tierbiologie statt. Interessenten wollen sich umgehend mit dem Büro des Delegierten für Fragen der Atomenergie, Effingerstraße 55, Bern, in Verbindung setzen.

Technical Bulletin der Engelhard Industries. Die Firma Engelhard Industries, Inc. (Newark, USA) gibt vierteljährlich ein Bulletin heraus, dessen erster Jahrgang soeben abgeschlossen wurde. Neben Arbeiten aus dem Gebiete der Metallforschung werden Zusammenfassungen von ausgewählten amerikanischen Patentschriften veröffentlicht. Das *Technical Bulletin* kann bezogen werden durch das Technical Service Department, Engelhard Industries, Inc., 75 Austin Street, Newark 2, New Jersey (USA).

Broschüre über Hydroäthylcellulose. Eine neue, 16 Seiten umfassende Broschüre über die Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten der Cellosize-Hydroäthylcellulose ist von der Union Carbide International Company, Division of Union Carbide Corporation, in deutscher Sprache herausgegeben worden. Cellosize-Hydroäthylcellulose ist ein nichtionisierendes synthetisches Kolloid, das sich in kaltem und warmem Wasser ohne weiteres auflöst. Bestellungen der Broschüre in deutscher Sprache sind unter Bezugnahme auf «RICC-16 G 60, Cellosize Hydroäthyl Cellulose» zu richten an das Chemicals Department, Union Carbide International Company, 270 Park Avenue, New York, N. Y., USA.

Datenblatt über (Tri-n-Butyltin)-Oxid Marke TBTO. Ein neues technisches Datenblatt, das die chemischen und physikalischen Eigenschaften und Gebrauchsmöglichkeiten von TBTO enthält, ist durch die Metal & Thermit International Corporation erhältlich. TBTO gehört zu einer neuen Klasse organometallischer Verbindungen, die zur Kontrolle von Pilzen, Bakterien, Algen und Seeorganismen dienen. Anforderungen sind zu richten an Metal & Thermit International Corporation, 100 Park Avenue, New York 17, N. Y., USA.

Fabrik für Malein-anhydrid in Italien. Durch einen Kontrakt der Firmen Bombrini Parodi-Delfino S.p.A. (Italien) und Scientific Design Company (USA) wurde die Errichtung einer Anlage für die Herstellung von Malein-anhydrid, basierend auf der Luftoxydation von Benzol, in Colferro (Italien) beschlossen.

75 000 neue chemische Verbindungen im Jahre 1960. Wie das Inhaltsverzeichnis des *Index chemicus* ergibt, wurden im Jahre 1960 75 000 neue chemische Verbindungen beschrieben. Etwa ein Viertel davon, nämlich 19 000, wurden von USA-Wissenschaftlern hergestellt, 9 000 von Forschern des Ostblocks und 7 000 von japanischen Chemikern.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

2. Symposium über makromolekulare Stoffe

Am 26., 27. und eventuell 28. Oktober 1961 veranstaltet der Schweizerische Chemiker-Verband in der ETH in Zürich das zweite Symposium über makromolekulare Stoffe.

Arbeitsgebiet: *Polyadditionsprodukte*
 A. Chemie der Polyadditionsprodukte
 B. Anwendung der Polyadditionsprodukte

Neben Kurzvorträgen wird das Tagungsprogramm fünf Hauptvorträge (auf Einladung) enthalten. Interessenten, welche einen Kurzvortrag (Rededauer maximal 20 Minuten) halten möchten, werden gebeten, sich bis zum 15. Juni bei der Ge-

schaftsstelle des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Seefeldstraße 8, Zürich 8, anzumelden. Das vollständige Programm wird in einer späteren *Chimia*-Nummer veröffentlicht.

Neue Mitglieder

Moesch Rainer, dipl. Ing.-Chem., Drusbergstraße 135,
 Zürich 7/53
 Schmid Peter, dipl. Chemiker, Reiterstraße 2, Bern

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 9 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Radioisotope in der Materialprüfung

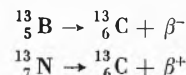
Diskussionstagung des Schweizerischen Verbandes für Materialprüfungen der Technik am 19. April 1961 in Zürich

Die unter dem kundigen Vorsitz von Professor E. AMSTUTZ, dem Direktionspräsidenten der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, im großen Hörsaal des Physikgebäudes der ETH abgehaltene Tagung wurde gemeinsam vom Schweizerischen Verband für Materialprüfungen der Technik (SVMT), von der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie (SVA), vom Schweizerischen Chemiker-Verband (SchV) und vom Schweizerischen Ingenieur- und Architekten-Verein, Sektion Zürich (ZIA), veranstaltet, mit dem Ziel, die zahlreiche Zuhörerschaft aus Wissenschaft und Technik mit dem neuen Gebiet der Anwendung von Radioisotopen, insbesondere in der Materialprüfung, bekanntzumachen.

Kernphysikalische Grundbegriffe (Prof. Dr. P. MARMIER, ETH, Zürich). Der einleitende Vortrag befaßte sich mit den kernphysikalischen Grundlagen der Radioaktivität. Die *Atomkerne* bestehen in ihrem Aufbau aus einer Kombination von Protonen und Neutronen, den sogenannten Nucleonen, wobei die Anzahl positiv geladener Protonen (Z) die kernphysikalischen und indirekt über die Atomhülle die allgemeinen chemischen Eigenschaften bestimmen, während die Neutronenzahl (N) bloß zur Kernmasse ($A = N + Z$) beiträgt. Bei den leichten stabilen Kernen ist die Neutronenzahl ungefähr gleich der Protonenzahl, mit zunehmender Kernladungszahl werden zur Stabilisierung sukzessiv mehr Neutronen eingebaut. Auch der stabile Kern ist ein sehr dynamisches System, das sich durch die Heisenbergsche Unschärferelation beschreiben läßt; die Nucleonen besitzen in ihrem «Ruhezustand» Energien von 20 bis 50 MeV, im Vergleich dazu sind die Energien chemischer Bindungen um mehr als das Zehnmillionenfache kleiner. Die kernphysikalische Energieeinheit 1 Elektronenvolt (eV) beträgt $1,60 \cdot 10^{-12}$ erg oder $3,83 \cdot 10^{-20}$ cal. Die *Kernenergie* ist kein Kontinuum, sondern, ähnlich dem Elektronenaufbau der Atomhülle, bestehen auch im Kern diskrete Energieniveaus, über die die Kernspektren Auskunft geben. Die zentrale Frage, woher die Kernkräfte, die als solche noch weitgehend unbekannt sind, kommen, ist heute nach den Ausführungen des Referenten noch nicht geklärt. Ihre Eigenschaften sind viel komplizierter als etwa die Gravitations- und elektrischen Kräfte, die ja bekanntlich dem einfachen $\frac{1}{r^2}$ -Abstandsgesetz gehorchen. Die Größe der Bindungsenergien im Kern kommt darin zum Ausdruck, daß die gemessene Kernmasse kleiner ist als die Summe der Eigenmassen der Nucleonen: $M_{\text{Kern}} \neq ZM_{\text{Proton}} + NM_{\text{Neutron}}$. Diesem Massendefekt entsprechen Bindungsenergien von 8 bis 9 MeV pro Nucleon für Kerne der Elemente Sauerstoff bis zu den Eisenmetallen; er nimmt bei den hohen Elementen allmählich ab, wodurch es zum Energiegewinn bei der Spaltung des Urankerns kommt.

Die Stabilität der Kerne wurde anhand der parabolischen Bindungsenergiekurven der Isobare = Kerne gleicher Massenzahl A in Abhängigkeit der Kernladungszahl Z anschaulich erläutert. Von isobaren Kernen ungerader Massenzahl bildet nur eine Protonen/Neutronen-Kombination einen stabilen Kern, z. B. für $A = 13$ ist einzig ${}^{13}_6\text{C}$ stabil, während ${}^{13}_5\text{B}$ und ${}^{13}_7\text{N}$ instabil sind und sich durch radioaktiven Zerfall in ${}^{13}_6\text{C}$ umwandeln. Neutronenüberschußkerne wie ${}^{13}_5\text{B}$ bilden durch β^- -Zerfall unter Aussendung eines Elektrons ein Neutron in ein Proton um, umgekehrt verwandelt sich bei Protonenüberschußkernen wie

${}^{13}_7\text{N}$ durch β^+ -Zerfall unter Aussendung eines Positrons ein Proton in ein Neutron:



Der radioaktive Zerfall gehorcht dem exponentiellen Abfallgesetz

$$\begin{aligned} -dN &= N \cdot \lambda \cdot dt \\ N(t) &= N_0 e^{-\lambda t}, \end{aligned}$$

wobei aus der Zerfallskonstante λ die für jeden Kernzerfall charakteristische Halbwertszeit $T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda}$ hervorgeht. Der Zerfall eines ganz bestimmten Kerns aus dem Verband eines radioaktiven Präparates ist statistisch. Diese Zufälligkeit des radioaktiven Zerfalls wurde eindrücklich durch die Eido-phor-Fernsehübertragung der Kondensationsspuren von α -Teilchen eines Poloniumpräparates in einer Wilson-Nebelkammer demonstriert.

Beim für die praktische Anwendung von Radioisotopen wichtigen β -Zerfall treten neben Elektronen oder Positronen mit negativer bzw. positiver elektrischer Ladung die durch PAULI vor mehr als zwanzig Jahren hypothetisch erkannten, kürzlich experimentell aufgefundenen Neutrinos – ein ladungs- und masseloses Teilchen – auf, die die Restenergie der β -Teilchen, die ein breites Energieband an Stelle der eigentlich zu erwartenden diskreten Zerfallsenergie aufweisen, mitführen. Der beim Zerfall entstandene Kern verbleibt häufig in einem angeregten Zustand, dessen Energie durch γ -Strahlen – energiereiche Photonen – schrittweise abgegeben wird. Die mittlere Lebensdauer beim β -Zerfall ist allgemein relativ sehr lang (die Halbwertszeiten variieren von Sekunden bis Tausende von Jahren) im Vergleich zum Zeitgeschehen in einem Kern (10^{-20} s), als Folge der komplizierten Zerfallsvorgänge. Die β -Teilchen lassen sich als geladene Teilchen sehr einfach in Entladungszählrohren messen, z. B. Geiger-Müller- oder Proportionalzählrohre. Die γ -Strahlen andererseits lassen sich nur als Folge ihrer sekundären energie- und materialabhängigen Absorptionsreaktionen: Photoeffekt, Compton-Effekt, Paarbildungseffekt, messen. Besondere Bedeutung erlangten die Szintillationszähler, die die durch die γ -Quanten z. B. in einem Natriumjodidkristall hervorgerufenen Lichtblitze nach Verstärkung in Photoelektronen Multiplikatoren ausnützen, da sie zugleich die Energie der γ -Quanten zu messen gestatten, so daß in Szintillations-Vielkanalspektrometern γ -Spektren sich direkt aufnehmen lassen.

Produktion und Liefermöglichkeiten von Radioisotopen (Dr. P. GRAF und H. HÜGLI, Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen). Der Großteil der natürlichen Elemente besteht aus Atomkernen mit stabilen Protonen/Neutronen-Konfigurationen. Einzig die höchsten Elemente des Periodischen Systems, Uran und Thorium, mit ihren Folgeprodukten bis zu Thallium, sowie einige wenige leichte Kerne, z. B. Kalium-40, sind radioaktiv. Die Herstellung von Radioisotopen beruht auf der Möglichkeit, durch Kernreaktionen, bei denen Projektile von Elementarteilchen oder leichter Kerne in den beschossenen Kern eindringen, das Protonen/Neutronen-Verhältnis aus dem stabilen Bereich zu verschieben. Es entstehen dabei radioaktive Atomarten mit Kernen gleicher Kernladung, aber verschiedener Massenzahl, wie die natürlich vorkommenden Elemente: die *Radioisotope*. Auch die natürlichen Elemente bestehen mit Ausnahme von 23 Reinelementen, z. B. Na, Al, Mn, Co, Au, aus mehreren, indessen stabilen Kernen gleicher Protonenzahl, aber ungleicher Neutronenzahl: den

Isotopen. Als Projektile für Kernreaktionen lassen sich vor allem Protonen, Neutronen, Heliumkerne, aber auch γ -Quanten verwenden. Die geladenen Teilchen müssen eine große Energie besitzen, damit sie die abstoßenden Kräfte des ebenfalls positiv geladenen Kerns überwinden können. Zu diesem Zweck hat man Beschleunigungsmaschinen (Zyklotron, Synchrotron, Linearbeschleuniger) gebaut, die allerdings nur eine verhältnismäßig kleine Zahl von Geschossen pro Zeiteinheit produzieren.

Ein ideales Geschöß bilden dagegen *Neutronen*, die als ungeladene Teilchen in den Zielkern eindringen und in Kernreaktoren in großen Mengen zur Verfügung stehen: in Materialprüfungsreaktoren 10^{13} bis 10^{15} Neutronen/s·cm². Der Kernreaktionsverlauf mit Neutronen, d. h. der sogenannte Wirkungsquerschnitt, hängt von der Art des bestrahlten Kerns und von der kinetischen Energie der Neutronen ab. Thermische Neutronen (0,025 eV) bilden in (n, γ)-Reaktion die um 1 Massenzahl schwereren Kerne der bestrahlten Isotope des gleichen Elementes, z. B.

in Mangan $^{55}\text{Mn}(n, \gamma) \text{ } ^{56}_{25}\text{Mn}^* (T_{1/2} 2,58 \text{ h})$

in Silber $\left\{ \begin{array}{l} ^{107}_{47}\text{Ag}(n, \gamma) \text{ } ^{108}_{47}\text{Ag}^* (T_{1/2} 2,3 \text{ m}) \\ ^{109}_{47}\text{Ag}(n, \gamma) \text{ } ^{110m}_{47}\text{Ag}^* (T_{1/2} 24 \text{ s}), \text{ } ^{110}_{47}\text{Ag}^* (T_{1/2} 270 \text{ d}) \end{array} \right.$

Schnelle Neutronen geben Anlaß, allerdings in kleinerer Ausbeute, zur Bildung von Radioisotopen verschiedener Kernladungszahl, die sich mit chemischen Methoden vom inaktiven Trägermaterial mit einer hohen spezifischen Aktivität abtrennen lassen, *trägerarme Radioisotope*: z. B.

radioaktiver Phosphor aus Schwefel $^{32}_{16}\text{S}(n, p) \text{ } ^{32}_{15}\text{P}^*$,

Tritium aus Lithium $^6_3\text{Li}(n, \alpha) \text{ } ^3_1\text{H}^*$

Neben den Neutronenreaktionen ist die *Spaltung der Urankerne* als Methode zur Radioisotopengewinnung zu erwähnen, bei der radioaktive Spaltprodukte der Elemente von Zink bis zu den Seltenen Erden entstehen, z. B. der reine β -Strahler ^{90}Sr sowie ^{137}Cs . Sowohl Spaltprodukte wie Radioisotope aus Neutroneneinfangreaktionen sind Neutronenüberschußkerne und zerfallen als solche durch β^- -Zerfall.

Bei Neutronenbestrahlung im Reaktor wächst die spezifische Aktivität S in Curie/g natürliches Element mit der Bestrahlungsdauer t nach

$$S = \frac{0,6 \varnothing \sigma}{3,7 \cdot 10^{10} A} \left(1 - e^{-\frac{0,69 t}{T_{1/2}}} \right)$$

\varnothing = Neutronenfluß (n/s cm²)

σ = Wirkungsquerschnitt (barn = 10^{-24} cm²)

A = Atomgewicht

zu einer Sättigung, die bereits nach Bestrahlungszeiten von 5 Halbwertszeiten zu 97% erreicht wird.

In *Würenlingen* steht seit drei Jahren der Swimming Pool-Reaktor «Saphir» mit einem Neutronenfluß von $1,5 \cdot 10^{13}$ n/s cm² bei 1 MW Leistung während eines Tages pro Woche der Produktion von Radioisotopen zur Verfügung. Bessere Bestrahlungsmöglichkeiten werden gegen Jahresende im Schwerwasserreaktor «Diorit» bei seiner 10-MW-Leistungsaufnahme im sechstägigen Dauerbetrieb geöffnet mit vier Tankkanälen mit 27 Plätzen im Neutronenfluß von $1,6$ bis $1,9 \cdot 10^{13}$ n/s cm² und acht Reflektorkanälen mit 14 Plätzen im Neutronenfluß von 2 bis $5 \cdot 10^{12}$ n/s cm². Die Größe der Proben, die in dichtverbündelten Aluminiumbüchsen bestrahlt werden, beträgt 20 mm im zylindrischen Durchmesser bei maximal 40 mm Länge.

Anhand verschiedener Diapositive zeigte der Referent die Reaktor- und Abschirmungseinrichtungen und die verschiedenen Arbeitsgänge von der Zubereitung der Bestrahlungprobe bis zum strahlensicher verpackten Radioisotopenpräparat. In den letzten zwei Jahren wurden in Würenlingen auf diese Weise über 500 Bestrahlungen ausgeführt.

Application des traceurs radioactifs en metallurgie physique (Prof. Dr. P. LACOMBE, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Paris). Die Verwendung von Radioisotopen in der Metallurgie geht auf die Zeiten der Entdeckung der Radioaktivität durch BECQUEREL und das Ehepaar CURIE zurück, indem die Glieder der drei natürlich radioaktiven Zerfallsreihen von Uran bis Thallium als Tracer zur metallographischen Untersuchung von Legierungen mit Hilfe der Autoradiographie herangezogen wurden. Nach diesen Pionierarbeiten geriet die Methode mehr und mehr in Vergessenheit, bis sie als Folge der umfangreichen Herstellung von Radioisotopen in Kernreaktoren einen vielfältigen Aufschwung genommen hat.

Die *Markierung* eines bestimmten Elementes läßt sich entweder durch Zulegieren des entsprechenden Radioisotops oder durch direkte Aktivierung durch Bestrahlen im Reaktor erreichen. Im ersten Fall muß eine genügend lange Halbwertszeit des betreffenden aktiven Leitisotops die Präparationsarbeiten erlauben; im zweiten Fall muß der Wirkungsquerschnitt der interessierenden Elemente groß sein und die Halbwertszeit des gebildeten Radioisotops sich von den ebenfalls aktivierten nichtinteressierenden Bestandteilen merklich unterscheiden. Mit der Aktivierungsmethode lassen sich z. B. Cu und Zn in Aluminium selektiv erfassen, nicht aber Si. In Stählen bilden die Verunreinigungen oder Legierungselemente Si, P, Ni, Mn, Co im Vergleich zum Hauptbestandteil Eisen entsprechend hohe Aktivitäten.

Die aufschlußreichste Untersuchungsmethode mit Hilfe von Radioisotopen in der Metallographie bildet die *Autoradiographie*, bei der eine Photoemulsion auf die Oberfläche des Metallschliffs gelegt wird, anhand deren Schwärzung die genaue Verteilung und Konzentration des entsprechenden Elementes sich erkennen und mit dem photographischen Oberflächenbild vergleichen läßt. Mit den hauchdünnen Kontaktemulsionen (Stripping-Film) lassen sich das Metallgefüge und die Schwärzung in der Photoschicht miteinander mikrographisch aufnehmen. Bei makroskopischen Untersuchungen finden auch Aktivitätszählmethoden Anwendung.

Ein überaus weites Feld öffnen die Radioisotope der *Untersuchung von Verunreinigungen* in Reinstmetallen und Legierungen. Während der Gravimetrie bei 1 p.p.m., der Spektrographie bei 0,01 p.p.m. die Analysengrenzen gesetzt sind, lassen sich Radiotracer bequem bis auf 10^4 Atome bestimmen, entsprechend $4 \cdot 10^{-19}$ g ^{24}Na . Die Autoradiographie wirft Licht selbst in die 10 bis 100 Å breiten Korngrenzen, in denen sich die Verunreinigungen bevorzugt anlagern.

Anschaulich erläuterte der Referent anhand von Autoradiographien die Versuche von *Diffusion und Selbstdiffusion*, welche sich einzig mit Hilfe von radioaktiven Tracern erkennen läßt. Im Bereich der Korngrenzen mit ihrer unvollkommenen Beschaffenheit erfolgt die Diffusion entlang der Korngrenzen bedeutend rascher als die Volumendiffusion von der Kontaktzone in die Kristallite. Aus den Korngrenzen findet eine fortschreitende Volumendiffusion parallel zur Kontaktebene in die Kristallite statt.

Die Studien von *Entmischungsvorgängen* bei Gießverfahren zeigen, daß sich in Gußeisen der Phosphor, markiert mit ^{32}P , höchst bevorzugt in den Dendriten des Gußgefüges einlagert, während in rostfreien Stählen der Kohlenstoff als Folge intergranularer Entmischung sich an den Grenzen der Austenitkörner ansammelt.

Zum Schluß wurden anhand einer ausgedehnten Versuchsserie die Möglichkeiten der *Prüfung von Schweißnähten* mit aktiviertem Elektrodenmaterial und der Einfluß verschiedener Flächenprofile zu verschweißender Werkstücke auf den Fluß des Schweißgutes bzw. auf die Güte der Schweißung dargestellt und damit die bedeutungsvolle Verwendung von Radioisotopen in der Stahlbau- und Maschinenindustrie skizziert.

Anwendung von radioaktiven Isotopen zum Studium von Fabrikationsprozessen in der Zementindustrie (Dr. W. WIELAND, Technische Stelle Holderbank). Einführend schilderte der Referent kurz den Werdegang des Portland-Zementes vom Steinbruch bis zum feingemahlten Zement und wies auf die wichtigsten Stufen des kontinuierlichen Großprozesses hin: Mahlen des gebrochenen Mergels und Kalksteins, Trocknen des Rohmehls oder Rohschlammes, Kalzinieren zum Klinker, Mahlen des Klinkers, Lagerung von Rohmehl und Zement in Silos. Die Technische Stelle Holderbank hat in Zusammenarbeit mit dem Eidgenössischen Institut für Reaktorforschung, Würenlingen, sowie der Firma Landis & Gyr, Zug, Radioisotope versuchsweise erfolgreich eingesetzt zur Messung der Schütthöhe in Silos, zur Regulierung des Materialflusses im Drehofen, zur Überwachung der Mahl- und Mischvorgänge zwecks Verbesserung des recht bescheidenen Wirkungsgrades der Mühlen.

Für die *Niveaumessung* und Niveausteuering eignet sich die sogenannte « γ -Gage»-Methode ganz besonders, bei der ein γ -Strahler (z. B. ^{60}Co , ^{137}Cs) außen am Behälter und auf dessen Gegenseite ein einfacher Strahlendetektor (z. B. Geiger-Müller-Zählrohr) angebracht wird; das Meßgut wirkt dazwischen als Strahlenabsorber. Als Variante lassen sich Neutronenquellen (Radium/Beryllium oder $^{124}\text{Antimon}$ /Beryllium) verwenden unter Ausnutzung des starken Neutronenabsorptionsvermögens geringer Cadmium-Verunreinigungen im Zement. Die quantitative Aktivitätsmessung nach der « γ -Gage»-Methode, deren Vorteile vor allem in der einwandfreien Abschirmung der Strahlenquelle nach außen liegt, ermöglicht, die Abnutzung der Ofensteine ohne Betriebsunterbruch zu verfolgen.

Eine Überwachung des *Materialflusses* z. B. im Drehofen oder eine Prüfung der *Wirksamkeit von Mahl- und Mischvorgängen* lassen sich nur durch Beimischen von radioaktivem Tracer-Material, das sich im Prozeß chemisch und physikalisch gleich verhält wie das Zementmaterial, oder durch Aktivierung von Klinker selbst verwirklichen. Die Anforderungen an die zur Anwendung kommenden Radioisotope sind folgende: harte γ -Strahlung zur Beobachtung von außen, die Halbwertszeit muß groß sein gegenüber der Durchlaufzeit, aber nicht zu groß, damit der Zement nicht aktiv verseucht bleibt. Lanthanoxyd: $^{140}\text{La}_2\text{O}_3$, Schmelzpunkt 2315°C , Siedepunkt 4200°C , Halbwertszeit 40,2 h, γ 1,59 MeV (96%), erwies sich als Zugabe zum gemahlten Rohmaterial in einer Menge von 50 g und einer Aktivität von 170 mc, vermischt mit 10 l Rohschlamm oder Rohmehl, zur Kontrolle und Regulierung des Materialflusses im Brennofen als geeignet.

Für das Studium von *Mahlvorgängen* werden Klinkerproben (100 g) im Reaktor auf 10 mc aktiviert, wobei sich durch Neutroneneinfangsreaktion hauptsächlich die Aktivitäten ^{56}Mn ($T_{1/2} = 2,58$ h), ^{24}Na ($T_{1/2} = 15,0$ h), ^{43}K ($T_{1/2} = 22,4$ h) bilden, und dem Mahlgut beigefügt. Zur Erleichterung der quantitativen Auswertung der Aktivitätsmessung wird eine Vergleichsprobe gleichzeitig mitaktiviert. Die Verwendung von ^{140}La oder aktiviertem Klinker als Tracer ist völlig gefahrlos für den Fabrikationsbetrieb und die Umgebung; die aktive Verseuchung des Zementes nach der üblichen zweitägigen Lagerung ist nicht höher als dessen natürliche Radioaktivität, und die Aktivitätsverstreuerung durch den Staubauswurf bildet keine Verseuchungsgefahr für die Umgebung.

Die erfolgreichen Experimente zur Verwendung von Radioisotopen im Zementfabrikationsprozeß wurden anhand einiger Photographien der Versuchsanlagen durch den Referenten

sehr überzeugend veranschaulicht. Insbesondere die dargestellten Meßresultate der Mahluntersuchungen öffnen dank dem hohen «Auflösungsvermögen» der Tracer-Methode ein weites Anwendungsgebiet in der chemischen Verfahrenstechnik.

Aktivierungs- und Reaktionsanalysen (Prof. Dr. P. MARMIER, ETH, Zürich). Die Aktivierungsanalyse ist mit dem Betrieb von Kernreaktoren zu einer äußerst empfindlichen Methode der Mikroanalyse ausgebaut worden, die je nach Halbwertszeit und Strahlung des gebildeten Radioisotops die Bestimmung gewisser Elemente von einigen p.p.m. bis hinunter zu einigen tausend Atomen gestattet. Schlechthin wird unter *Aktivierungsanalyse* die Messung der durch Neutroneneinfangsreaktionen bei der Bestrahlung der Untersuchungsprobe im Kernreaktor gebildeten Radioisotope verstanden. Es lassen sich indessen auch Kernreaktionen mit beschleunigten Ladungsteilchen (Protonen, Deuteronen, Heliumkerne) des Zyklotrons oder von Linearbeschleunigern zur Aktivierungsanalyse heranziehen, insbesondere, wenn sich durch Neutronenreaktion des betreffenden Elementes kein Radioisotop günstiger Halbwertszeit bildet, mit der Einschränkung der meist geringen Teilchenströme dieser Maschinen. Der Aktivierungsanalyse sind leider auch ihre Grenzen gesetzt infolge zu kurzer oder zu langer Halbwertszeit der bei der Bestrahlung entstehenden Radioisotope und zu kleiner Wirkungsquerschnitte der möglichen Kernreaktionen der stabilen Isotope einiger Elemente. Dies trifft insbesondere bei Stickstoff und Sauerstoff zu. Von diesen beiden wichtigen Elementen existieren keine instabilen Isotope mit einer Halbwertszeit, größer als wenige Minuten, so daß die Anwendung der Tracer-Technik als analytische Methode hier versagt.

Der Referent zeigte nun, wie durch Verwendung der Kernreaktion selbst während der Bestrahlung *in situ* an Stelle der Messung der Strahlung des instabilen Produktkerns Sauerstoff der Radioanalyse zugänglich wird. Bei den Kernreaktionen, insbesondere auch bei der *inelastischen Streuung*, bei der das in den Kern eindringende Geschöß als gleiches Teilchen den Kern wieder verläßt, entstehen angeregte Kernzustände, die durch Aussendung von γ -Quanten charakteristischer Energie in den Grundzustand zurückfallen. Durch γ -spektrometrische Messung dieser γ -Strahlen in einem Szintillator mit angeschlossenem Vielkanalanalysator läßt sich der entsprechende Streukern identifizieren und sein relativer Gehalt analysieren. Die Methode ist so empfindlich, daß sich die stabilen Isotope von Sauerstoff unterscheiden lassen. Mit Eidophor-Fernsehübertragung wurde die Methode demonstriert; wenige μg gewöhnliches Na_2PO_4 und eine entsprechende Probe Na_2PO_4 mit angereichertem ^{18}O wurden auf einer Goldfolie mit Protonen des Zyklotrons bestrahlt, und die beiden γ -Spektren der (p, p')-Reaktion in einem 128-Kanal- γ -Spektrometer aufgenommen, deren elektronische Subtraktion in wenigen Minuten die charakteristische, dem angereicherten Isotop ^{18}O zugehörige γ -Spitze eindeutig freilegte.

Auch die *elastische Streuung* geladener Teilchen, die einzig von der Masse des streuenden Kerns abhängt, ist der Reaktionsanalyse zugänglich, wenn die Anzahl und die Energie der gestreuten Teilchen, die als Folge der Wechselwirkung mit dem Kern vermindert wird, nach Ablenkung in einem Magnetfeld gemessen wird. Der Referent gab die Empfindlichkeit dieser im Physikalischen Institut der ETH entwickelten Methode der Massenspektroskopie durch elastische Ionenstreuung für Kernmassen um 40 mit 10^{13} Atomen bei Verwendung von 20 MeV O^{+4} -Ionen an.

P. Graf

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat März 1961, verglichen mit März des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export				Import				
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	März 1961	Total Jan.-März 1961	März 1960	Total Jan.-März 1960	März 1961	Total Jan.-März 1961	März 1960	Total Jan.-März 1960
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	2 537	6 777	2 948	8 120	10 270	28 812	9 431	25 299
Organische chemische Erzeugnisse	29	37 871	111 682	36 304	100 194	30 156	93 515	32 421	80 519
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	32 294	89 122	32 860	79 156	4 706	13 302	4 445	11 495
Düngemittel	31	88	261	47	195	3 402	8 757	3 599	9 765
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinten	32	40 830	114 559	39 185	103 428	6 735	19 246	6 250	14 970
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	5 733	13 663	5 043	12 134	1 929	6 284	2 233	4 777
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	3 628	10 238	3 790	10 192	2 475	5 952	1 747	3 582
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	537	1 918	658	1 750	1 131	3 102	744	2 014
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 a	319	1 068	78	181	196	461	112	253
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37 b	7	41	13	26	223	544	228	476
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	11 339	32 821	12 095	32 219	5 658	13 727	3 850	9 404
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktivmassen und Kautschukwaren	39	9 745	26 821	10 125	26 496	19 266	52 750	16 072	44 572
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel ...	div.c	3 226	8 106	2 939	7 107	10 024	26 109	7 218	22 786
Total		148 154	417 077	146 085	381 198	96 171	272 561	88 350	229 912

Die gesamtschweizerische Ausfuhr/Einfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen für den Monat März 1961, kumulativ für Januar bis März 1961, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	März 1961	Total Jan.-März 1961	März 1960	Total Jan.-März 1960	März 1961	Total Jan.-März 1961	März 1960	Total Jan.-März 1960
Maschinen und Apparate	173 253	491 642	153 797	405 077	110 148	275 723	79 412	188 484
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	41 618	116 947	40 499	101 024	40 952	105 895	28 119	74 138
Optische, medizinische Instrumente und Apparate	28 567	78 444	28 903	71 272	15 612	40 172	10 842	28 299
Diverse Fahrzeuge	4 013	11 358	5 628	15 917	128 072	323 307	81 569	220 958
Diverse Metalle	41 476	109 663	36 944	97 994	148 281	404 806	106 098	270 821
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	20 935	55 793	17 509	42 877	29 486	79 808	12 747	41 256
Uhren	103 860	269 821	104 509	248 846	3 622	8 628	2 206	5 240
Chemische Erzeugnisse	148 154	417 077	146 085	381 198	96 171	272 561	88 350	229 912
Textilien	100 070	268 455	100 070	258 894	107 303	294 178	89 841	234 156
Erzeugnisse übriger Industrien	87 473	238 760	86 820	220 912	355 510	974 360	319 187	862 367
Total	749 419	2 057 960	720 764	1 844 011	1 035 157	2 779 438	818 371	2 155 631

a Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10. - b Nur Position 3708.01. - c Die Rubrik «Diverse Kapitel» bezieht sich auf Waren der folgenden Kapitel und Positionen: 5 0508.10, 0514. - 7 0706. - 11 1108, 1109. - 12 1201.30, 1207, 1208. - 13 1301, 1302, 1303. - 15 1502.01, 1503.01, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. - 19 1901, 1902. - 21 2107.10. - 22 2208.20. - 23 2305.01. - 25 2501.40, 2502, 2503, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2519, 2529, 2530, 2531. - 27 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40, 2711, 2712, 2713, 2714.10. - 40 4006.10/20/30. - 48 4812.01. - 59 5910.01.

Norwegen

In Erweiterung der Liberalisierungsmaßnahmen wurden ab 1. Mai 1961 u. a. folgende Produkte zur Einfuhr freigegeben: Farben und Lacke (soweit noch nicht liberalisiert), Parfums, Kosmetik- und Toilettenartikel, Seifenrohstoffe, pyrotechnische Waren und Bleistifte. Am 1. Juli 1961 werden die bis dahin noch kontingentierten Düngemittel ebenfalls liberalisiert.

Japan

Die japanische Regierung hat am 31. März 1961 das Importbudget für das erste Semester des am 1. April 1961 angelaufenen Wirtschaftsjahres mit der bisher höchsten Summe von 3,991 Milliarden \$ bekanntgegeben. Gleichzeitig wurden die Einfuhrbeschränkungen für etwa 700 Positionen aufgehoben. Damit sind nunmehr 65% (bisher 44%) der japanischen Einfuhren liberalisiert.

Kuweit

Kuweit hat seit dem 1. April 1961 eine eigene Währung, den Kuweit-Dinar, der in 10 Dirham und 1000 Fils aufgeteilt ist. Die Parität wurde, entsprechend dem £-Sterling, mit 2,48829 g Feingold festgesetzt.

Jugoslawien

Am 15. März 1961 ist der neue Einfuhrzolltarif in Kraft getreten. Er wurde im jugoslawischen Amtsblatt Nr. 9 vom 8. März 1961 veröffentlicht und in der Einführungsverordnung als vorläufiger allgemeiner Zolltarif bezeichnet. Der Tarif ist dem Brüsseler Schema angepaßt und enthält Wertzölle, die in zwei Spalten für autonome und Vertragszölle aufgeteilt sind. Damit wird das bisherige Koeffizientensystem gegenstandslos. Als Zollwert gilt der Warenwert frei jugoslawische Grenze. Dieser entspricht dem Rechnungswert zuzüglich Fracht, Versicherung und sonstige Unkosten.

Sudan

Wie das sudanesisches Ministerium für Handel, Industrie und Versorgung in einer Pressenotiz Nr. 957 vom 2. März 1961 bekanntgab, können u. a. Farben aller Art nur noch auf Grund einer Einfuhrlizenz eingeführt werden. Die Einfuhr war bis dahin unter einer «Open General Licence» möglich. Durch diese Maßnahme soll die inzwischen errichtete einheimische Industrie geschützt werden.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Handbuch der Frischwasser- und Abwasser-Biologie, Band II, Lieferung 7. Von H. LIEBMANN. Seiten 961 bis 1149. Verlag Oldenbourg, München 1960. Broschiert DM 20.-. – Die 7. und letzte Lieferung des Handbuches enthält den Schluß des Kapitels «Toxikologie des Abwassers» mit den Abschnitten über die Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. Hierauf folgt ein Kapitel über spezielle Schädigungen der Organismen, in welchem z.B. die Wirkungen nichtgiftiger Substanzen auf Fische besprochen werden. Im letzten Kapitel, betitelt mit «Ausblick: Biologische Wasserwirtschaft», wird vom Verfasser auf die Frage eingegangen, welche Auswirkungen auf das biologische Gleichgewicht von Lebensgemeinschaften im Anschluß an wasserwirtschaftliche Maßnahmen auftreten können. Es wird das Postulat aufgestellt, daß vor jedem Eingriff in die Wasserwirtschaft eines Flußgebietes, eines Sees oder eines Grundwasservorkommens die möglichen biologischen Folgeerscheinungen in Betracht gezogen und bei der Realisation des geplanten Werkes berücksichtigt werden sollten. – Reichhaltige Literatur-, Autoren- und Sachverzeichnisse sowie weitere Tabellen finden sich am Schluß des Buches. – Im nun vollständig vorliegenden zweiten Band des *Handbuches der Frischwasser- und Abwasser-Biologie* sind die Kenntnisse auf dem Gebiete der Wasserbiologie bis in die neueste Zeit ausführlich und anschaulich zusammengestellt. Die Fachleute verschiedener Arbeitsrichtungen, der Wasserwirtschaftler, der Wasserbauingenieur, der Hygieniker und der Chemiker sowie auch der Biologe selbst werden das reichhaltige Werk bei ihrer Arbeit stets gerne heranziehen.

F. Zehender

Electrolyte Solutions. Von R. A. ROBINSON und R. H. STOKES. 2. Auflage. XVI + 560 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1959. Gebunden 65 s. – Die gute Aufnahme dieses Werkes ist schon daran zu erkennen, daß in verhältnismäßig kurzer Zeit eine zweite Auflage erscheint. Gemäß dem Untertitel (Die Messung und Interpretation von Leitfähigkeit, chemischem Potential und Diffusion in Lösungen einfacher Elektrolyte) beschränkt es sich auf die wichtigsten Teilgebiete, die den Kern der Elektrochemie bilden. Entsprechend ihrer Bedeutung für die Chemie und die Biochemie werden vor allem wässrige Lösungen behandelt, daneben aber auch Elektrolytlösungen in Lösungsmittelmischungen. Ein Kapitel über Ionenassoziation befaßt sich zunächst mit der Theorie von BJERRUM und mit den Arbeiten von FUOSS und KRAUS, um dann zu einfachen Komplexbildungsgleichgewichten überzugehen. Daß das Buch weder auf die Chelat-Komplexbildung noch auf die Polarographie näher eingeht, wird man nicht so stark als Nachteil empfinden, da über diese beiden wichtigen Gebiete heute umfassende Spezialwerke

existieren. (Andererseits darf man wohl erwarten, daß eine spätere Auflage durch gewisse Abschnitte über Gegenstände zentraler Bedeutung aus diesen Gebieten ergänzt werden wird, sobald man etwas mehr darüber weiß, wie z. B. die Behandlung der Aktivitätskoeffizienten bei der Komplexbildung mehrwertiger Ionen.) – Die Darstellung der Autoren berücksichtigt die theoretische und die experimentelle Seite in gleicher Weise. Sie ist durchaus als Einführungsbuch geeignet und kann als solches bestens empfohlen werden. Zahlreiche Referenzen verweisen auf moderne Originalarbeiten. Besonders wertvoll sind auch die ausführlichen Tabellen im Anhang, die gerade in der zweiten Auflage stark erweitert und ergänzt worden sind.

A. V. Willi

Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. XII. Von D. D. ELEY, P. W. SELWOOD und P. B. WEISZ. X + 324 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden 79 s. – Der neue Band 12 dieses Werkes über Fortschritte auf dem Katalysegebiet setzt sich wiederum aus verschiedenen unabhängigen Einzelkapiteln zusammen, welche zur Hauptsache das Gebiet der physiko-chemischen Untersuchungen und Theorien von Katalysatoren betreffen. T. B. GRIMLEY zeigt einen Versuch, mit Hilfe der Wellenmechanik in die Theorie der Oberflächenbindungsarten bei der Chemisorption vorzudringen, der jedoch infolge des noch zu geringen Wissens über die Elektronenstruktur der Metalle selbst und insbesondere der Übergangsmetalle unvollkommen bleibt. In einem Kapitel über die Elektronentheorie bei der Katalyse werden demgegenüber von TH. WOLKENSTEIN in übersichtlicher Weise einige grundlegende Prinzipien festgelegt. D. E. O'REILLY zeigt die Möglichkeit, mit Hilfe von magnetischen Resonanzmessungen mehr in die Zusammenhänge zwischen Elektronen- sowie geometrischer Struktur und katalytischer Aktivität eines Festkörpers vorzudringen. Mit Röntgenuntersuchungen an katalytisch aktiven Oberflächen befaßt sich R. A. VAN NORDSTRAND. Auch der von D. H. C. YATES verfaßte Abschnitt über physikalische Adsorption fällt ebenfalls in die Richtung der physikalischen Untersuchungen von Katalysatoren. In ein anderes Gebiet gehört demgegenüber der Beitrag von H. PINES, der eine sehr gute Zusammenstellung über basenkatalysierte Reaktionen von Kohlenwasserstoffen darstellt. Das Buch bringt somit insbesondere für den Physiker und Physiko-Chemiker, der auf dem Katalysegebiet arbeitet, wertvolle Anregungen.

P. Guyer

Kinetics and Mechanism. A Study of Homogeneous Chemical Reactions. Von A. A. FROST und R. G. PEARSON. 2nd Edition. X + 406 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1961. Gebunden Fr. 50.75. – Die 1953 erschienene erste Auflage des Buches von

FROST und PEARSON war für jeden, der sich nicht nur «auf dem Papier», sondern experimentell mit der Aufklärung von Reaktionsmechanismen beschäftigt, sehr willkommen. Die Autoren verstanden es, Grundlagen und Anwendungen in ausgewogener Weise und verständlicher Sprache darzustellen. Der Kenner jenes Buches wird nun feststellen können, daß die zweite Auflage dadurch noch gewonnen hat, daß einerseits neue Methoden und allgemeine Erkenntnisse (Messung sehr rascher Reaktionen, Kettenreaktionen) aufgenommen bzw. stark erweitert dargestellt wurden. Aber auch in den übrigen Kapiteln sind viele kleine Ergänzungen angebracht worden. (Einzig die kinetischen Isotopeneffekte [primäre und sekundäre Effekte] sollten unseres Erachtens eingehender diskutiert werden.) Wir halten das Buch von FROST und PEARSON als unentbehrliches Vademecum jedes Chemikers, der seine Probleme mit kinetischen Methoden bearbeiten will.

H. Zollinger

Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler. Von P. KARLSON. XII + 331 Seiten. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1961. Kartoniert DM 29.70. – Dem Autor ist es gelungen, auf sehr knappem Raume einen ausgezeichneten Überblick über das riesige Wissensgebiet der modernen Biochemie zu geben. Die bisher meist übliche Zweiteilung in deskriptive und dynamische Biochemie ist aufgegeben und eine Synthese beider Wissensgebiete auch in der Darstellung versucht worden. Neu ist auch, daß als erste Stoffklasse die Proteine behandelt werden. Das ermöglicht, die Fermente und ihre Wirkung sehr früh zu bringen, was allen nachfolgenden Kapiteln, die sich mit Stoffwechselfragen befassen, zugute kommt. Es ist erfreulich, daß es dem Autor gelungen ist, auch allerneueste Forschungsergebnisse (1960!) noch in den Text hineinzubringen, was bei umfangreichen Büchern heute ja kaum mehr möglich ist. Auch die Beziehungen zwischen den Zellstrukturen und dem biochemischen Geschehen sind stark berücksichtigt. Was die didaktische Seite angeht, so ist das Buch ausgezeichnet gelungen: Klarer, leicht lesbarer Text und Satz, sehr deutliche Strukturformeln, woblgedachte Schemazeichnungen und bestens reproduzierte Photos zeichnen es aus. So kommt Seite für Seite die große Unterrichtserfahrung des Autors, der Professor der Biochemie an der Universität München ist, zum Ausdruck. KARLSONS «Kurzes Lehrbuch» füllt die Lücke, die auf deutschem Sprachgebiet zwischen den Lehrbüchern der organischen Chemie mit biochemischen Kapiteln und umfangreicheren Werken über Biochemie (wie demjenigen von F. LEUTHARDT) besteht, und kann insbesondere Studenten zur Einführung bestens empfohlen werden.

H. Nüschmann

Introduction to Petroleum Chemicals. A Series of Lectures at the Manchester College of Science and Technology. Von H. STEINER. X + 200 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden 50 s. – Das Werk stellt eine lose Zusammenfassung sich thematisch ergänzender Vorlesungen etwas unterschiedlichen Gehaltes von neun verschiedenen Dozenten, mit einem Vorwort von Sir ROBERT ROBINSON dar, die im Winter 1959 gehalten wurden. Die Beiträge behandeln die vor allem für England wichtigsten Phasen der sogenannten erdölchemischen Industrie, d.h. jenem Zweig der chemischen Industrie, der sich auf Erdölprodukte als Ausgangsmaterial stützt. Es werden in verschiedenen Abschnitten die Verfahren zur Herstellung und Isolierung reiner Olefine und Aromaten, deren heute technisch angewandte oder sonst interessante Reaktionen, die Polymere der niedrigen Olefine, des Isobutylen und Butadiens sowie schließlich die Herstellung von Acetylen und Ruß behandelt. Bei der Vielfalt der sich heute bereits bietenden Möglichkeiten und der oft noch lückenhaften Publikation wichtiger technischer Einzelheiten fällt es sicher nicht immer leicht, das Wesentliche herauszuschälen. Um so dankbarer darf man um eine so knappe Zusammenfassung sein, die ja schon ihrem Namen nach nur eine Einführung in dieses sich sprunghaft entwickelnde Gebiet sein will. Zur weiteren Vertiefung werden reichlich Literaturzitate angegeben.

H. Ruf

NMR & EPR Spectroscopy. Papers presented at Varian's Third Annual Workshop on Nuclear Magnetic Resonance and Electron Paramagnetic Resonance, Palo Alto, California. VIII + 288 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1960. Gebunden 80 s. – Neben den optischen Spektroskopien haben in den letzten Jahren Kernresonanz (NMR) und Elektronenresonanz (EPR) für die Chemie an Bedeutung ständig zugenommen. An der Entwicklung und Verbreitung dieser physikalischen Untersuchungsmethoden ist die Firma Varian sehr maßgebend beteiligt. Jedes Jahr im Oktober führt sie ein Kompositum durch mit dem Zweck, Interessenten mit diesen Methoden vertraut zu machen und Spezialisten die Möglichkeit zu bieten, ihre Erfahrungen auszutauschen. Das vorliegende Buch enthält die an der letzten dieser Konferenzen gehaltenen Vorträge. In einem ersten Teil wird in einleitenden Kapiteln die prinzipielle

Arbeitsweise der beiden Methoden dargestellt. Der zweite Teil befaßt sich mit der NMR, wobei einige wichtige apparative Details, die die Leistungsfähigkeit eines Instrumentes bestimmen, eingehender behandelt werden. Daneben werden die Anwendungsmöglichkeiten für die Strukturaufklärung, die quantitative Analyse, die Reaktionskinetik sowie die Auswertung der Spektren an instruktiven Beispielen dargelegt. Im dritten Teil kommt in der gleichen Art das EPR zur Sprache. Es findet seine Anwendung hauptsächlich beim Studium freier Radikale, in der Strahlungschemie, der Biochemie, Photochemie, sowie paramagnetischer Ionen in Komplexen und Kristallen. Das Buch bietet eine ausgezeichnete Übersicht über die Einsatzmöglichkeiten der beiden Methoden. Begrüßenswert ist auch, daß beide zusammen in einem Buch gleich eingehend behandelt werden, haben sie doch viel Gemeinsames. Es eignet sich somit besonders als Einführung. Wer sich für die Funktionsweise dieser Spektrographen interessiert, findet hier alle wichtigen technischen Details besprochen, wie das Magnetfeld, Probenkopf und Modulationen bei der NMR, Mikrowellenteil bei der EPR, was bei den früheren Büchern über dieses Gebiet meist etwas zu kurz kommt. Für den Spezialisten dürfte es allerdings nicht viel Neues enthalten. Schade, daß es nicht sorgfältiger redigiert wurde. Da die Artikel von verschiedenen Leuten stammen, kommen vielfach Wiederholungen vor. Einige kürzere Artikel gehen zu sehr in die Details, sie sind schon eher einer Bedienungsanleitung zu vergleichen.

R. Müller

The Chemistry of Lignin. Supplement Volume, covering the Literature for the Years 1949 to 1958. Von F. E. BRAUNS und D. A. BRAUNS. X + 804 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden \$ 18.00. – Das vorliegende Buch stellt einen Ergänzungsband des 1952 unter dem gleichen Titel erschienenen Werkes dar. Wiederum hat das jedem Holzchemiker bekannte Forscherepaar BRAUNS mit Hilfe von zahlreichen Fachkollegen aus aller Welt versucht, die in den Jahren 1949/58 erschienene Literatur auf dem Ligningebiet zu sammeln, kritisch zu studieren und zu ordnen. Es handelt sich um 2174 Stellen, welche in 27 Kapitel eingeteilt und besprochen werden. Die Zusammenstellung und Bearbeitung dieses umfangreichen Materials gewinnt deshalb an Bedeutung, weil auch die bisher kaum zugänglichen, sehr zahlreichen, bedeutenden japanischen und russischen Publikationen einbezogen wurden. Ein Fulbright-Stipendium ermöglichte es dem Hauptverfasser, sich in Japan mit dortigen Ligninfachleuten zu treffen und deren Arbeiten zu diskutieren. Besonders sei dabei Professor Y. HACHIHAMA, Osaka, erwähnt, der sich hilfreich einschaltete. Professor H. GROHN, Leuna-Merseburg, machte sich für die Beschaffung russischer Spezialliteratur verdient. Das Kapitel XXV (Die Bindung des Lignins in der Pflanze) wurde vom australischen Spezialisten Dr. J. W. T. MEREWETHER verfaßt. – Das vorgelegte Werk wird sowohl von Biologen und Biochemikern als auch von technologisch orientierten Holzchemikern mit gleich großem Interesse studiert. Erstere freuen sich, daß neues Licht in bisher nur schwer überblickbare Gebiete der Biosynthese (Kapitel XXVI) und die Bindung des Lignins in der Pflanze (Kapitel XXV) gekommen ist, und weil man nach Lektüre der Abschnitte III bis VIII doch den Eindruck erhält, daß es mit den Jahren gelingen wird, viele heute noch bestehende Rätsel auf dem Gebiete der Holzkittsubstanzen zu lösen. Dem Kapitel XXIII (Biologischer Abbau von Lignin) fehlen leider einige Arbeiten aus der Schule von T. WIKÉN. Dafür findet der Holzchemiker eine reiche Fülle von Literaturangaben auf den Gebieten der chemischen Holzverarbeitung, welche für die Lösung seiner Probleme wertvoll sind. – Gesamthaft darf man sagen, daß den Autoren, wie schon 1952, ein großer Wurf gelungen ist. Das gut ausgestattete und übersichtlich gestaltete Werk bietet jedem Interessenten eine Fülle von Stoff. Die zahlreichen Literaturstellen werden als besondere Hilfe betrachtet.

M. Rutishauser

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Thermodynamics.* Von G. N. LEWIS, M. RANDALL, K. S. PITZER und L. BREWER. 2. Auflage. XII + 724 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1961. Gebunden 97 s.
- Mathematical Handbook for Scientists and Engineers.* Von G. A. KORN und T. M. KORN. XIV + 944 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1961. Gebunden £ 7 15 s.
- Chimie générale et abrégé de chimie minérale.* Von P. COLMANT. XVI + 566 Seiten. Masson & Cie., Paris 1960. Gebunden 45 NF.
- An Introduction to Transition-Metal Chemistry: Ligand-Field Theory.* Von L. E. ORGEL. 180 Seiten. Verlag Methuen & Co., London, und John Wiley & Sons, New York 1961. Gebunden 25 s.

Règlementations techniques et administratives relatives aux produits pharmaceutiques dans les pays membres de l'O.E.C.E. Herausgegeben von der Organisation Européenne de Coopération Economique, Paris 1961. Broschiert.

Spectrochemical Analysis. Second revised Edition. Von L. H. AHRENS und S. TAYLOR. XXIV + 454 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden £ 55s.

Systematic Qualitative Analysis. An Introduction. Von G. A. MORRISON. X + 198 Seiten. Verlag Butterworths, London 1961. Gebunden 25s.

Gesammelte Schriften und Vorträge. Von M. VON LAUE. 3 Bände. XX + 548, XIV + 514, XLIV + 266 Seiten. Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig 1961. Gebunden DM 145.-.

Grundlagen der allgemeinen Vitalchemie in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von H. LINSER. Verlag Urban & Schwarzenberg, Wien/Innsbruck 1956 und 1959. Band V (1956): *Funktioneller Bau und Stoffwechsel des lebenden Systems.* Von H. LINSER und H. MAYR. IV + 160 Seiten. Broschiert DM 41.-. Band VI (1959): *Protoplasma und Zelle.* Von E. BANCHER und K. HÖFLER. VI + 184 Seiten. Broschiert DM 50.-.

Die Naturwissenschaftler und ihre Philosophie. Geistesgeschichte der Chemie. Von W. BÖHM. XVI + 316 Seiten. Verlag Herder, Wien/Freiburg/Basel 1961. Gebunden Fr. 20.-.

Space and Condenser (Molecular Theory). Von M. ROLLMANN. 68 Seiten. Verlag Leemann, Zürich 1960. Broschiert Fr. 12.-.

Mikromethoden für das Klinisch-Chemische und Biochemische Laboratorium. Von H. MATTENHEIMER. VIII + 146 Seiten. Verlag de Gruyter & Co., Berlin 1961. Gebunden DM 16.-.

Elementare Wellenmechanik. Von W. HEITLER. 2. Auflage. 146 Seiten. Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig 1961. Gebunden DM 16.80.

Nuclear Science Series. Herausgegeben von der National Academy of Sciences. National Research Council, Washington 1961.

Nr. 3024: *The Radiochemistry of Magnesium.* Von A. W. FAIRHALL. VI + 22 Seiten. Broschiert \$ 0.50.

Nr. 3026: *The Radiochemistry of Mercury.* Von J. ROESMER und P. KRUGER. VI + 50 Seiten. Broschiert \$ 0.50.

Nr. 3027: *The Radiochemistry of Copper.* Von F. DYER und G. W. LEDDICOTTE. VI + 54 Seiten. Broschiert \$ 0.75.

Nr. 3028: *The Radiochemistry of Rhenium.* Von G. W. LEDDICOTTE. VI + 43 Seiten. Broschiert \$ 0.50.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

Graphtolgelb 3GLN*. Graphtolgelb 3GLN*, in der Nuance Graphtolgelb 3GL entsprechend, ist ein von der SANDOZ AG, Basel, speziell zum Einfärben von Kunststoffen entwickeltes Gelbpigment. PVC-Färbungen mit dem neuen Produkt zeichnen sich durch hervorragende Migrationsechtheit auch bei hoher Farbtiefe aus und sind vorzüglich lichtecht. Dank der hervorragenden Hitzebeständigkeit von Graphtolgelb 3GLN* können damit eingefärbte, weichgestellte PVC-Mischungen, insbesondere auch PVC-Kunstleder, ohne Nuancen- und Stärkeeinbuße verarbeitet werden; der Farbstoff genügt somit auch höchsten Ansprüchen hinsichtlich Fabrikationsechtheiten. - Außer für Polyvinylchlorid eignet sich Graphtolgelb 3GLN* auch für das Einfärben von Amidharzpreßmassen, Polyesterharzen und Polyäthylen, deren Verarbeitungsbedingungen es ohne weiteres widersteht. Lichtechte Färbungen sind, unter Vermeidung extrem hoher Spritztemperaturen oder zu langer Verweilzeit im Spritzgußzylinder auch in Polystyrol, Niederdruckpolyäthylen und Polypropylen erzielbar. In kupfer- und manganfreier Form (Typ Vulco) kommt die Neuheit auch für Massgefärbung von Gummi in Frage. Zirkular 1447.

Graphtolgelb GRL*. Graphtolgelb GRL*, etwas röter als Graphtolgelb 3GLN*, ist ein von der SANDOZ AG, Basel, speziell zum Einfärben von Kunststoffen entwickeltes Gelbpigment. PVC-Färbungen mit dem neuen Produkt zeichnen sich durch hervorragende Migrationsechtheit auch bei hoher Farbtiefe aus und sind vorzüglich lichtecht. Dank der hervorragenden Hitzebeständigkeit von Graphtolgelb GRL* können damit eingefärbte, weichgestellte PVC-Mischungen, insbesondere auch PVC-Kunstleder, ohne Nuancen- und Stärkeeinbußen verarbeitet werden; der Farbstoff genügt somit auch höchsten Ansprüchen hinsichtlich Fabrikationsechtheiten. - Außer für Polyvinylchlorid eignet sich Graphtolgelb GRL* auch für das Einfärben von Amidharzpreßmassen, Polyesterharzen und Polyäthylen, deren Verarbeitungsbedingungen es ohne weiteres widersteht. Lichtechte Färbungen sind, unter Vermeidung extrem hoher Spritztemperaturen oder zu langer Verweilzeit im Spritzgußzylinder auch im Polystyrol, Niederdruckpolyäthylen und Polypropylen erzielbar. In kupfer- und manganfreier Form (Typ Vulco) kommt die Neuheit auch für Massgefärbung von Gummi in Frage. Zirkular 144.

Zwei neue Hygrostate, Typen HBC und HBCC der Firma Sauter AG, Basel

Diese Apparate dienen zur Feuchtigkeitsregelung in Klimaanlage, Kälteanlagen, gewerblichen und industriellen Räumen sowie in Wärme- und Trockenschränken.

Sowohl der Apparatkopf als auch der Fühler können für beide Typen einem Temperaturbereich zwischen -20°C und $+70^{\circ}\text{C}$ ausgesetzt werden, wobei der Schalter Leistungen bis zu 10 A (bei $250\text{ V}\sim$, $\cos \varphi = 1$) bewältigt.

Die beweglichen Teile sind kreuzbandgelagert und haben demzufolge hohe Ansprechempfindlichkeit. Eine Überdehnsicherung schützt den Apparat vor Verstellungen.

Der Meßteil besteht aus einer Baumwollharfe, die unter einer bestimmten Vorspannung arbeitet und sich bei Aufnahme von Wasser verkürzt. Die Verkürzung steht in einem bestimmten Verhältnis zur relativen Luftfeuchtigkeit.

Diese Apparate sind wartungsfrei (Baumwollharfen müssen nicht regeneriert werden und sind robuster als Haarharfen) und können für Luftgeschwindigkeiten bis zu 10 m/s verwendet werden.

Die beiden Typen HBC und HBCC werden wie folgt eingesetzt:

Der Typ HBC wird als Zweipunktregler (Ein-Aus) verwendet und hat einen Einstellbereich (geeichte Skala) von 0 bis 95% r. F., wobei eine feste Schaltdifferenz von 1% r. F. eingehalten wird. Er ist mit einem Umschaltkontakt (Momentschalter) ausgerüstet.

Der Typ HBCC wird als Dreipunkt- oder Zweilaufregler sowie als Geber in Regeleinrichtungen mit einem Schrittrelais eingesetzt und kann ebenfalls mittels geeichter Skala zwischen 0 und 95% r. F. eingestellt werden. Im Gegensatz zum HBC hat dieser Typ zwei Umschaltkontakte, wobei der Schaltabstand zwischen den beiden Umschaltern von 1,5% r. F. bis 30% r. F. eingestellt werden kann.

Beide Typen sind mit einer schlagfesten Thermoplastkunststoffhaube abgedeckt; die Anschlußklemmen sind nach Entfernen der Haube leicht zugänglich. Die elektrische Zuleitung kann durch Versetzen der Kabelklemm-Muffe von vorn oder von unten her eingeführt werden, wie es die Verhältnisse am besten zulassen (Sicht- oder Unterputzmontage).



Zusätzlich wurde als Geber für die stetige Regelung der Luftfeuchtigkeit in Verbindung mit den bekannten elektromechanischen Sauter-Regelgeräten der Hygrostat Typ HBC entwickelt. Sein normaler Einstellbereich beträgt 20 bis 95% r. F., und die Geberweite ist einstellbar im Bereich von 5 bis 20% r. F.

75 Jahre SANDOZ

Am 1. Juli 1886 haben zwei junge Schweizer, Dr. ALFRED KERN, ein Farbstoffchemiker, und der Kaufmann EDOUARD SANDOZ mit zehn Arbeitern und einer Dampfmaschine von 15 PS mit dem Betrieb einer kleinen Farbstoff-Fabrik an der Peripherie Basels begonnen. Aus diesen kleinen Anfängen hat sich der heute weltweite Konzern entwickelt.

Der Anfang – Farbstoffe

Die wagemutige und unternehmungsfreudige Tätigkeit der Gründer begann eigentlich mit einer Enttäuschung. Die beabsichtigte Fabrikation von basischen Farbstoffen – Auramin, Viktoriablau, Kristallviolett – auf Grund des von KERN und CARO ausgearbeiteten Verfahrens zur industriellen Herstellung von Phosgen stieß auf unvorhergesehene Patentschwierigkeiten. Auch die Fabrikation von Alizarinblau war von Pech verfolgt. Der Reaktionskessel wurde schon nach wenigen Ansätzen durch eine Explosion völlig zerstört. Geldknappheit verunmöglichte den sofortigen Ersatz dieser Apparatur. Weder Anfangsschwierigkeiten noch Mißgeschicke vermochten jedoch die beiden Pioniere von ihrem Vorhaben abzubringen.

1893 erlag der wissenschaftliche Leiter des Unternehmens, A. KERN, einer Herzkrise. Nur zwei Jahre später mußte sich auch E. SANDOZ aus Gesundheitsgründen von der aktiven Geschäftsleitung zurückziehen.

Doch wieder fanden sich die richtigen Männer zur Weiterführung des Begonnenen. Die Firma befand sich nach Überwindung vieler Schwierigkeiten in langsamem, aber stetigem Aufstieg, als der Erste Weltkrieg eine neue große Bewährungsprobe brachte. Es mangelte an allem, an Brennstoff und Rohmaterial; Kohle mußte durch Holz ersetzt werden. Die Kette schwerer Pferdefuhrwerke, die den unersättlichen Dampfkesseln Holz zuführten, riß in jenen Jahren nicht ab.

Weit schwierigere Probleme stellte die Fabrikation von Zwischenprodukten, welche vorher zum größten Teil aus dem Ausland bezogen wurden. Einkäufer und Chemiker zeigten sich jedoch der Situation gewachsen. Die entschlossene und rasche Überwindung der kriegsbedingten Isolierung ermöglichte weitgehend die Erfolge während des Krieges und schuf die Voraussetzung für die spätere Entwicklung.

Die Erhöhung des Umsatzes im Jahre 1918 auf das Zwanzigfache des letzten Vorkriegsjahres gibt einen an-

nähernden Begriff vom Ausmaß der Ausweitung des Produktionsvolumens. Das Resultat erscheint besonders eindrucksvoll, wenn man bedenkt, welche Schwierigkeiten die Beschaffung von Roh- und Brennmaterial bereitete und welche Schikanen in der Abwicklung des internationalen Handels überwunden werden mußten.

Die Gründung der pharmazeutischen Abteilung

Die während des Ersten Weltkrieges herrschende Knappheit an Arzneimitteln gab den Anlaß zur Herstellung von Aminophenazon als fiebersenkendem Medikament, Phenolphthalein gegen Verstopfung und Resorcin, das bei Hautkrankheiten verwendet wird. Dieses bescheidene Assortiment von pharmazeutischen Feinchemikalien wurde an Grossisten und Apotheker verkauft. Die eigentliche Geschichte der pharmazeutischen Abteilung beginnt aber erst 1917 mit der systematischen pharmazeutischen Forschung.

Damals war Professor ARTHUR STOLL mit dem Aufbau einer pharmazeutischen Abteilung betraut worden. In langjähriger enger Zusammenarbeit mit seinem Lehrer, dem Nobelpreisträger Professor R. WILLSTÄTTER, hatte er bei seinen Forschungen über Chlorophyll Methoden ausgearbeitet, die sich für die Reindarstellung der Wirkstoffe von Arzneidrogen als außerordentlich fruchtbar erweisen sollten. Manche Naturstoffe sind so empfindlich, daß sie bei der Isolierung aus der Pflanze durch Fermente gespalten oder bei der Reinigung unter Einbuße an Wirkung umgelagert werden. Der Kernpunkt des neuen Isolierungsverfahrens bestand darin, den Wirkstoff mit chemischen Mitteln an das Zellgefüge zu binden, ihn von unwirksamen Begleitstoffen abzutrennen und erst dann zu isolieren.

Mit der neuen Methode gelang es, aus der Mutterkorn-droge (*Secale cornutum*) bereits nach kurzer Zeit ein kristallisiertes Reinalkaloid, Ergotamin, zu isolieren, das unter dem Namen Gynergen eine große therapeutische Bedeutung erlangte.

STOLL nahm 1917 seine Mutterkornuntersuchungen auf, um das wirksame Prinzip des bereits seit einigen Jahrhunderten in der Volksmedizin verwendeten «Gebärlupfers» (*pulvis parturiens*) aufzufinden. Das Mutterkorn wurde zum erstenmal im Kräuterbuch von ADAM LONICER 1556 erwähnt. Seine Anwendung in der Geburtshilfe dürfte aber älter sein. Der Mutterkornpilz

synthetisiert eine Reihe verschiedener Substanzen, von denen einige bereits im 19. und zu Beginn des 20. Jahrhunderts isoliert werden konnten. Welche aber für die Stillung der Nachgeburtsblutungen verantwortlich war, wußte man nicht. So war man denn auf Extraktzubereitungen von sehr geringer Beständigkeit angewiesen, die gerade im kritischen Moment bei überraschend auftretenden Nachgeburtsblutungen oft versagten. STOLL konnte in Zusammenarbeit mit Klinikern den Beweis erbringen, daß das neuentdeckte Alkaloid Ergotamin Träger der Mutterkornwirkung ist. Zum erstenmal war nun ein zuverlässiges Präparat vorhanden und damit das Gespenst der gefürchteten Nachgeburtsblutungen gebannt.

Galten die ersten Bemühungen der SANDOZ-Laboratorien vor allem der Bereitstellung von Mitteln zur Behandlung *peripherer* Funktionsstörungen, so wurde in der Folge das Forschungsgebiet auf die Beeinflussung *zentraler*, psychischer Vorgänge ausgedehnt.

Eine Zufallsentdeckung eröffnet ein neues Forschungsgebiet

Dr. A. HOFMANN synthetisierte im Rahmen seiner Untersuchungen über die Bausteine der Mutterkornalkaloide das Lysergsäure-diäthylamid. Beim Arbeiten mit diesem Stoff geriet er in einen eigenartigen, vorübergehenden Rauschzustand, der mit einem veränderten Erleben der Außenwelt und der eigenen Persönlichkeit verbunden war. Um die Ursache dieser Störung abzuklären, machte er einen Selbstversuch, indem er die sehr kleine Menge von 250 millionstel Gramm dieses Stoffes einnahm. Schon diese geringe Dosis hatte dramatische Wirkungen: Störungen im Raum- und Zeitempfinden, Depersonalisationserscheinungen und Farbhalluzinationen. Anschließend systematische Untersuchungen zeigten, daß bereits ein Fünftel dieser Dosis, nämlich 30 bis 80 millionstel Gramm, psychische Veränderungen hervorzurufen vermögen, die an Symptome der Schizophrenie erinnern. Damit war ein außerordentlich wirksamer, die psychischen und geistigen Funktionen spezifisch beeinflussender Stoff gefunden worden, der in der experimentellen Psychiatrie eine große Rolle spielen sollte.

Mancher wird sich fragen: Welchen Zweck hat die Herstellung eines Stoffes, der Symptome von Geisteskrankheiten hervorruft? Die Delysid-Entdeckung ergab ganz neue Möglichkeiten für die experimentelle Erforschung psychischer Vorgänge. Sie förderte das Verständnis für die Entstehung und Ausdrucksform von Geisteskrankheiten, leistete aber auch einen namhaften Beitrag für den Ausbau der eben aufkommenden Psychopharmakologie, jenes Spezialzweigs der Arzneimittellehre, der sich mit der medikamentösen Beeinflussung psychischer Vorgänge befaßt. Ähnliche Symptome konnten bereits früher durch Mescaline, den Wirkstoff der mexikanischen Kaktusart «Peyotl» hervorgerufen werden. Man benötigte dazu aber 10000fach größere Mengen. Der Um-

stand, daß derart geringe Delysid-Dosen so weitgehende psychische Veränderungen hervorrufen, legte die Hypothese nahe, daß gewisse psychische Erkrankungen durch Delysid-ähnliche «Spurenstoffe» entstehen könnten: Ihre Bildung könnte durch falsch gesteuerten Abbau körpereigener Stoffe, z. B. Adrenalin oder Serotonin, verursacht sein.

Mit der Delysid-Entdeckung hat die SANDOZ-Forschung das Gebiet der psychisch wirksamen Stoffe betreten. Von da führte der Weg über die Erforschung des «heiligen» Pilzes Teonanácatl zur Untersuchung der mexikanischen Zauberdroge Ololiuqui, in der – erstmals in einer höheren Pflanze – Mutterkornalkaloid-Derivate gefunden wurden, wodurch sich ein Kreis in der Mutterkornforschung schloß. Weitere Erfolge wurden auf dem Gebiet der herzwirksamen Glykoside, der Peptidforschung und der Synthesen erzielt.

Textilchemikalien

Seit jeher haben die Färber nebst den Farbstoffen nichtfärbende Hilfsstoffe verwendet, die oft Gegenstand geheimgehaltener Rezepte waren. Bis zum 18. Jahrhundert waren es ausschließlich Naturstoffe. Seit Beginn des industriellen Zeitalters wurden mehr und mehr eigentliche Chemikalien für die verschiedenen Zwecke verwendet. Für die Hersteller von Farbstoffen war es daher naheliegend, ihre Kunden auch mit derartigen Produkten zu versorgen. In den Jahren nach 1915, also zu einer Zeit, da die Herstellung der Textilchemikalien – früher allgemein Textilhilfsmittel oder Textilhilfsprodukte genannt – noch nicht einen besonderen Zweig der chemischen Industrie bildete, befaßte sich SANDOZ bereits mit der Produktion und dem Vertrieb einiger Produkte, welche die Anwendung der Farbstoffe in Färberei und Druckerei erleichtern, wie z. B. eine Chrombeize für Wollfarbstoffe (Chromosol), ein Farbstofflöser und Durchfärbemittel (Tetracarnit), ein Präparat zur Verhütung vorzeitiger Lackbildung beim Drucken mit basischen Farbstoffen (Decolant) u. a. m.

Schon 1926 wurde jedoch ein Produkt, dessen Verwendung nicht unmittelbar mit einem Färbeprozess zusammenhängt, zum Patent angemeldet: das Mercerisierhilfsmittel Mercerol. Andere nicht als Färbereischemikalien anzusprechende Präparate waren ein Detachier- und ein weichmachendes Appreturmittel. In der Zeit, die heute allgemein als Beginn der industriellen Chemie der grenzflächenaktiven Stoffe angesehen wird, wurde dann eine spezielle «Abteilung für Textilhilfsmittel» geschaffen (1929). Wie rasch SANDOZ an der allgemeinen Entwicklung teilgenommen hat, zeigt sich darin, daß schon anfangs der dreißiger Jahre nicht nur hochwertige Olsulfonate (die Sandozol-Marken) auf dem Markt erschienen, die heute noch ihren Platz als Spitzenprodukte einnehmen, sondern auch das erste in der Schweiz hergestellte synthetische Waschmittel (Sandopan A) eingeführt wurde.

Chemische Faserumwandlung

Während die Entwicklung von Textilchemikalien in enger Beziehung zur Textilveredlung steht, handelt es sich bei der chemischen Faserumwandlung um eine bestimmte Form der Textilveredlung selbst. Auch auf diesem Gebiet kam die Anregung von der Anwendung der Farbstoffe her. Am Beginn steht ein von dritter Seite ausgearbeitetes Verfahren, das die Technik der färberischen Effekte durch die Herstellung von chemisch verändertem Baumwollgarn bereichern sollte (Immungarn). Als Resultat eigener Arbeiten wurde der recht komplizierte und kostspielige Prozeß durch die Wahl einer anderen chemischen Grundlage bald überholt.

Das große Interesse der Textilveredler an einer Baumwolle, die mit den sogenannten substantiven Farbstoffen nicht anfärbbar ist, was die Erzielung färberischer Effekte (Dessins) wesentlich vereinfacht, zeigte sich darin, daß schon 1906 in England ein Preis für ein brauchbares Verfahren ausgesetzt wurde. Die dadurch veranlaßten Vorschläge führten jedoch nicht zu praktisch verwertbaren Prozessen. Erst 1926 gelang es, in den SANDOZ-Laboratorien dieses Ziel zu erreichen, und zwar auf Grund der Entdeckung, daß mit Essigsäure noch unvollständig veresterte Cellulose in der verwendeten Veresterungsflüssigkeit unlöslich bleibt. Dies ermöglichte, die Baumwolle, im Gegensatz etwa zur Herstellung der Acetatkunstseide, ohne Zerstörung der natürlichen Faserstruktur chemisch zu verändern. Das Produkt dieses Verfahrens vereinigt die bekannten Qualitäten der nativen Baumwolle mit neuen, wertvollen Eigenschaften, wie anderes Verhalten gegenüber Farbstoffen, größere Wärmebeständigkeit, ausgezeichnete Verrottungsfestigkeit und hoher Isolierwiderstand, der es zu einem wertvollen elektrischen Isolationsmaterial macht. Die Entwicklung des Gebietes bedeutete ausgesprochene Pionierarbeit mit allen damit verbundenen Mühseligkeiten, Erfolgen und Rückschlägen. Diese Charakterisierung beschränkt sich dabei nicht nur auf den chemischen Teil, sondern schließt apparate- und werkstoff-sowie in besonderem Maße auch textiltechnische Arbeit ein. Die chemische Textilfaserumwandlung fällt verfahrenstechnisch in den Rahmen der eigentlichen Textilindustrie, weshalb die Herstellung der acetylierten (d. h. mit Essigsäure veresterten) Baumwollgarne einer zu diesem Zweck gegründeten Tochtergesellschaft, der Cotopa Ltd. in Guiseley (heute in Horsforth), im Zentrum der Textilindustrie in Yorkshire, übertragen wurde. Die Produkte wurden in der Schweiz unter den Markennamen Passivgarn und Kristallgarn, in England als Cotopa bzw. Crestol auf den Markt gebracht.

Agrochemische Produkte

Ende der dreißiger Jahre wandte sich SANDOZ auch dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung zu. Die mit der Bearbeitung betraute Agrochemische Abteilung verdankt ihre Zugehörigkeit zum Chemikalien-Departement dem wiederholt erwähnten Phänomen der Grenzflächenaktivität, die eine der Grundlagen der Chemie der Textilveredlung darstellt.

Beobachtungen von landwirtschaftlich interessierten Mitarbeitern der Textilchemikalien-Abteilung führten zur Propagierung eines schwermetallsalzbeständigen Netzmittels für die Verbesserung der Wirksamkeit der Bordeaux-Brühe, einer Kupfer-Kalkbrühe, die zuerst zum Schutze der Rebstöcke vor Traubendieben Verwendung fand, bis MILLARDET 1882 ihre hervorragende Wirksamkeit gegen den Falschen Mehltau der Rebe entdeckte. Als in den Kriegsjahren Kupfer sehr knapp war, wurde bei SANDOZ das in bezug auf den Kupferverbrauch gegenüber den damals bekannten Kupferspritzmitteln viel sparsamere Kupfer-Sandoz entwickelt und noch rechtzeitig auf den Markt gebracht. Dieser Anfangserfolg gab Anlaß zu einer systematischen Bearbeitung des neuen Gebietes mit Hilfe eines allmählich anwachsenden Mitarbeiterstabes. Die organisch-chemische Synthese bot verlockende Möglichkeiten, viele der bis dahin auf diesem Gebiet verwendeten einfachen anorganischen Stoffe und organischen Naturstoffe durch synthetische Verbindungen zu ersetzen. Die Reihe der agrochemischen Produkte SANDOZ umfaßt heute Präparate für die Bekämpfung aller wesentlichen tierischen und pflanzlichen Schädlinge im Feld-, Obst-, Gemüse-, Wein- und Gartenbau sowie im Plantagebau tropischer Länder.

SANDOZ heute

Heute verfügt der SANDOZ-Konzern, der mehr als 10000 Arbeiter und Angestellte beschäftigt, über Tochtergesellschaften in Argentinien, Australien, Belgien, Brasilien, Deutschland, Frankreich, Großbritannien, Holland, Indien, Irland, Italien, Japan, Kanada, Kuba, Marokko, Mexiko, Neuseeland, Portugal, Schweden, Spanien, Uruguay, USA, Venezuela. Außerdem ist SANDOZ an zahlreichen Gesellschaften beteiligt. Das 75. Jahr seines Bestehens ist offensichtlich nur ein Meilenstein in der Geschichte des Unternehmens.

Die *Chimia* entbietet der Firma SANDOZ zu diesem Jubiläum die besten Glückwünsche für einen weiteren erfolgreichen und fruchtbaren Zeitabschnitt.

Aus dem Deutschen Wollforschungsinstitut an der Technischen Hochschule Aachen

N,O-Peptidylverschiebung, Disulfidaustausch und Lanthioninbildung in Wolle und anderen cystinhaltigen Proteinen¹

Von HELMUT ZAHN

Einleitung

Der Platz der Wolle innerhalb der Proteinforschung

Es ist zunächst von Interesse, den Standort der Keratine und damit der Wolle innerhalb unserer heutigen Kenntnisse über die Proteine zu bestimmen. Die von dem verstorbenen LINDERSTRÖM-LANG² geprägten Begriffe Primär-, Sekundär- und Tertiärstruktur eignen sich für diese Einstufung vorzüglich.

Primärstruktur ist die chemische Konstitution eines Proteins, d.h. Zahl der Peptidketten oder -ringe und Reihenfolge der Aminosäuren innerhalb der Ketten. Aufgeklärte Primärstrukturen liegen vor für Insulin³, ein heterodet bitykisches Zweikettenprotein aus 51 Aminosäureresten, oder Ribonuclease⁴, ein Einkettenmolekül aus 124 Aminosäuren mit 4 intrachenaren Cystinbrücken. Auch das Molekül vom Tabakmosaikvirus⁵ mit 158 Aminosäureresten ist aufgeklärt worden.

Was das Wollkeratin anbelangt, so sind wir leider noch weit davon entfernt, die Primärstruktur zu kennen, lediglich einzelne Peptide sind bekannt⁶.

Sekundärstruktur ist die intramolekulare Konfiguration des Polypeptidgerüsts. Hier nehmen Wolle und andere Faserkeratine einen hervorragenden Platz ein. Zwei Jahrzehnte, beginnend mit den Pionierarbeiten von W. T. ASTBURY⁷, hat man sich Vorstellungen über die Gestalt der Peptidkette im normalen, gedehnten und geschrumpften Haar gemacht, bis L. PAULING⁸ die α -Schraube als Sekundärstruktur der α -Proteine ableitete. Die Peptidketten in den α -Proteinen – darunter Keratin und Wolle – bilden eine α -Helix. Die Peptidketten im gedehnten Haar und ähnlich im Seidenfibroin liegen fast gestreckt in der Struktur des gefalteten Blattes vor⁹.

Unter Tertiärstruktur versteht man die komplette Raumstruktur eines Proteinmoleküls einschließlich Lage der einzelnen Seitenketten. Die Tertiärstrukturen von Myoglobin¹⁰ und Hämoglobin¹¹ sind als erste durch dreidimensionale Fourier-Synthese aufgeklärt worden. Bei Wolle liegen nur erste Ansätze über Abstände zwischen den Seitenketten des Lysin, Tyrosin und Cystein vor¹².

Tabelle 1: Stand der Proteinstrukturforschung

Protein	Mol.-Gew.	Primärstruktur	Sekundärstruktur	Tertiärstruktur
Glucagon	3 482	BROMER, SINN, BEHRENS (1957)		
Insulin (Rind)	5 733	F. SANGER (1955)	HODGKIN (1957)	
Ribonuclease	13 683	HIRS, MOORE, STEIN (1960)		
Tabakmosaikvirus	17 500	SCHRAMM (1960), FRAENKEL-CONRAT (1960)		
Myoglobin	17 000		KENDREW (1948)	KENDREW (1960)
Hämoglobin	68 000	BRAUNITZER (1960)	PERUTZ (1949)	PERUTZ (1960)
Seidenfibroin			PAULING (1955)	
Wollkeratin			PAULING (1950)	
Kollagen			RICH, CRICK (1955)	

¹ Nach Vorträgen in Heidelberg, Februar 1960; Zürich, 9. November 1960; Bonn, Dezember 1960; München, Januar 1961; Karlsruhe, April 1961.

² K. LINDERSTRÖM-LANG, *Proteins and Enzymes*, Stanford University Press, 1952, S. 58. B. W. LOW und J. T. EDSALL, *Currents in Biochemical Research*, Interscience, New York 1956, S. 387.

³ F. SANGER und H. TUPPY, *Biochem. J.* 49 (1951) 463, 481. F. SANGER und E. O. P. THOMPSON, *Biochem. J.* 53 (1953) 353, 366.

⁴ C. H. W. HIRS, S. MOORE und W. H. STEIN, *J. Biol. Chem.* 235 (1960) 633.

⁵ F. A. ANDERER, H. UHLIG, E. WEBER und G. SCHRAMM, *Nature* 186 (1960) 922. A. TSUGITA, D. T. GISH, J. YOUNG, H. FRAENKEL-CONRAT, C. A. KNIGHT und W. M. STANLEY, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 46 (1960) 11, 1463.

⁶ M. FELL, N. H. LA FRANCE und KL. ZIEGLER, *J. Textile Inst. Trans.* 51 (1960) 797.

⁷ W. T. ASTBURY und A. STREET, *Philos. Trans. Roy. Soc. (London)* A 230 (1931) 75.

⁸ L. PAULING, R. B. COREY und H. R. BRANSON, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 37 (1951) 205.

⁹ L. PAULING und R. B. COREY, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 39 (1953) 247.

¹⁰ J. C. KENDREW, R. E. DICKERSON, B. E. STRANDBERG, R. G. HART und D. R. DAVIES, *Nature* 185 (1960) 422.

¹¹ M. F. PERUTZ, M. G. ROSSMANN, A. F. CULLIS, H. MUIRHEAD, G. WILL und A. C. T. NORTH, *Nature* 185 (1960) 416.

¹² H. STEUERLE, Dissertation Univ. Heidelberg 1957.

Tabelle 1 versucht, einen Überblick über den heutigen Stand der Proteinforschung an einigen ausgewählten Proteinen zu geben.

Dynamische Proteinchemie

Das vorliegende Referat beschäftigt sich allerdings nicht mit der Primär-, Sekundär- und Tertiärstruktur der Wolle, sondern mit Beispielen aus der dynamischen Proteinchemie. Es wird gezeigt, wie sich das Protein Wolle unter der Einwirkung von Reagenzien und bei pH-Änderungen chemisch verändert. Diese dynamische Betrachtungsweise ist notwendig, um Vorgänge wissenschaftlich zu klären, die sich bei der Verarbeitung von Wolle in der Industrie und während des Verbrauchs abspielen. Die klassische Textilchemie beschäftigt sich mit den chemischen Vorgängen beim Ausrüsten und Veredeln der Faser. Typische Arbeitsgebiete der chemischen Technologie der Wolle sind z.B. die Rohwollwäsche, das Färben und das Carbonisieren. Man hat sich früher auf die Technologie dieser Vorgänge konzentriert und z.B. untersucht, wie man am zweckmäßigsten das Wollwachs, den Wollschweiß und den Schmutz entfernt. Wie sich die Wollproteine selbst unter der Einwirkung der schwach alkalischen Wollwaschlauge verändern, wurde nicht genügend geklärt. Beim Färben studierte man vor allem die Kräfte zwischen Farbstoff und Faser und weniger die Einwirkung der kochenden Farbstofflotten auf die Wollproteine selbst. Beim Carbonisieren interessierte die erwünschte Zerstörung der Cellulose-Begleitstoffe und die technische Kontrolle der Verfahren, um eine Schädigung der Wollfaser zu vermeiden.

Die heutige Textilchemie der Wolle hat die zusätzliche Aufgabe, die Einzelvorgänge, die sich bei der Veredlung in den Wollproteinen selbst abspielen, aufzuklären. Es stehen hierfür empfindliche Analysenmethoden zur Verfügung, seit die Verteilungschromatographie 1941 und die Papierchromatographie 1944 in den Laboratorien der «Wool Industries Research Association» entdeckt worden sind¹³. Eine weitere Grundlage für eine vertiefte Betrachtungsweise bildet die physikalisch-organische Chemie¹⁴. So kann man leicht zeigen, daß Wolle verschiedenartige nucleophile Gruppen enthält, die Bestandteile der Seitenketten sind. Tabelle 2 nennt Beispiele für nucleophile Seitenkettengruppen, deren Konzentration in der Wolle in $\mu\text{Mol/g}$ angegeben ist.

Tabelle 2: Nucleophile Gruppen der Wolle

Nucleophile Seitenkettengruppen	Zugehörige Aminosäure	Mikromole/ Gramm Wolle
Mercaptan	Cystein	20 bis 30
Primäres Amin	Lysin	192
Sekundäres Amin	Histidin	58
Phenol	Tyrosin	353
Primäres Hydroxyl	Serin	856
Sekundäres Hydroxyl	Threonin	554

Wolle oder allgemein Proteine können demnach als reaktionsfähige Systeme angesehen werden. Intramolekulare Reaktionen sind unter geeigneten Bedingungen denkbar. Mit einigen dieser Proteinreaktionen beschäftigt sich das vorliegende Referat.

A. N,O-Peptidylverschiebung

Unter N,O-Peptidylverschiebung verstehen wir die Öffnung von Peptidbindungen an der Serin- oder Threoninaminogruppe bei gleichzeitiger Bildung von O-Serin- oder Threoninpeptiden, d.h. Estern auf dem Wege der Selbstveresterung. Formal wandert ein ursprünglich an der Aminogruppe des Serins oder Threonins befindlicher Acyl- oder Peptidylrest an den Hydroxylsauerstoff der Seitenkette dieser beiden Aminosäurereste. Diese Reaktion ist ein Spezialfall der schon von E. FISCHER entdeckten Acylwanderung. 1921 fanden M. BERGMANN, E. BRAND und F. DREYER¹⁵ beim Dibenzoylderivat des 1-Amino-2,3-dihydroxypropan eine Wanderung des Benzoylrestes vom Stickstoff zum benachbarten Sauerstoff beim Erhitzen mit PCl_5 . Eine anschließende Behandlung mit Sodalösung bei Zimmertemperatur führt zur Rückbildung des N-Benzoylderivats, und die Hydroxygruppe am Kohlenstoffatom 2 wird wieder freigelegt. In Tabelle 3 sind einige Beispiele für die N,O-Acylwanderung an niedermolekularen Verbindungen, in Tabelle 4 Beispiele an Proteinen wiedergegeben.

Man nimmt überwiegend an, daß die Peptidylverschiebung über einen Hydroxyoxazolidinring verläuft¹⁶. Man kann die Bildung des Esterpeptidyls nach einem $A_{AC}2$ -Mechanismus nach der Abb. 1 formulieren. Allerdings ist es wahrscheinlich richtiger, eine Protonisierung nicht der NH-Gruppe der Peptidbindung, sondern der Carbonylgruppe anzunehmen.

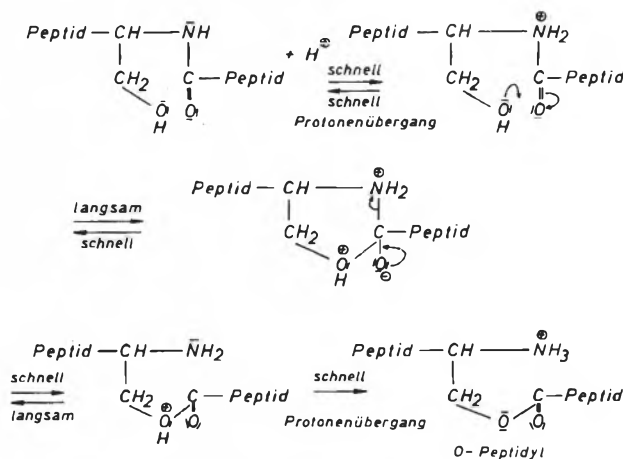


Abb. 1. N → O-Peptidylverschiebung nach dem $A_{AC}2$ -Mechanismus

¹³ R. CONSDEN, A. H. GORDON und A. J. P. MARTIN, *Biochem. J.* 38 (1944) 224. A. J. P. MARTIN und R. I. M. SYNGE, *Biochem. J.* 35 (1941) 1358.

¹⁴ C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, G. Bell & Sons, London 1953.

¹⁵ M. BERGMANN, E. BRAND und F. DREYER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 54 (1921) 936.

¹⁶ L. A. COHEN und B. WITKOP, *Angew. Chem.* 73 (1961) 253.

Die Rückbildung der Peptidgruppe ist eine Esteramidierung, die nach einem $B_{AC}2$ -Mechanismus (vgl. Abb. 2) formuliert werden kann.

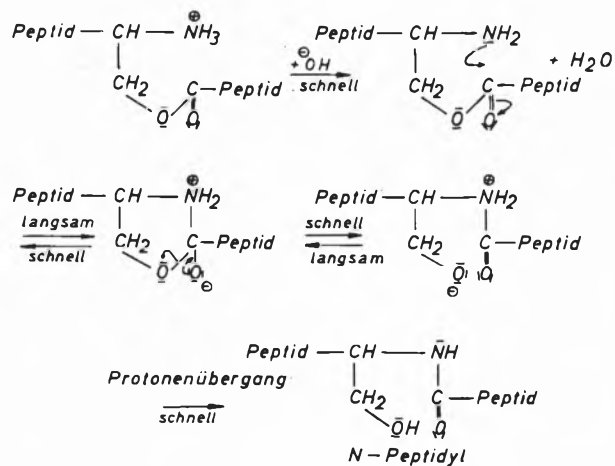


Abb. 2. O \rightarrow N-Peptidylverschiebung nach dem $B_{AC}2$ -Mechanismus

Das sicherste analytische Kennzeichen einer Acylwanderung bei Proteinen ist der Nachweis der bei der N \rightarrow O-Peptidylreaktion freigesetzten Serin- und Threoninaminogruppen und ihr Verschwinden bei der Esteramidierung. Mit Hilfe des Reagenzes nach SANGER¹⁷, 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol, ist es leicht, die Konzentration der endständigen Aminogruppen eines Proteins zu bestimmen. Diese Methode wurde von D. F. ELLIOTT¹⁸ zum Studium der Acylwanderung beim Seidenfibroin angewendet. In Abänderung der Dinitrophenylierungsvorschrift von SANGER muß man allerdings nach ELLIOTT bei pH 5 dinitrophenylieren, weil bei pH 8 die Esteramidierung bereits zum Abschluß gekommen ist und keine freien Serin- und Threoninaminogruppen mehr nachweisbar sind.

Beim Carbonisieren von mit pflanzlichen Resten belegter Waschwolle oder von cellulosefaserhaltigen Tüchern wird mit etwa 5prozentiger Schwefelsäure imprägniert, abgeschleudert, getrocknet, und die Wolle, welche 4 bis 8 Gewichtsprozent Schwefelsäure enthält, in Brennöfen auf Temperaturen zwischen 100 und 125°C erhitzt.

Es war naheliegend, anzunehmen, daß unter diesen Bedingungen auch bei Wolle eine Acylwanderung stattfindet¹⁹. Um diese nachzuweisen, wurden in einer Carbonisieranstalt Muster von Buenos-Aires-Wolle direkt von den einzelnen Maschinen entnommen, und zwar:

- 1 = Rohwolle
- 2 = nach dem Waschen mit Seife und Soda,
- 3/0 = nach dem Brennen,
- 4 = nach dem Spülen mit Wasser,
- 5 = nach dem Entsäuern,
- 3/9 = nach dem Neutralisieren.

¹⁷ F. SANGER, *Biochem. J.* 39 (1945) 507.

¹⁸ D. F. ELLIOTT, *Biochem. J.* 50 (1952) 542.

¹⁹ H. ZAHN und E. HILLE, *Z. Naturforsch.* 13b (1958) 824. E. HILLE, *Melliand Textilber.* 40 (1959) 893. H. ZAHN, *J. Soc. Dyers Colourists* 76 (1960) 226. E. HILLE und H. ZAHN, *J. Textile Inst. Trans.* 51 (1960) 1162.

Die Muster wurden bei pH 5 dinitrophenyliert. Die gelbgefärbten DNP*-Wollpräparate wurden hydrolysiert, das

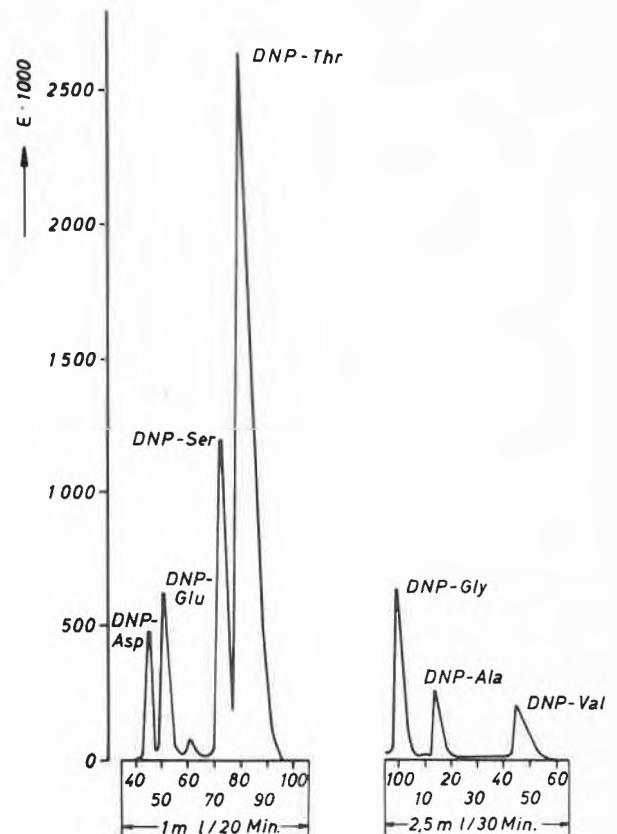


Abb. 3. Ätherlösliche DNP-Aminosäuren im Hydrolysat dinitrophenylierter (pH 8) unbehandelter Wolle, nach H. STEUERLE und E. HILLE²⁰

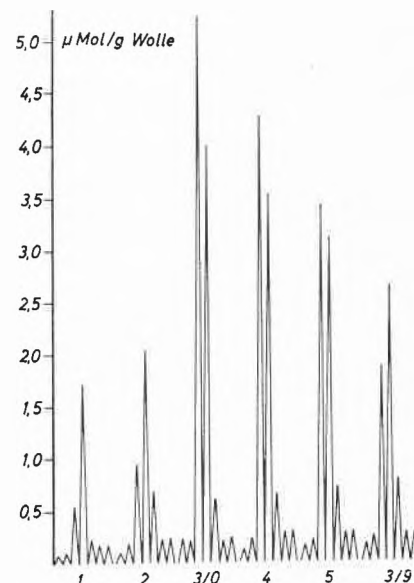
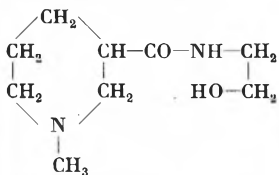
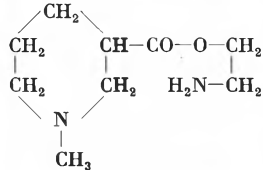


Abb. 4. Ätherlösliche DNP-Aminosäuren im Hydrolysat von Industriemustern nach Dinitrophenylierung bei pH 5, nach E. HILLE und H. ZAHN¹⁹

* DNP = Abkürzung für Dinitrophenyl.

Tabelle 3: Beispiele für N,O-Acylwanderung bei niedermolekularen Verbindungen

N-Acylform	O-Acylform	Literatur
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{OH} \quad \text{NH} \\ \quad \quad \\ \text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{Soda}, 20^\circ) \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{NH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{PCl}_5, 100^\circ, 2 \text{ Min.}) \end{array}$	M. BERGMANN, E. BRAND und F. DREYER, <i>Ber. dtsh. chem. Ges.</i> 54 (1921) 936
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{NH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ (2 \text{ Mol Alkali}, 20^\circ) \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{SOCl}_2, 20^\circ, 5\text{-}n \text{ HCl}, 60^\circ) \end{array}$	M. BERGMANN, E. BRAND und F. WEINMANN, <i>Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem.</i> 131 (1923) 1
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{COOCH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH} \\ \quad \\ \text{CO}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ (\text{Alkali}, 20^\circ) \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{COOCH}_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{CO}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ (\text{SOCl}_2, 20^\circ) \end{array}$	M. BERGMANN und A. MIEKELEY, <i>Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem.</i> 140 (1924) 128
	 (HCl in Alkohol, Siedetemperatur)	A. P. PHILLIPS und R. BALTZLY, <i>J. Amer. Chem. Soc.</i> 69 (1947) 200
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH} \\ \quad \\ \text{CO}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ \text{in NaOH (pH 7,5)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{CO}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ (100\% \text{ H}_2\text{SO}_4, 25^\circ) \end{array}$	J. A. MOORE, J. R. DICE, E. D. NICOLAIDES, R. D. WESTLAND und E. L. WITTLE, <i>J. Amer. Chem. Soc.</i> 76 (1954) 2884
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH} \\ \quad \\ \text{CO}-\text{CH}_3 \\ (10\% \text{ NH}_3, 20^\circ) \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{CO}-\text{CH}_3 \end{array}$	K. NARITA, <i>J. Amer. Chem. Soc.</i> 81 (1959) 1751
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CO} - \text{Gly} - \text{Gly} - \text{OH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH} \\ \quad \\ \text{CO}-\text{CH}_3 \\ (\text{pH 7,8}) \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CO} - \text{Gly} - \text{Gly} - \text{OH} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{CO}-\text{CH}_3 \end{array}$	L. BENOITON und H. N. RYDON, <i>J. Chem. Soc. (London)</i> 3328 (1960)

Hydrolysat ausgeäthert und die im Ätherauszug befindlichen gelben Dinitrophenylaminosäuren nach H. STEUERLE und E. HILLE²⁰ an einer Nylonpulversäule chromatographiert. Abb. 3 zeigt ein Nylon-Chromatogramm der ätherlöslichen DNP-Aminosäuren eines Hydrolysates von dinitrophenylierter unbehandelter Wolle. Man erkennt, daß in Wolle die Aminosäuren Asparaginsäure, Glutaminsäure, Serin, Threonin, Glycin, Alanin und Valin N-terminale Gruppen bilden.

²⁰ H. STEUERLE und E. HILLE, *Biochem. Z.* 331 (1959) 220.

In Abb. 4 ist das Säulenchromatogramm der DNP-Aminosäuren aus den Hydrolysaten der bei pH 5 dinitrophenylierten sechs Muster aus der Carbonisieranstalt in vereinfachter Weise wiedergegeben. Die Industriemuster liefern dieselben DNP-Aminosäuren, jedoch in abweichenden Proportionen. In Waschwolle (Nr. 2) ist die Konzentration des N-terminalen Glycin gegenüber der Rohwolle (Nr. 1) auffallend erhöht. In der gebrannten Wolle (Nr. 3/0) ist die Konzentration der Serin- und Threoninaminogruppen stark erhöht, während die Zahl der übrigen Endgruppen sich praktisch nicht verändert

Tabelle 4: Beispiele für N,O-Acylwanderung bei Proteinen

Protein	Umlagerungsbedingung		Literatur
	N → O	O → N	
Seidenfibroin	Hydrolyse mit 10-n HCl bei 37°	—	P. DESNUELLE und A. CASAL, <i>Biochim. Biophys. Acta</i> 2 (1948) 64 P. DESNUELLE und G. BONJOUR <i>Biochim. Biophys. Acta</i> 7 (1951) 451
Seidenfibroin Lysozym	Konz. H ₂ SO ₄ ; 21° 3 Tage	pH 9; 21°	D. F. ELLIOTT, <i>Biochem. J.</i> 50 (1952) 542 <i>Ciba Foundation Symposium on the Chemical Structure of Proteins</i> (1953)
Insulin	Veresterung mit Säurekatalyse	—	A. C. CHIBNALL und M. W. REES, <i>Ciba Foundation Symposium on the Chemical Structure of Proteins</i> (1953)
Gluten	100 % H ₂ SO ₄ 24 Std. bei -20° + 5 Tage bei +20°	—	L. WISEBLATT, L. WILSON und W. B. McCONNELL, <i>Can. J. Chem.</i> 33 (1955) 1295
Gliadin	H ₂ SO ₄ ; 0°; 24 Std. (Umlagerung 60–70 %)	—	L. K. RAMACHANDRAN und W. B. McCONNELL, <i>Can. J. Chem.</i> 33 (1955) 1638
Kristalliner Bereich des Seidenfibroins	Konz. H ₂ SO ₄ ; 27° 100 % H ₃ PO ₄ ; 40°	—	F. LUCAS, J. T. B. SHAW und S. G. SMITH, <i>Biochem. J.</i> 66 (1957) 468
Wolle	Carbonisieren	Neutralisieren	H. ZAHN und E. HILLE, <i>Z. Naturforsch.</i> 13b (1958) 824

hat. Damit ist eines der analytischen Merkmale einer N→O-Acylwanderung – nämlich die spezifische Bildung von Serin- und Threoninaminogruppen – erfüllt. Man erkennt ferner, daß beim Spülen mit Wasser (Nr. 4), beim Entsäuern (Nr. 5) und vor allem beim Neutralisieren (Nr. 3/9) die Konzentration der Serin- und Threoninogruppen wieder abnimmt. Es ergibt sich eine klare Funktion zwischen der pH-Zunahme der Wolle beim Spülen, Entsäuern und Neutralisieren und der Abnahme der Konzentration der Serin- und Threoninaminogruppen (vgl. Abb. 5). Wir finden demnach, daß zur Rückbildung der Peptidbindungen Wolle gründlich entsäuert und sogar ins schwach alkalische Milieu gebracht werden muß.

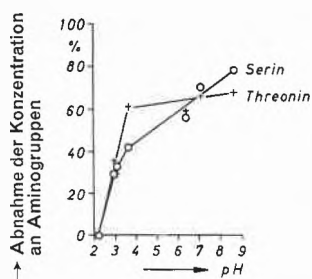


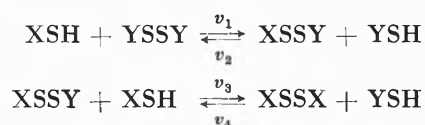
Abb. 5. Abnahme der Konzentration der freien Serin- und Threoninaminogruppen in Abhängigkeit vom pH-Wert, auf welchen carbonisierte Wolle durch Spülen und Neutralisieren eingestellt wird, nach E. HILLE und H. ZAHN¹⁹

Die praktische Anwendung dieser proteinchemischen Arbeit ist der Rat an die Carbonisieranstalten, nicht nur zu entsäuern, sondern richtig zu neutralisieren, um möglichst viele der für die Festigkeit der Wolle wesentlichen Peptidbindungen zu regenerieren. Soda kann nicht länger lediglich als ein Neutralisationsmittel für die Carbonisiersäure aufgefaßt werden, sondern ist wesentlich zur Einleitung und Vervollständigung der Rückbildungsreaktion der Peptidylverschiebung.

Läßt man gebrannte Wolle ohne Spülen, Entsäuern und Neutralisieren unter der Einwirkung der normalen Luftfeuchtigkeit lagern, so beobachtet man einen progressiven Abbau der Wollproteine, erkennbar an einer Zunahme der Alkalilöslichkeit und der Konzentration an freien Aminogruppen.

B. Disulfidaustausch

Unter Disulfidaustausch oder genauer Thiol-Disulfid-Austausch versteht man die Substitution eines Mercaptanrestes in einem Disulfid durch ein anderes Mercaptan, etwa nach dem folgenden Schema nach L. ELDJARN²¹:



$$K_1 = \frac{kv_1}{kv_2}; \quad K_2 = \frac{kv_3}{kv_4}$$

²¹ L. ELDJARN und A. PIHL, *Acta Chem. Scand.* 10 (1956) 1054.

Ein Disulfidaustausch im System Cystin + Thioglykolsäure wurde 1938 von THEODOR BERSIN und JULIANE STEUDEL²² im Physiologischen Institut der Universität Marburg aufgefunden. Es gelang ihnen der Nachweis, daß es die Mercaptidanionen RS[⊖] sind, welche mit dem Disulfid reagieren. In der heutigen Formulierung – man vergleiche den Handbuchaufsatz von A. J. PARKER und N. KHARASCH²³ – kann man sagen, daß die stärkere Base die schwächere aus ihrer Disulfidbindung verdrängt.



1953 entdeckte F. SANGER²⁴, daß es auch einen Disulfid-austausch im stark sauren Gebiet gibt, der demnach sicher nicht von Mercaptidanionen ausgehen kann. Nach R. E. BENESCH und R. BENESCH²⁵ reagieren im stark sauren Gebiet Sulfoniumkationen, die sich aus Disulfiden und Mineralsäuren bilden können. Wir unterscheiden nach R. E. BENESCH und R. BENESCH drei Typen von Thiol-Disulfid-Austauschreaktionen nach dem Zustand des angreifenden Thiols: Anion, Kation oder Radikal:



In der Wollchemie werden Thiol-Disulfid-Austauschreaktionen seit der Arbeit von R. W. BURLEY²⁶ mehrfach zur Erklärung des Verhaltens beim Dehnen, Schrumpfen, Altern usw. herangezogen. Es ist jedoch bisher nicht gelungen, derartige Reaktionen, die in Wolle intramolekular ablaufen, mit Sicherheit nachzuweisen. Zwar enthält Wolle 20 bis 40 μMole Cystein und 500 μMole Cystin pro Gramm (vgl. Tabelle 5), so daß eine Thiol-Disulfid-Austauschreaktion im Innern der Wollproteine durchaus möglich ist, doch kann man die bei der intramolekularen Disulfidaustauschreaktion in den

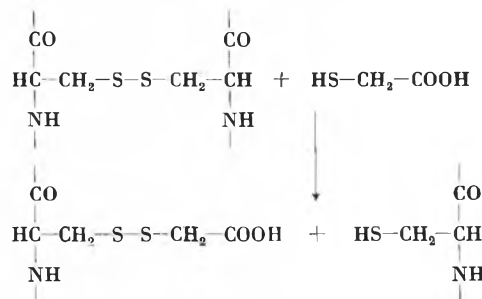
Tabelle 5: Makromolekulare Mercaptane und Disulfide

Name	Mol.-Gew.	Cystein		Cystin
		μMole/Gramm		
Insulin (Rind)	5 733	–	–	520
Hämoglobin	68 000	88	–	–
Eialbumin	40 000	125	–	25
Rinderserumalbumin	69 000	10	–	260
Rinder-Gamma-Globulin	150 000	60	–	100
Myosin	850 000	70	–	6
Fibrinogen	330 000	30	–	90
Federkeratin	10 000	–	–	400
Wollkeratin		20–40	–	500

²² TH. BERSIN und J. STEUDEL, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 71 (1938) 1015.
²³ A. J. PARKER und N. KHARASCH, *Chem. Rev.* 59 (1959) 583.
²⁴ A. P. RYLE und F. SANGER, *Biochem. J.* 60 (1955) 535; F. SANGER, *Nature* 171 (1953) 1025.
²⁵ R. E. BENESCH und R. BENESCH, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 1666.
²⁶ R. W. BURLEY, *Proceedings of the International Wool Textile Research Conference, Australia 1955*, Vol. D, S. 88.

Wollproteinen gebildeten gemischten Disulfide derzeit noch nicht aufklären, da ja die Primärstruktur der Wollproteine noch unbekannt ist.

Wir kennen jedoch gesicherte Beispiele sowohl für eine alkalisch wie sauer katalysierte Thiol-Disulfid-Austauschreaktion bei Wolle. P. H. SPRINGELL²⁷ sowie A. SCHÖBERL und H. GRÄFJE²⁸ übertrugen den Mechanismus des Disulfidaustausches auf die Reaktion von Thioglykolsäure mit Woll- bzw. Haarkeratin.



Das gemischte Disulfid wurde von SCHÖBERL und GRÄFJE²⁸ in Thioglykolsäure-behandelten Haaren papierchromatographisch nachgewiesen.

Besprüht man Wolle mit einer 2prozentigen Ammoniumthioglykolatlösung, legt das Gewebe in Falten und dämpft anschließend auf einer Dampfbügelpresse etwa 15 bis 20 Sekunden unter Druck, so erhält man eine dauerhafte Bügelfalte (SI-RO-SET-Verfahren), die selbst von Wasser nicht gelöst wird²⁷. Man kann beweisen, daß auch hier das gemischte Disulfid gebildet wird, indem man ein mit Methanol extrahiertes SI-RO-SET-Gewebe mit 6-normaler Salzsäure bei 105 °C 24 Stunden totalhydrolysiert und ein Papierchromatogramm anfertigt. Nach Abb. 6 enthält das Muster SI-RO-SET A₂ im Hydrolysat neben Cystin einen deutlichen Fleck für das gemischte Disulfid mit dem R_F-Wert 0,52.

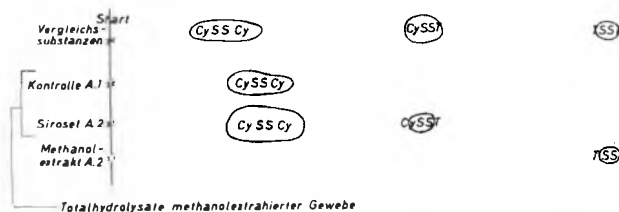


Abb. 6. Papierchromatographischer Nachweis von gemischtem Disulfid CySS in SI-RO-SET-behandelten Wollgeweben, nach T. GERTHSEN und H. ZAHN²⁹

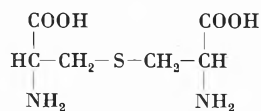
Im Rahmen dieser gemeinsam mit Frau T. GERTHSEN ausgeführten Untersuchung wurde auch ein Beispiel für sauer katalysierten Disulfidaustausch gefunden²⁹. Erhitzt man Wolle gemeinsam mit Dithiodiglykolsäure in 6- oder 12-normaler Salzsäure 24 Stunden auf 105 °C, so

²⁷ P. H. SPRINGELL, *Textile Res. J.* 28 (1958) 874.
²⁸ A. SCHÖBERL und H. GRÄFJE, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 60 (1958) 1057.
²⁹ T. GERTHSEN und H. ZAHN, *Melliand Textilber.* 41 (1960) 757.

verschwindet die Dithiodiglykolsäure restlos, und das gemischte Disulfid kann im Hydrolysat der Wolle eindeutig nachgewiesen werden. Erst wenn man einen Überschuß an Dithiodiglykolsäure, bezogen auf das Wollcystin, einsetzt, bleibt freie Dithiodiglykolsäure nach der sauren Hydrolyse der Wolle übrig.

C. Lanthioninbildung

1941 isolierten M. J. HORN, D. B. JONES und S. J. RINGEL³⁰ Mesolanthionin aus einem Säurehydrolysat von Wolle, die zuvor mit Sodalösung gekocht worden war.



Lanthionin

In der Folgezeit konnte Lanthionin unter anderem nach Einwirkung von Sodalösung auf Menschenhaar, Hühnerfedern und Lactalbumin³¹, nach Behandlung von Insulin³² mit Sodalösung oder *n*/30 Natronlauge und nach Reaktion von Wolle mit Natronlauge oder Natriumsulfidlösung erhalten werden^{31, 33}. Schon 1929 hatten W. KÜSTER und W. IRION³⁴ eine Thioätherdiaminodicarbonsäure aus mit Natriumsulfid behandelter Wolle isoliert, die – wie später IRION 1950 zeigte³⁵ – Lanthionin gewesen ist. Aus Wolle ließ sich auch nach Vorbehandlung mit konzentriertem Ammoniak (A. SCHÖBERL³⁶) Kaliumcyanidlösung und verschiedenen Pufferlösungen (CUTHBERTSON und PHILLIPS³⁷) Lanthionin isolieren. Die Geschwindigkeit der Bildung nimmt mit der Temperatur und steigendem pH-Wert zu^{37, 38}. Im Hydrolysat desaminiertes Wolle, die mit schwach alkalischen Pufferlösungen behandelt worden war, konnte Lanthionin papierchromatographisch nachgewiesen werden³⁹.

Bis 1955 war es noch nicht gelungen, Cystin in Lanthionin im Modellversuch umzuwandeln. ALEXANDER und HUDSON⁴⁰ nahmen an, daß die Disulfidbindung in Wolle in einer völlig anderen Weise als die Disulfidbindung in einfachen Verbindungen reagiert. 1955 fanden SCHÖBERL und WAGNER⁴¹, daß beim Erhitzen von

Cystin mit Cystein in Soda- oder Bariumhydroxydlösung und bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Cystin in 3-normaler Natronlauge Lanthionin gebildet wird. Es konnte gezeigt werden, daß die Thioätherbildung auch beim Erhitzen von Cystein in Bariumhydroxydlösung und bei der Einwirkung von 5prozentiger Sodalösung auf Cystin bei 110°C stattfindet. SWAN⁴² gelang der Nachweis einer Lanthioninbildung aus Cystin und zahlreichen Derivaten, beispielsweise Bis-carbobenzoxy-L-cystin-dihydrazid, nach dreistündigem Erhitzen in 0,1-normaler Sodalösung (pH 11) oder 0,2-normaler Natriumcyanidlösung (pH 10,1) auf 100°C.

Aus diesen und anderen Arbeiten konnte man den Eindruck gewinnen, daß für die Lanthioninbildung aus Wolle, Peptiden und Cystin eine Einwirkung alkalisch reagierender Lösungen wesentlich ist.

1. Lanthioninbildung aus Cystin und thiophilen Reagenzien

Die Zersetzung von Disulfiden bei Einwirkung von Alkalien ist nur eine der zahlreichen bekannten Abbaureaktionen. PARKER und KHARASCH²³ haben z.B. in ihrem Handbuchaufsatz «The Scission of the Sulfur-Sulfur Bond» folgende nucleophile Substitutionsreaktionen am Disulfidschwefel zusammengestellt:

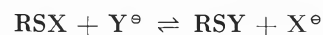


Tabelle 6: Y-Gruppen mit abnehmender S-Nucleophilie

AsO(OH) ₂ [⊖] , PO(OR) ₂ [⊖]	OH [⊖]
P(OR) ₃ , RAsO(OH) [⊖]	HOOC · CH ₂ · S [⊖]
R ₃ N	RSO ₂ [⊖]
RCH ₂ S [⊖]	S ₂ O ₃ ^{2⊖}
R ₃ P, R ₃ As	RSO ₂ S [⊖]
C ₆ H ₅ S [⊖] , CN [⊖]	SCN [⊖]
SO ₃ ^{2⊖}	

Betrachtet man die Tabelle vom Standpunkt der Lanthioninbildung aus Cystin, so findet man zwei Reagenzien, Cyanid- und Hydroxytionen, wieder, deren lanthioninbildende Wirkung bekannt ist. Wir gelangten zu der Arbeitshypothese, ob nicht allgemein Reagenzien, die Cystein aus Cystin freisetzen, in der Lage sind, Lanthionin zu bilden.

In der angeführten Arbeit von SCHÖBERL und WAGNER⁴¹ wurde z.B. eine starke Lanthioninbildung beim gemeinsamen Erhitzen von Cystin und Cystein mit Barytlauge gefunden. In Anbetracht der starken S-Nucleophilie des Mercaptans Cystein war es naheliegend, anzunehmen, daß hier nicht das System Cystin + Barytlauge allein, sondern die zusätzliche Anwesenheit von Cystein von Bedeutung ist.

Tatsächlich konnte gemeinsam mit H. W. KEUPER⁴³ gezeigt werden, daß sich beim Erhitzen von Cystin oder

³⁰ M. J. HORN, D. B. JONES und S. J. RINGEL, *J. Biol. Chem.* 138 (1941) 141.

³¹ M. J. HORN, D. B. JONES und S. J. RINGEL, *J. Biol. Chem.* 144 (1942) 87 und 93.

³² V. DU VICNEAUD, G. B. BROWN und R. W. BONSNES, *J. Biol. Chem.* 141 (1941) 707.

³³ M. J. HORN und D. B. JONES, *J. Biol. Chem.* 139 (1941) 473.

³⁴ W. KÜSTER und W. IRION, *Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem.* 184 (1929) 225.

³⁵ W. IRION, *Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem.* 286 (1950) 241.

³⁶ A. SCHÖBERL, *Biochem. Z.* 313 (1942) 214; A. SCHÖBERL, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 76 (1943) 970.

³⁷ W. R. CUTHBERTSON und H. PHILLIPS, *Biochem. J.* 39 (1945) 7.

³⁸ S. BLACKBURN und G. R. LEE, *Biochim. Biophysica Acta* 19 (1956) 505.

³⁹ R. COCKBURN, B. DRUCKER und H. LINDLEY, *Biochem. J.* 43 (1948) 438.

⁴⁰ P. ALEXANDER und R. F. HUDSON, *Wool: Its Chemistry and Physics*, Chapman & Hall, London 1954, S. 257.

⁴¹ A. SCHÖBERL und A. WAGNER, *Proceedings of the International Wool Textile Research Conference, Australia 1955*, Vol. C, S. 11.

⁴² J. M. SWAN, *Proceedings of the International Wool Textile Research Conference, Australia 1955*, Vol. C, S. 25.

⁴³ H. W. KEUPER, Diplomarbeit, Abteilung Chemie, TH Aachen 1960.

Cystein *allein* mit 10prozentiger Sodalösung unter Stickstoff im siedenden Wasserbad kein Lanthionin bildet. Cystin wird unter diesen Bedingungen noch nicht verändert, die Zersetzung beginnt nach E. GOLSCH⁴⁴ erst beim Erhitzen bei pH-Werten oberhalb von 11. Cystein ist im stark alkalischen Gebiet (pH 14) beständiger als Cystin, weil es unter diesen Bedingungen zwei negative Ladungen trägt, die das Molekül gegen den Angriff der OH-Ionen schützen. Gemeinsam mit E. GOLSCH wurde nun gefunden, daß Cystein im schwach alkalischen Gebiet zersetzlicher ist als Cystin. Das Maximum der Zersetzung liegt zwischen pH 8 und 9,5; hier werden drei bis 4 Mol-Prozente Schwefelwasserstoff abgespalten (vgl. Abb. 7). Wir erklären diesen Befund durch das Dissoziationsgleichgewicht der Mercaptan- und Ammoniumgruppe, deren pK-Werte bei etwa 8,5 liegen⁴⁵. In diesem pH-Gebiet ist Cystein nur noch einfach negativ geladen und daher gegen den Angriff von Hydroxylionen weniger geschützt.

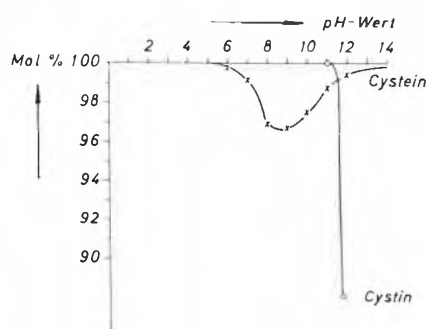


Abb. 7. pH-Abhängigkeit der Zersetzung von Cystein (×-×-×) und Cystin (—) bei 100°C, 1 Stunde, nach E. GOLSCH⁴⁴

Erhitzt man jedoch Cystin und Cystein gemeinsam 6 Stunden auf 100°C, so findet man in einem pH-Bereich von 7 bis 10 sowohl beim Molverhältnis 1:1 wie 10:1 nach Versuchen mit H. W. KEUPER⁴³ Lanthionin. Die Reaktionslösung ist gelb gefärbt, Schwefelwasserstoff wird schon während der Reaktion, besonders aber beim Ansäuern entwickelt, außerdem wird beim Ansäuern freier Schwefel abgeschieden. Der schon von SCHÖBERL und WACNER⁴¹ gefundene, jedoch nicht identifizierte ninhydrinpositive Fleck erweist sich bei der elektrophoretischen Prüfung als ein Gemisch saurer Aminosäuren, darunter Asparagin- und Glutaminsäure.

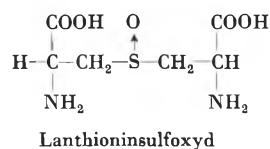
Ferner wurde Cystin mit Thioglykolsäure unter ähnlichen Bedingungen umgesetzt und wiederum Lanthioninbildung im pH-Gebiet 8 bis 12 festgestellt. Die Lanthioninbildung aus Cystin und Thioglykolsäure wurde vor uns bereits von J. M. SWAN erwähnt⁴⁶. Lanthionin wird auch gebildet, wenn man Cystin in einer

1-normalen Äthylaminlösung 6 Stunden lang unter Einleiten von Schwefelwasserstoff im siedenden Wasserbad erhitzt. Die Reaktion zwischen Cystin, Cystein und Äthylamin wurde von ELLIOTT, ASQUITH und HOBSON⁴⁷ erstmalig studiert.

Erhitzen von Cystin in 2prozentiger Natriumsulfid-lösung bei pH 8 führt zur Bildung von Lanthionin. Eine derartige Reaktion war bisher nicht bekannt.

Durch diese Versuche wurde die eingangs erwähnte Hypothese, wonach Reagenzien, welche aus Cystin Cystein freisetzen, zur Bildung von Lanthionin führen, stark gestützt. Es war daher naheliegend, nunmehr auch Umsetzungen im sauren Milieu zu studieren. So wurde gefunden, daß sich beim gemeinsamen Erhitzen von Cystin und Cystein bei pH-Werten zwischen 7 und 0,5 Lanthionin bildet. Die Lanthioninbildung zeigt ein Minimum bei pH 2, bei pH 0,5 ein Maximum. Cystin und Cystein geben bereits allein in 6-normaler Salzsäure erhitzt wenig Lanthionin, was im Falle des Cysteins vielleicht analog zur bekannten sauer katalysierten Ätherbildung aus 2 Molekülen Alkohol erklärt werden kann. Die Reaktion zwischen Cystin und Thioglykolsäure bei pH 2,5 führte zur Bildung von Lanthionin neben dem gemischten Disulfid.

Entscheidend für diese Untersuchungen war der Nachweis von Lanthionin neben einem größeren Überschuß an Cystein und Cystin sowie den übrigen im Proteinhydrolysat vorhandenen Aminosäuren. Diese Analysenmethode⁴⁸ stützt sich auf das 1955 von zwei verschiedenen Arbeitskreisen erstmalig in Substanz dargestellte Monoxyd des Lanthionins, das Lanthioninsulfoxyd^{41, 49}.



Der R_f -Wert des Sulfoxyds ist von dem der Cysteinsäure genügend verschieden, um eine qualitative und quantitative Analyse zu ermöglichen. Das in einem Proteinhydrolysat oder im Cystin-Reaktionsgemisch nachzuweisende Lanthionin wird dadurch in das Sulfoxyd übergeführt, daß man auf der Startlinie des Papierchromatogramms mit H_2O_2 oxydiert. Cystin bildet Cysteinsäure, Lanthionin das Sulfoxyd. Bei der anschließenden Papierchromatographie in dem Lösungsmittelgemisch *n*-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) wandert das Sulfoxyd am langsamsten, es folgen die Cysteinsäure und dann erst die übrigen Aminosäuren.

⁴⁴ E. GOLSCH, unveröffentlichte Versuche im Rahmen einer Dissertationsarbeit.

⁴⁵ R. E. BENESCH und R. BENESCH, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 5877.

⁴⁶ J. M. SWAN, *Sulfur in Proteins*, Proceedings of the Symposium of Falmouth (Mass.), Academic Press, New York 1959, S. 4.

⁴⁷ R. L. ELLIOTT, R. S. ASQUITH und M. A. HOBSON, *J. Soc. Dyers Colourists* 74 (1958) 859.

⁴⁸ G. DECROIX und G. MAZINGUE, Fédération Lanrière Internationale, Commission Technique, *Rapport N° 11*, Paris 1957; *Bull. Inst. Text. France* 73 (1958) 41; *Bull. Trim. C.T.C.R.S.* 38 (1958) 5.

⁴⁹ H. ZAHN und F. OSTERLOH, *Proceedings of the International Wool Textile Research Conference, Australia 1955*, Vol. C, S. 144; *Liebigs Ann. Chem.* 595 (1955) 237.

Das auf diese Weise abgetrennte Sulfoxyd wird mit Zitratpuffer bei pH 3,25 eluiert, das Eluat mit Ninhydrin in Eisessig erhitzt und colorimetriert. Man kann mit dieser Methode noch Lanthioningehalte in Proteinen unter 0,1% bestimmen.

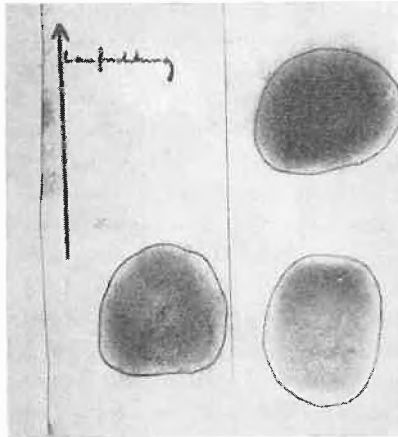


Abb. 8. Papierchromatogramm von Lanthioninsulfoxyd (links) und einem Gemisch von Lanthioninsulfoxyd und Cysteinsäure (Butanol-Eisessig-Wasser 4:1:5, 72 Stunden) nach B. KAFFER⁵⁰

Eine andere Analysenmethode ist das Arbeiten mit Radioisotopen. Gemeinsam mit H. W. KEUPER⁵¹ wurde die Reaktion zwischen inaktivem Cystein und am Schwefel markiertem Cystin bei pH 9 und 37°C sowie 100°C studiert. Die Konzentration des radioaktiven Cystin sinkt durch Disulfidaustausch mit dem inaktiven Cystein rasch ab, dafür entstehen radioaktives Cystein und gleichzeitig radioaktives Lanthionin. Radioaktives Cystein und Buntessalz bilden in gleichzeitiger Reaktion Cystin und Lanthionin⁵².

Zusammenfassend ergibt sich aus den geschilderten Versuchen, daß sich immer dann Lanthionin aus Cystin bildet, wenn dieses Disulfid mit S-nucleophilen Reagenzien umgesetzt wird.

⁵⁰ B. KAFFER, Diplomarbeit, Abteilung Chemie, TH Aachen 1960.

⁵¹ H. W. KEUPER, unveröffentlichte Versuche im Rahmen einer Dissertationsarbeit.

⁵² B. KAFFER, unveröffentlichte Versuche im Rahmen einer Dissertationsarbeit.

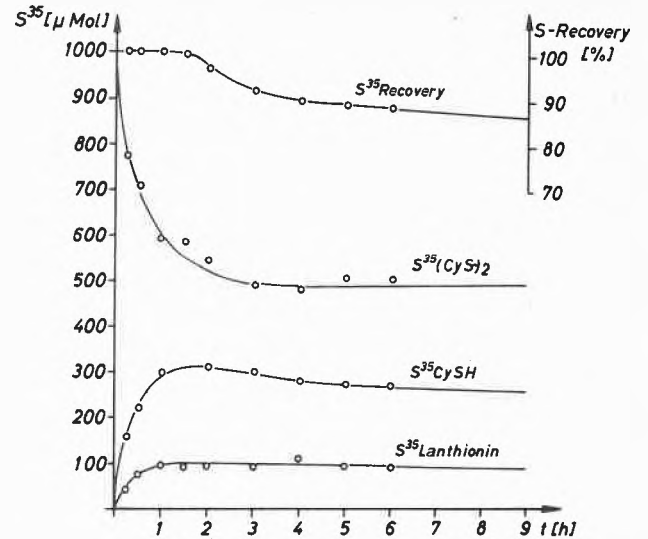


Abb. 9. Reaktion von Cystin-S³⁵ mit inaktivem Cystein im Molverhältnis 1:1 bei 37° und pH 9, nach H. W. KEUPER⁵¹

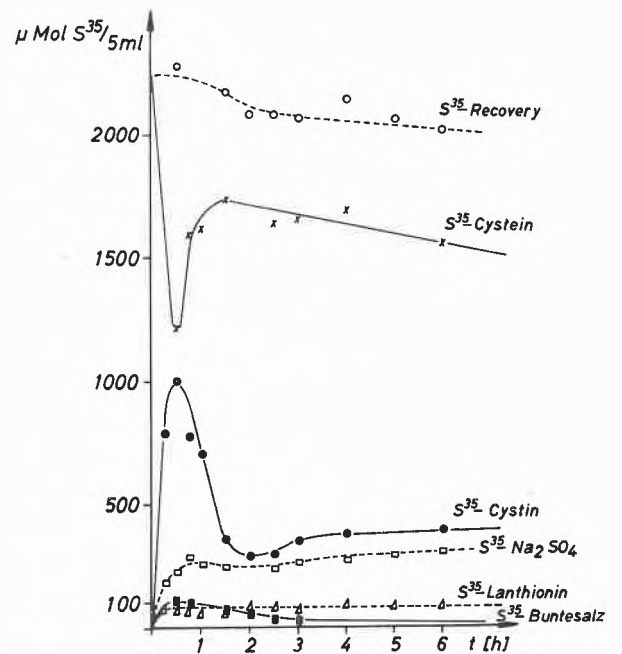


Abb. 10. Reaktion von Cystin-S³⁵ mit inaktivem Buntessalz im Molverhältnis 10:1 bei 100° und pH 8 bis 9, nach B. KAFFER⁵²

Tabelle 7. Disulfidaustausch bei Proteinen

Protein	Reaktionsbedingungen	Methode	Autoren	Jahr
Serumalbumin	8-m Harnstoff, pH 8, 37°	Gelbildungszeit	CH. HUGGINS, D. F. TAPLEY und E. V. JENSEN	1951
	6-m Harnstoff, pH 8, 30°	Viskosität	V. D. HOSPELHORN, B. CROSS und E. V. JENSEN	1954
	8-m Harnstoff, pH 3,1 bis 9,7, 30°	Löslichkeit in Natriumsulfat	W. KAUFMANN und R. G. DOUGLAS jr.	1956
	0,2prozentige Lösung in Acetatpuffer	Bindung Disulfid-Farbstoff	I. M. KLOTZ, J. AYERS, J. Y. C. HO, M. G. HOROWITZ und R. E. HEINEY	1958
Eialbumin	8-m Harnstoff, pH 8, 37°	Gelbildungszeit	CH. HUGGINS, D. F. TAPLEY und E. V. JENSEN	1951
	6-m Harnstoff, pH 8, Hitze	Lichtstreuung	M. HALWER	1954
Fibrinogen	8-m Harnstoff, pH 8, 37°	Gelbildungszeit	CH. HUGGINS, D. F. TAPLEY und E. V. JENSEN	1951

2. Lanthioninbildung in löslichen Proteinen

Die nächste Frage betraf die Lanthioninbildung in löslichen, cystinhaltigen Proteinen. Bei den Modellversuchen mit Cystin selbst wurde unter relativ energischen Reaktionsbedingungen gearbeitet. Es ist jedoch seit langem bekannt, daß die im Peptidverband eingebauten Cystinreste wesentlich reaktionsfähiger sind als freies Cystin. Die cystinhaltigen, löslichen Proteine Rinder-Serumalbumin, Rinder- γ -Globulin, Eialbumin, Hämoglobin und Insulin wurden mit schwach alkalischen Harnstofflösungen bei 30°C bis zu 2 Stunden erwärmt und der Cystin- und Lanthioningehalt ermittelt. Wie bereits aus der Tabelle 5 hervorging, enthalten die genannten und einige andere Proteine Cystin und/oder Cystein.

CHARLES HUGGINS *et al.*⁵³ haben 1951 gezeigt, daß solche Proteine, die gleichzeitig Cystin- und Cysteinreste enthalten, beim Stehenlassen in schwach alkalischen Harnstofflösungen eine zwischenmolekulare Vernetzungsreaktion durchmachen, die man u. a. durch Gelbildung, Zunahme der Viskosität, Abnahme der Löslichkeit, Nachweis des Dimeren, Trimeren usw. in der Ultrazentrifuge nachweisen kann (vgl. Tabelle 7).

HUGGINS hat zur Deutung dieses Phänomens die Hypothese aufgestellt, daß die Vernetzungsreaktion, die zur Unlöslichkeit führt, in einem zwischenmolekularen Disulfidaustausch zwischen der Cysteingruppe des einen Moleküls und der Disulfidgruppe des benachbarten Moleküls besteht. Dabei wird im benachbarten Molekül ein Cysteinrest freigesetzt, der wiederum eine Cystingruppe eines weiteren Nachbarmoleküls unter Bildung einer weiteren Cystinbrücke angreifen kann. Man vergleiche hierzu Abb.11.

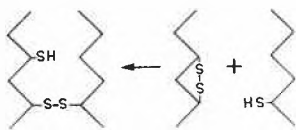


Abb. 11. Mechanismus der Bildung einer Disulfidquerbrücke zwischen benachbarten Proteinketten durch Thiol-Disulfid-Austausch, nach CH. HUGGINS *et al.*⁵³

Diese Hypothese des Disulfidaustausches wird besonders dadurch gestützt, daß Proteine, deren SH-Gruppen durch Umsetzung mit sogenannten Thiolblockern ausgeschaltet sind, bei der gleichen Einwirkung schwach alkalischer Lösungen nicht mehr unlöslich werden. Die zwischenmolekulare Disulfidaustauschreaktion hat sich in der heutigen Literatur als ein wichtiger Teil der irreversiblen Denaturierung cystinhaltiger Proteine durchgesetzt. Man vergleiche die folgenden Arbeiten⁵³⁻⁵⁷.

⁵³ CH. HUGGINS, D. F. TAPLEY und E. V. JENSEN, *Nature* 167 (1951) 592.
⁵⁴ V. D. HOSPELHORN, B. CROSS und E. V. JENSEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 2827.
⁵⁵ M. HALWER, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 183.
⁵⁶ W. KAUZMANN und R. G. DOUGLAS jr., *Arch. Biochem. Biophys.* 65 (1956) 106.
⁵⁷ I. M. KLOTZ, J. AYERS, J. Y. C. HO, M. G. HOROWITZ und R. E. HEINEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2132.

Trotz des anscheinend geklärten Reaktionsweges haben wir uns die Frage vorgelegt, ob es nicht denkbar ist, daß bei der irreversiblen Denaturierung cystinhaltiger Proteine Lanthionin gebildet wird, da ja dasselbe thiophile Reagenz – nämlich die Mercaptangruppe des proteingebundenen Cysteins – für die Vernetzungsreaktion maßgebend ist. Vielleicht hat man eine Lanthioninbildung übersehen, weil bis vor kurzem eine empfindliche Analysenmethode für die Bestimmung dieser Aminosäure nicht bekannt war. Bei einer reinen Thiol-Disulfid-Austauschreaktion sollten der Cystin- und Cysteingehalt unverändert bleiben.

Zur experimentellen Prüfung der gestellten Frage bot sich uns eine Nacharbeitung der Experimente von W. KAUZMANN und R. G. DOUGLAS jr.⁵⁶ über die Abhängigkeit der Löslichkeit von Rinder-Serumalbumin von Vorbehandlungen in Harnstofflösungen bei pH-Werten zwischen 3,1 und 9,7 an. Die Abb. 12 zeigt die zunehmende Unlöslichkeit von Serumalbumin in einer 1,31-molaren Natriumsulfatlösung nach Erwärmen in Harnstofflösungen bei zunehmenden pH-Werten.

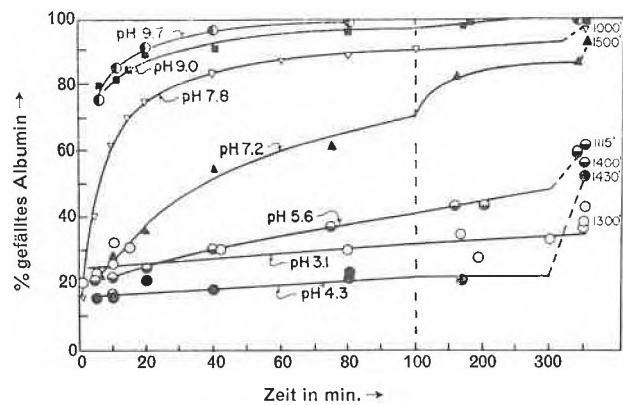


Abb. 12. Bildung von unlöslichem Protein in 1,31-molarer Natriumsulfatlösung nach Umsetzung von 1prozentigem Rinder-Serumalbumin in 8-molarer Harnstofflösung bei 30°C bei verschiedenen Zeiten und pH-Werten, nach W. KAUZMANN und R. G. DOUGLAS jr.⁵⁶

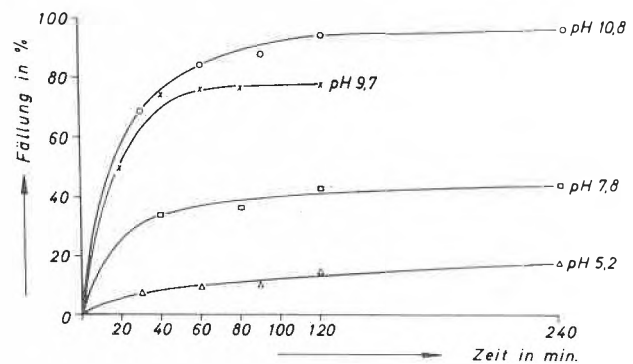


Abb. 13. Bildung von unlöslichem Protein in 1,31-molarer Natriumsulfatlösung nach Umsetzung von 1prozentigem Rinder-Serumalbumin in 8-molarer Harnstofflösung bei 30°C bei verschiedenen Zeiten und pH-Werten nach Abtrennung anorganischer Salze durch Dialyse, nach F.-W. KUNITZ⁵⁸

Die Wiederholung dieser Versuche im pH-Bereich 5,2 bis 10,8 bestätigte den Befund der Autoren, daß sich bei Verlängerung der Einwirkungszeit immer mehr Protein mit 1,31-molarer Natriumsulfatlösung (pH 5) ausfallen läßt.

Wir haben jedoch darüber hinaus das gefällte Protein durch Dialyse und Gefriertrocknung in Substanz salzfrei isoliert und Cystin- sowie Lanthioninanalysen ausgeführt. Wie die Abb. 14 zeigt, sinkt der Cystingehalt nach zwei Stunden bei pH 9,7 von rund 6,4 auf 5,4%, während der Lanthioningehalt von annähernd Null auf 0,6% steigt. Demnach hat sich das abgebaute Cystin weitgehend in Lanthionin umgewandelt.

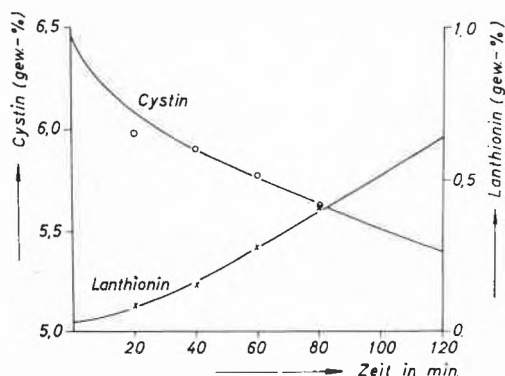


Abb. 14. Cystinabbau und Lanthioninbildung nach Einwirkung einer 8-molaren Harnstofflösung auf Rinder-Serumalbumin in 1prozentiger Lösung (pH 9,7, 30°C), nach F.-W. KUNITZ⁵⁸

Die nächste Abbildung zeigt die Abhängigkeit des ausgefällten Albumins vom Lanthioningehalt bei zwei pH-Werten.

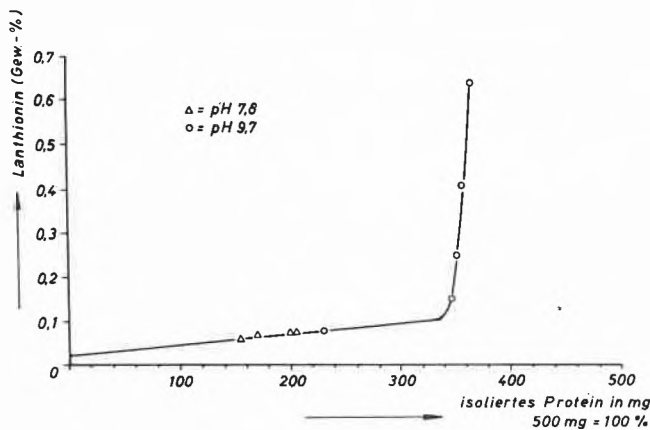


Abb. 15. Lanthioningehalt im isolierten Protein nach Denaturierung von Rinder-Serumalbumin in 8-molarer Harnstofflösung bei pH 7,8 und 9,7, 30°C, nach F.-W. KUNITZ⁵⁸

Wiederholt man den Versuch in Gegenwart des Thiolblockers⁵⁹ N-Äthylmaleinimid bei einem pH-Wert von 9,7, so ist eine deutliche Verzögerung der Lanthioninbildung festzustellen (s. Abb. 16).

⁵⁸ F.-W. KUNITZ, Dissertation, TH Aachen 1960.

⁵⁹ E. FRIEDMANN, D. H. MAHRMAN und I. SIMON-REUSS, *Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy* 4 (1949) 105.

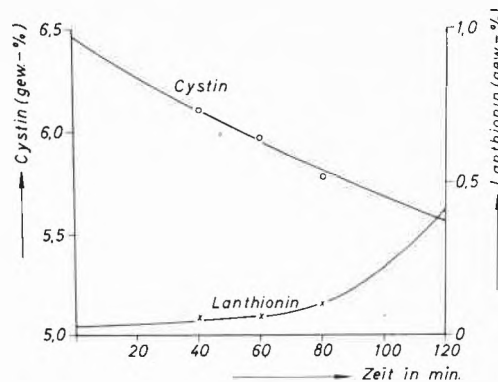


Abb. 16. Cystinabbau und Lanthioninbildung nach Einwirkung einer 8-molaren Harnstofflösung vom pH 9,7 bei 30°C auf 1prozentiges Rinder-Serumalbumin in Gegenwart von N-Äthylmaleinimid, nach F.-W. KUNITZ⁵⁸

Ähnliche Versuche mit Rinder-γ-Globulin bei einem pH-Wert von 9,7 ergaben einen Cystinverlust von 18% des Ausgangswertes und eine quantitative Umwandlung des abgebauten Cystins in Lanthionin (s. Abb. 17).

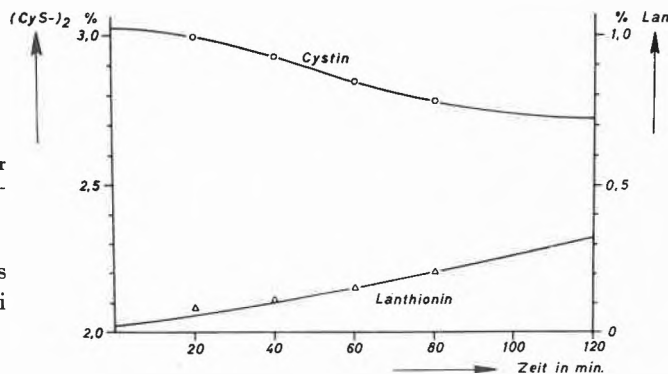


Abb. 17. Cystinabbau und Lanthioninbildung bei Denaturierung von Rinder-γ-Globulin in 8-molarer Harnstofflösung bei pH 9,7 und 30°C, nach F.-W. KUNITZ⁵⁸

Die Einwirkung einer alkalischen Harnstofflösung (pH 9,7, 2 Stunden) auf Hämoglobin führt zur Bildung von 0,28% Lanthionin. Nach einstündigem Kochen von Hühnerweiß (durch Gefriertrocknung hergestellt) in dest. Wasser wurde ein Lanthioningehalt von 0,19% gefunden.

Schon diese wenigen Beispiele, die der Dissertation von F.-W. KUNITZ⁵⁸ entnommen sind, zeigen, daß die Frage nach einer Lanthioninbildung bei der irreversiblen Denaturierung von cystinhaltigen Proteinen positiv zu beantworten ist. Lanthionin bildet sich demnach nicht nur bei der Einwirkung von thiophilen Reagenzien auf Cystin, sondern bereits bei der Einwirkung von schwach alkalischen Harnstofflösungen bei Temperaturen von 20 bis 30°C, ohne daß thiophile Reagenzien von außen zugefügt werden müssen. Hier genügen die wenigen, in den Proteinen eingebauten Cysteingruppen zur Auflösung der Lanthioninbildung.

Was ergibt sich aus diesen Befunden für die Theorie der irreversiblen Denaturierung cystinhaltiger Proteine?

Man kann die Hypothese aufstellen, daß unter den Bedingungen der irreversiblen Denaturierung cystinhaltiger Proteine neben dem bereits bekannten Disulfidaustausch Lanthionin gebildet wird. Es ist jetzt verständlich, daß es bisher noch keinem Autor gelungen ist, ein irreversibel denaturiertes Protein zu renaturieren. Würde es sich hier nur um Disulfidaustausch handeln, so müßte es durch Einwirkung von thiophilen Reagenzien gelingen, die vernetzenden Cystinbrücken zu spalten und das unlösliche Produkt wieder zu depolymerisieren. Die Ursache für das Mißlingen dieser Versuche ist in der partiellen Umwandlung von Cystin in Lanthionin zu sehen. Die Thioäthergruppe des Lanthionins ist gegen Reduktionsmittel stabiler als die Disulfidbindung, wenigstens unter den bisher studierten milden Bedingungen.

Es sei hier bemerkt, daß peptidgebundenes Lanthionin gegen Alkalien in der Hitze beinahe ebenso empfindlich ist wie peptidgebundenes Cystin und in einer $E2$ -Reaktion zerfällt⁶⁰. Eine Anwendung unserer neuen Hypothese besteht darin, daß die zwar langwierige, aber immerhin routinemäßig ausführbare Lanthioninanalyse ein sicherer Indikator für eine eingetretene irreversible Denaturierung von Proteinen ist.

3. Lanthioninbildung in Wolle

Es wurde in der Einleitung bereits daran erinnert, daß Lanthionin aus Wolle isoliert worden ist, die mit Soda-lösung gekocht worden war. Es stellt sich jetzt die Frage, ob nicht bei Wolle Lanthionin auch unter wesentlich mildereren Bedingungen gebildet wird und ob nicht eine Parallele zwischen den Reaktionsbedingungen der irreversiblen Denaturierung von cystinhaltigen Proteinen und verschiedenen, in der chemischen Wolltechnologie üblichen Einwirkungsbedingungen besteht. Man beachte hierbei, daß das molare Verhältnis zwischen Cystin und Cystein in Wolle etwa gleich ist wie in Serumalbumin. Bei den löslichen Proteinen war die Abnahme der Löslichkeit ein klares Kriterium für die Denaturierung. Bei der bereits unlöslichen Wolle mußten wir uns auf indirekte Methoden stützen. So bestimmten wir die Veränderung der Löslichkeit von Wolle in $n/10$ Natronlauge bei 65°C (Alkalilöslichkeit) oder in einer Harnstoff-Bisulfitlösung vom pH 7 (Harnstoff-Bisulfit-Löslichkeit). Die am ehesten zu deutende Löslichkeitsprobe ist die Ammoniaklöslichkeit von Wolle nach Oxydation des Wollecystins mit Peressigsäure nach P. ALEXANDER und Mitarbeitern⁶¹. Unbehandelte, native Wolle löst sich bei dieser Methode zu 90 Gewichts-Prozenten. Wenn die Cystinreste durch Lanthioninreste ersetzt sind, muß die Peressigsäure-Ammoniaklöslichkeit abnehmen, weil ja Lanthionin von Peressigsäure nur in das Monoxyd übergeführt und nicht wie die Disulfidgruppe des Cy-

stins in zwei Sulfonsäuregruppen gespalten wird (vgl. Abb. 18).

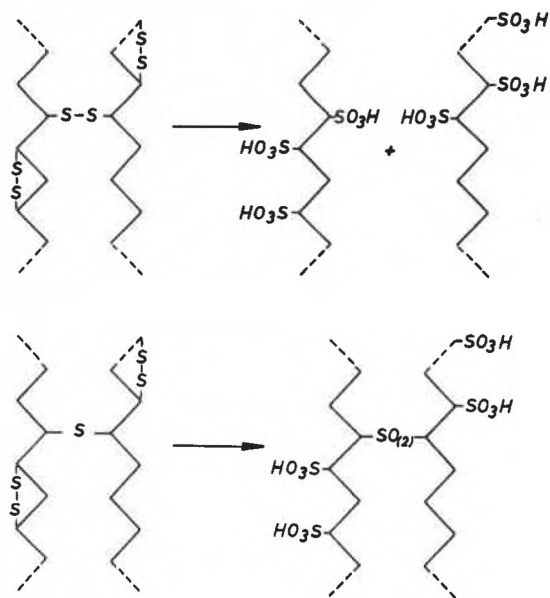


Abb. 18. Schematische Darstellung disulfid- und lanthioninvernetzter Proteine nach Oxydation mit Peressigsäure, nach F.-W. KUNITZ⁵⁸

R. CONSDEN, A. H. GORDON und A. J. P. MARTIN⁶² konnten in Hydrolysaten der Spitzen unbehandelter Wolle Lanthionin papierchromatographisch nachweisen. Dieses Lanthionin kann sich nur auf dem Rücken des lebenden Schafes unter Einwirkung von Licht und Feuchtigkeit gebildet haben. Wir untersuchten den Lanthioningehalt von zehn typischen Rohwollqualitäten, wie sie für die Herstellung von Wolltextilien verwendet werden, und fanden Lanthioningehalte zwischen 0,2 und 0,6%. Es ergab sich⁶³, daß diejenigen Wollen, deren wäßrige Extrakte infolge eines größeren Gehaltes an alkalischen Schweißsalzen erhöhte pH-Werte zeigten, mehr Lanthionin enthielten als schwach alkalische Schweißwollen (vgl. Abb. 19). Daraus geht hervor, daß

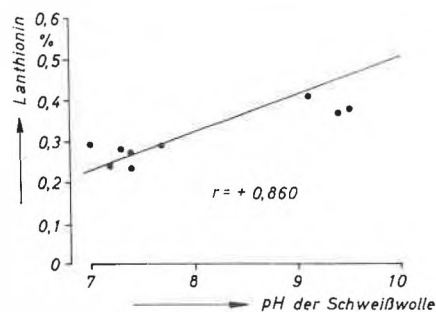


Abb. 19. Beziehung zwischen dem pH-Wert des wäßrigen Extraktes von Schweißwollen und dem Lanthioningehalt, nach H. ZAHN und G. SATLOW⁶³

⁶⁰ H. ZAHN und H. KESSLER, *Makromol. Chem.* 27 (1958) 218.

⁶¹ P. ALEXANDER, M. FOX und R. F. HUDSON, *Biochem. J.* 49 (1951) 129.

⁶² R. CONSDEN, A. H. GORDON und A. J. P. MARTIN, *Biochem. J.* 40 (1946) 580.

⁶³ H. ZAHN und G. SATLOW, *Fédération Lanière Internationale, Commission Technique, Rapport N° 5*, Paris 1959.

Lanthionin ein Sekundärprodukt, nicht ein normaler Bestandteil von Wolle ist. Eine schwach saure, frische Australwolle bester Provenienz hatte einen Lanthionin-gehalt von unter 0,1%.

Lagert man alkalische Schweißwolle zwei Jahre im Klimaraum, so findet man, daß der Lanthioningehalt nach dieser Zeit zugenommen hat.

In den Wollwäschereien wird die Schweißwolle auch heute noch überwiegend mit Seife oder synthetischen Waschmitteln und Sodalösung bei pH-Werten zwischen 9 und 11 und Temperaturen um 50°C gewaschen. Als Modellversuch zur Prüfung der Frage, ob sich auch unter diesen Bedingungen Lanthionin bildet, wurde die Einwirkung einer $n/10$ Sodalösung bei 45°C bis zu 120 Stunden lang untersucht. Wie aus der Abb. 20 hervorgeht, setzt die Lanthioninbildung bereits nach etwa 30 Minuten ein. Die Summe Cystin und Lanthionin bleibt bis zu einer Einwirkungszeit von 20 Stunden annähernd konstant.

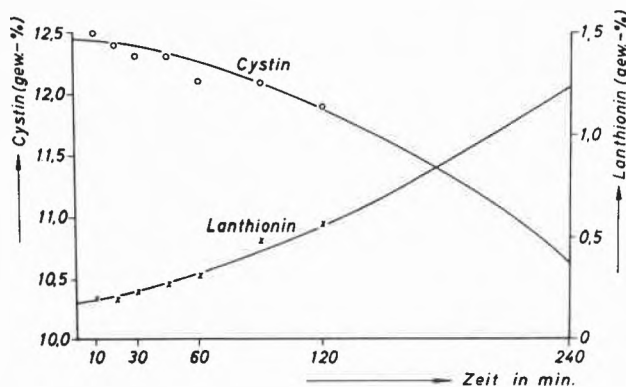


Abb. 20. Cystinzerersetzung und Lanthioninbildung in Wolle bei Einwirkung von $n/10$ Sodalösung bei 45°C, nach F.-W. KUNITZ⁶⁸

Mit der Bildung von Lanthionin nimmt die Ammoniaklöslichkeit der oxydierten Präparate ab (vgl. Abb. 21).

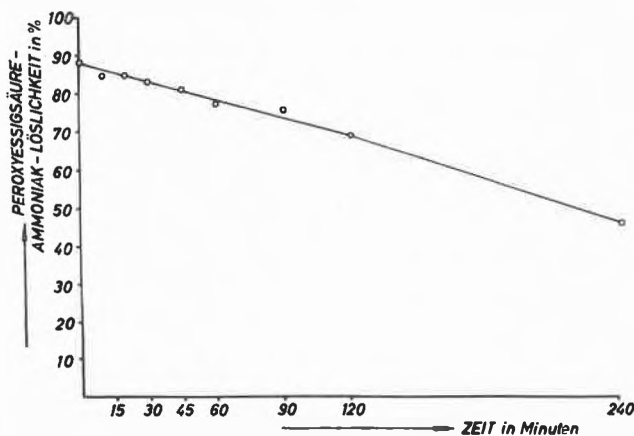


Abb. 21. Peroxyessigsäure-Ammoniak-Löslichkeit von Wolle in Abhängigkeit von der Dauer der Behandlung mit $n/10$ Na_2CO_3 bei 45°C, nach F.-W. KUNITZ⁵⁸

Dies ist ein sicheres Zeichen dafür, daß ein Teil der Cystinbrücken in Lanthioninbrücken umgewandelt worden ist. Die Harnstoff-Bisulfit-Löslichkeit sinkt ebenfalls mit Zunahme des Lanthioningehalts. Die statistische Auswertung von 60 unter den verschiedensten Bedingungen alkalisch behandelten Wollpräparaten ergibt die Kurve der Abb. 22⁶⁴. Man kann auf Grund dieser Beziehung bei alkalisch vorbehandelten Wollproben aus der Harnstoff-Bisulfit-Löslichkeit den zugehörigen Lanthioningehalt graphisch ermitteln.

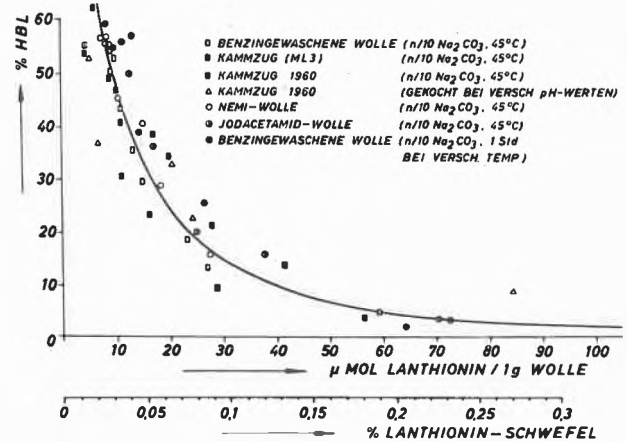


Abb. 22. Zusammenhang zwischen Lanthioningehalt und Harnstoff-Bisulfit-Löslichkeit alkalisch behandelter Wollen, nach F.-W. KUNITZ⁶⁴

Die Anwendungen dieser Befunde für die chemische Technologie der Wolle lassen sich heute noch nicht absehen. Nicht nur beim Lagern von alkalischen Schweißwollen und bei der Seife-Soda-Wäsche von Schweißwollen, sondern auch beim Dämpfen von Kammgarnen zum Fixieren der Fasern, ferner beim Dekatieren von Geweben bildet sich stets Lanthionin. Eine geringfügige Lanthioninbildung bedeutet eine gewisse chemische Stabilisierung, da die Löslichkeit entsprechender Wollpräparate in Alkalien und Harnstoff-Bisulfit-Lösung absinkt. Wollen mit erhöhten Lanthioningehalten verhalten sich jedoch trotz ihrer chemischen Stabilisierung technologisch ungünstiger. Dies hängt vermutlich damit zusammen, daß simultan zur Lanthioninbildung chemische Abbaureaktionen vor sich gehen, die wir bis jetzt analytisch noch nicht erfassen können.

Auch beim Färben von Wolle in kochenden Flotten entsteht bereits im schwach sauren Gebiet Lanthionin⁶⁴. Die Lanthioninbildung ist nach Abb. 23 bis zum pH-Wert 7 verhältnismäßig gering und steigt oberhalb dieses Wertes rasch an. Die Feststellung eines erhöhten Lanthioningehalts in gefärbter Wolle ist die sicherste direkte Methode zum Nachweis einer Färbeschädigung im neutralen oder schwach alkalischen Gebiet.

⁶⁴ F.-W. KUNITZ, unveröffentlichte Versuche, 1960.

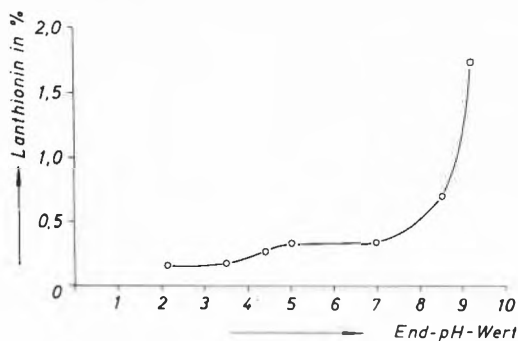


Abb. 23. Lanthioningehalt von Wolle nach einstündigem Erhitzen auf 100°C bei verschiedenen pH-Werten, nach F.-W. KUNITZ⁶⁴

4. Vergleich der Lanthioninbildung in Wolle bei der Einwirkung verschiedener thiophiler Reagenzien

Nach dem Studium der Lanthioninbildung unter der Einwirkung von Sodalösung bei 45°C und wässrigen Lösungen bei 100°C zwischen pH-Werten von 2 und 9 erschien es interessant, die Wirksamkeit verschiedener thiophiler Reagenzien, wie Kaliumcyanid, Natriumsulfid – von denen man bereits weiß, daß sie Lanthionin in Wolle bilden – Sulfid, Hydrogensulfid und Thioglykolsäure, in Vergleichsversuchen zu studieren. In der Abb. 24 ist wiedergegeben, wie die genannten Reagenzien den Lanthioningehalt der Wolle nach einer Einwirkung bei 45°C bis zu 240 Minuten beeinflussen.

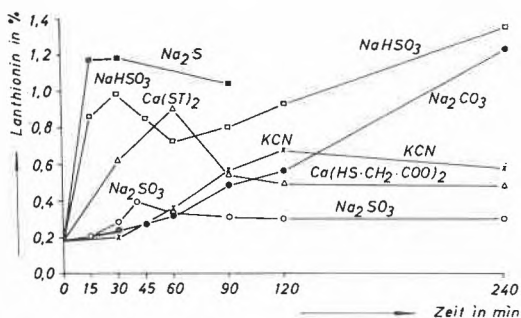


Abb. 24. Lanthioninbildung in Wolle nach Reaktion mit $n/10$ Lösungen bei 45°C, nach F.-W. KUNITZ⁶⁵

Man erkennt, daß Natriumsulfid (pH 12) und Natriumbisulfid* (pH 5) mehr Lanthionin in Wolle bilden als Soda oder Natriumsulfid (pH 7) oder Kaliumcyanid (pH 10). Daraus geht hervor, daß nicht pH-Wert und Art des Alkalis maßgebende Faktoren sind, sondern die Thiophilie der jeweiligen Verbindung. Die Frage, ob

* Schon W. R. MIDDLEBROOK und H. PHILLIPS⁶⁶ studierten die Reaktion zwischen Natriumbisulfid und Wolle. Danach spaltet das primär gebildete Bunesalz Thiosulfat ab unter Bildung von Aminoacrylsäure. Durch Vereinigung mit Cystein kann nach den Autoren Lanthionin entstehen. In einer späteren Arbeit⁶⁶ wird jedoch mitgeteilt, daß auf diese Weise nur wenig, wenn überhaupt Lanthionin gebildet werden kann, da es den Autoren nicht gelungen ist, Lanthionin aus einer mit Bisulfid behandelten Wolle zu isolieren.

⁶⁵ W. R. MIDDLEBROOK und H. PHILLIPS, *Biochem. J.* 36 (1942) 428.

⁶⁶ E. G. H. CARTER, W. R. MIDDLEBROOK und H. PHILLIPS, *J. Soc. Dyers Colourists* 62 (1946) 203.

eine Lanthioninbildung in Wolle nur mit Alkalien erfolgt, ist zu verneinen, vielmehr tritt eine Lanthioninbildung in Wolle immer dann ein, wenn thiophile Reagenzien in einem weiten pH-Bereich auf Wolle einwirken. Die Lanthioninbildung setzt bereits bei Bedingungen ein, die bei löslichen Proteinen zur irreversiblen Denaturierung führen.

Die praktischen Anwendungen dieser Erkenntnis sind ebenso vielfältig, wie dies oben für die Einwirkung von schwach alkalischen Lösungen auf Wolle angedeutet worden ist. Es ist keine Überraschung mehr, in Wolle, die zur Herstellung einer dauerhaften Bügelfalte mit Thioglykolat behandelt worden ist, einen erhöhten Lanthioningehalt zu finden.

Natriumhydrogensulfid und Natriumsulfid sind nach J. B. SPEAKMAN bekannte Mittel, um Wolle dauerhaft zu fixieren⁶⁷.

Wir finden in bisulfid- oder sulfidbehandelter Wolle (Garne, Gewirke und Tuche) daher auch einen erhöhten Lanthioningehalt. Schon MIZELL und HARRIS haben 1943⁶⁸ in einer Arbeit über die Einwirkung von Alkalien auf Wolle in einer Fußnote die Vermutung geäußert, daß sich bei der dauerhaften Fixierung von Wolle Lanthionin bildet.

Eine wichtige praktische Anwendung der Lanthioninanalyse ergibt sich für die Beurteilung von filzfremd ausgerüsteten Wollmaterialien. Hier wird die Wolle zuerst mit Chlor oder einem anderen Oxydationsmittel behandelt und anschließend zur Beseitigung der überschüssigen Oxydationsmittel mit Bisulfid nachbehandelt. Bisulfid reagiert jedoch nicht nur mit dem überschüssigen Oxydationsmittel, sondern greift auch Cystin an⁶⁹. Damit ist nach unseren Vorstellungen eine Voraussetzung für eine Lanthioninbildung gegeben. Tatsächlich finden wir in filzfremd ausgerüsteten Kammzügen, die mit überschüssigem Sulfid nachbehandelt worden waren, erhöhte Lanthioningehalte. Eine zu intensive Sulfidnachbehandlung wirkt sich beim Verspinnen und Färben ungünstig aus.

5. Zur Deutung der Lanthioninbildung

Man kann sich fragen, ob die hier zusammengefaßten Untersuchungsergebnisse neue Gesichtspunkte für die Chemie cystinhaltiger Proteine gebracht haben. Es war schon lange bekannt, daß nicht nur Alkalien, sondern auch Kaliumcyanid und Natriumsulfid mit Wolle und anderen Proteinen Lanthionin bilden. Eigentlich ist es demnach nicht verwunderlich, daß cystinspaltende Reagenzien, wie Thioglykolsäure, Sulfid und Hydrogensulfid, wirksame Lanthioninbildner sind.

Wenn hier gezeigt worden ist, daß unter den Bedingungen der irreversiblen Denaturierung löslicher, cystinhaltiger Proteine Lanthionin gebildet wird, so ist zu

⁶⁷ J. B. SPEAKMAN, *Nature* 132 (1933) 930, *J. Soc. Dyers Colourists* 52 (1936) 335 und 423.

⁶⁸ L. R. MIZELL und M. HARRIS, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 30 (1943) 47.

⁶⁹ F. F. ELSWORTH und H. PHILLIPS, *Biochem. J.* 32 (1938) 837.

fragen, ob nicht die bisherige Theorie des Thiol-Disulfid-Austausches ausreicht, um die Denaturierung zu erklären, und was die von uns gefundene Lanthioninbildung Neues bringt.

Diesen Einwänden gegenüber muß jedoch festgestellt werden, daß vor unseren Arbeiten die Lanthioninbildung ein Spezialkapitel der Keratinchemie gewesen ist und daß man erst jetzt weiß, daß sich in allen cystinhaltigen Peptiden und Proteinen stets Lanthionin bildet, wenn man Reagenzien einwirken läßt, welche zu einer Spaltung der Disulfidbindung des Cystins unter Freisetzung von Cystein führen. Die Lanthioninbildung ist nunmehr als eine allgemeine Reaktion der Cystinchemie zu werten.

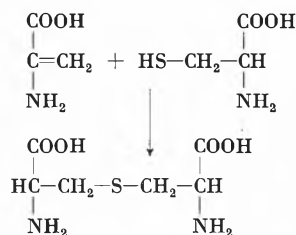
Der Thiol-Disulfid-Austausch wird demgegenüber in seiner Allgemeingültigkeit eingeschränkt. Diese Reaktion ist zwar weitverbreitet, kann aber nur auftreten, wenn cystinhaltige Substanzen von einem *Mercaptan* angegriffen werden, während die Lanthioninbildung, wie oben gezeigt, mit den verschiedensten thiophilen Reagenzien gelingt. Man spricht von intramolekularem Disulfidaustausch, wenn das angreifende Mercaptan demselben Molekül angehört, und von intermolekularem Disulfidaustausch bei Reaktion zwischen

- gleichen Molekülen,
- verschiedenartigen Molekülen, z. B. Thioglykolsäure und Wolle.

Daher wird es jetzt klar, daß es in Wolle zwar Lanthioninbildung ohne Disulfidaustausch, nicht aber Disulfidaustausch ohne Lanthioninbildung geben kann.

Was nun die Reaktionswege anbelangt, die zur Bildung von Lanthionin aus Cystin führen, so braucht man formal nur ein Schwefelatom der Disulfidgruppe zu entnehmen und erhält Lanthionin. In Wirklichkeit ist bis heute der Mechanismus der Lanthioninbildung trotz verschiedener Hypothesen, auf die jetzt kurz eingegangen werden soll, nicht bekannt.

Am leichtesten zu verstehen und von den meisten Autoren gleich formuliert ist die letzte Stufe der Lanthioninbildung, die Addition von Cystein an Aminoacrylsäure.



Wohl erstmalig und unabhängig voneinander wurde diese Addition von A. SCHÖBERL^{66, 70} und B. H. NICOLET

⁷⁰ A. SCHÖBERL, *Kleppzigs Textil-Z.* 45 (1942) 41.

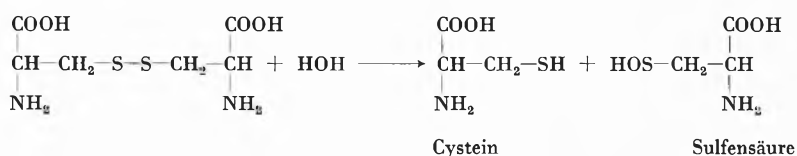
und L. A. SHINN⁷¹ vorgeschlagen. Die Synthese von Monoacetyllanthionin aus Cystein und Aminoacrylsäure nach SCHÖBERL und WAGNER⁷² hat diesen Weg präparativ ausgewertet.

Man erinnere sich an die Leichtigkeit der Addition von Thiolen an olefinische Verbindungen, die man u. a. auch für die analytisch-präparative Charakterisierung beider Verbindungsklassen ausnutzt.

Wir finden diese Stufe der Lanthioninbildung u. a. bei den folgenden Autoren: W. R. MIDDLEBROOK und H. PHILLIPS, 1942⁶⁵; L. R. MIZELL und M. HARRIS, 1943⁶⁸; W. R. CUTHBERTSON und H. PHILLIPS, 1945³⁷; R. L. ELLIOTT, R. S. ASQUITH und M. A. HOBSON, 1958⁴⁷ und 1960⁷³.

Nicht einig sind sich die verschiedenen Autoren über die Bildung von Cystein und Aminoacrylsäure aus einerseits freiem Cystin, andererseits peptidgebundenem Cystin. Im wesentlichen kann man zwei Reaktionswege, Hydrolyse oder β -Eliminierung unterscheiden.

Hydrolyse:



Eine hydrolytische Aufspaltung der Disulfidbindung in gebundenem Cystin wurde bereits 1933 von A. SCHÖBERL⁷⁴ sowie von J. B. SPEAKMAN⁶⁷ erwogen. Die anschließende Bildung von Aminoacrylsäure verläuft nach A. SCHÖBERL⁷⁵ über Schwefelwasserstoffabspaltung aus Cystein sowie über Abspaltung von Schwefel und Wasser aus der unbeständigen Sulfensäure.

β -Eliminierung:

Im Gegensatz zur hydrolytischen Spaltung der Disulfidbindung wurde von M. BERGMANN und F. STATHER⁷⁶ und später von B. H. NICOLET und L. A. SHINN⁷¹ sowie von L. R. MIZELL und M. HARRIS⁶⁸ eine Spaltung der C-S-Bindung bei der Einwirkung von Alkali auf peptidgebundenem Cystin angenommen. D. S. TARBELL und D. P. HARNISH⁷⁷ haben die Reaktion 1951 als exak-

⁷¹ B. H. NICOLET und L. A. SHINN, *Abstracts of the 103 Meeting of the American Chemical Society*, April 1942.

⁷² A. SCHÖBERL und A. WAGNER, *Chem. Ber.* 80 (1947) 379.

⁷³ R. L. ELLIOTT, R. S. ASQUITH und M. A. HOBSON, *J. Textile Inst. Trans.* 51 (1960) 692.

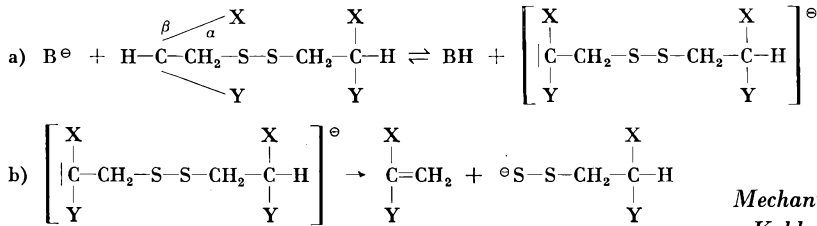
⁷⁴ A. SCHÖBERL und M. WIESNER, *Liebigs Ann. Chem.* 507 (1933) 111.

⁷⁵ A. SCHÖBERL, *Biochem. Z.* 306 (1940) 269; A. SCHÖBERL, P. RAMBACHER und A. WAGNER, *Biochem. Z.* 317 (1944) 171.

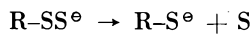
⁷⁶ M. BERGMANN und F. STATHER, *Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem.* 152 (1926) 189.

⁷⁷ D. S. TARBELL und D. P. HARNISH, *Chem. Rev.* 49 (1951) 1.

ten bimolekularen nucleophilen Eliminierungsmechanismus (*E2*-Reaktion) formuliert:



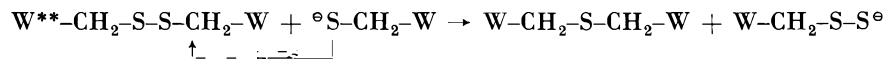
Die Reaktionsfähigkeit des Cystin wird darauf zurückgeführt, daß das Molekül ein aktiviertes H-Atom in β -Stellung zur Disulfidbindung besitzt. Bei Reaktion mit einer Base B^\ominus erfolgt β -Eliminierung, die zur Bildung von Aminoacrylsäure und Thiocystein führt. Thiocystein verliert ein Schwefelatom und bildet Cystein:



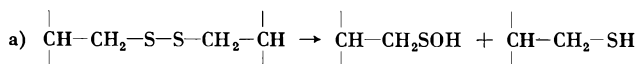
Mechanismus der Lanthioninbildung nach Elliott, Asquith und Hobson

Diese Autoren haben einen weiteren Mechanismus vorgeschlagen^{47, 73}. Danach kommt dem Cystein für die Lanthioninbildung eine überragende Bedeutung zu. Cystein spaltet nach B. H. NICOLET⁷⁸ Schwefelwasserstoff ab unter Bildung von Aminoacrylsäure. Dieser Schwefelwasserstoff reduziert Cystin unter Bildung von zwei Molekülen Cystein.

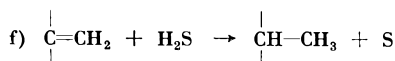
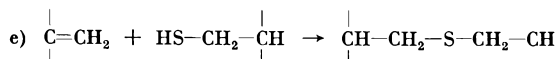
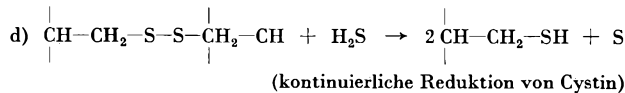
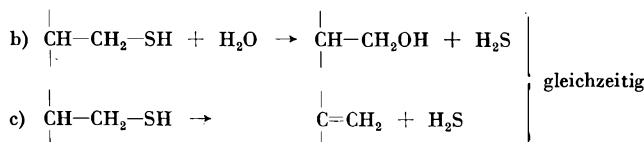
Die Autoren haben ihren Mechanismus bei der zweiten Internationalen Wolltextilforschungskonferenz wie folgt zusammengefaßt:



Die Zersetzung von Cystin bei Abwesenheit von Cystein beginnt mit der Bildung einer Spur von Cystein, z. B. durch Hydrolyse.



Sobald Cystein entstanden ist, verläuft die Reaktion über die folgenden Stufen:

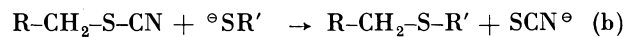
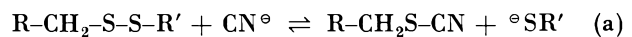


⁷⁸ B. H. NICOLET, *J. Amer. Chem. Soc.* 53 (1931) 3066.

Dieses Schema erklärt das Vorkommen von freiem Thiol, Schwefelwasserstoff, Schwefel, Serin, Alanin und Lanthionin in alkalisch zersetzten Cystinlösungen.

Mechanismus der nucleophilen Substitution am Kohlenstoffatom neben der Disulfidbindung

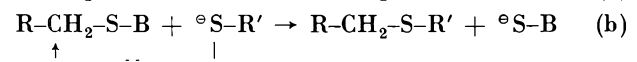
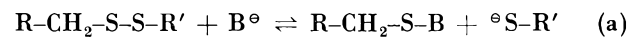
Man kann sich eine Thioätherbildung auch ohne das Zwischenprodukt Aminoacrylsäure vorstellen*. A. J. PARKER und N. KHARASCH²³ formulierten die Reaktion von Cyanidionen mit der Disulfidbindung folgendermaßen:



Die Möglichkeit einer Reaktion nach (b) wurde bereits von J. M. SWAN⁸⁰ vorgeschlagen.

Gleichzeitig und unabhängig von diesen Autoren stellten H. ZAHN und D. HILDEBRAND für die Lanthioninbildung aus in Wolle eingebautem Cystin und Cystein einen ganz ähnlichen Mechanismus als Arbeitshypothese auf, in dem gefordert wird, daß neben der S-nucleophilen Substitution durch eingebautes Cysteinat (Disulfidaustausch) aus thermodynamischen Gründen auch eine direkte C-nucleophile Substitution durch das Cysteinat erfolge, unter direkter Bildung von Lanthionin.

Bei der experimentellen Prüfung dieser Hypothese mit Modellsubstanzen durch H. ZAHN und H. W. KEUPER⁴³ konnte gezeigt werden, daß der von A. J. PARKER und N. KHARASCH für die Lanthioninbildung aus Cystin und Kaliumcyanid angegebene Mechanismus ganz allgemein auf den Angriff S-nucleophiler Reagenzien auf Cystin zu erweitern ist:



Hierbei steht B^\ominus für die bekannten S-nucleophilen Reagenzien. Dieser allgemeine Mechanismus der Lanthioninbildung wurde, auf Wolle übertragen, im Rahmen der Arbeit H. ZAHN, F.-W. KUNITZ und D. HILDEBRAND⁸¹ zur Diskussion gestellt und für die Einwirkung von z. B. Sulfit oder Thioglykolsäure formuliert:

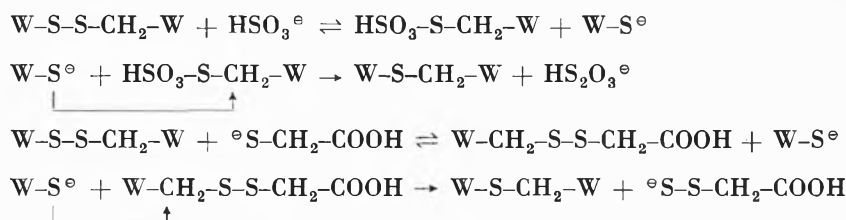
* Vgl. hierzu auch C. EARLAND und D. J. RAVEN⁷⁹.

** W = Wollmolekül.

⁷⁹ C. EARLAND und D. J. RAVEN, *J. Textile Inst. Trans.* 51 (1960) 678.

⁸⁰ J. M. SWAN, *Current Trends in Heterocyclic Chemistry*, Butterworths Scientific Publications, London 1958, S. 65.

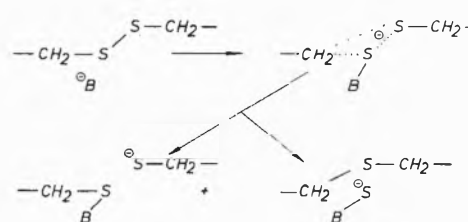
⁸¹ H. ZAHN, F.-W. KUNITZ und D. HILDEBRAND, *J. Textile Inst. Trans.* 51 (1960) 740.



Bei dieser Reaktion wird stets das eingebaute Cystin in ein Cysteinmolekül und ein Cysteinderivat, z. B. Bunesalz oder gemischtes Disulfid, gespalten. Mit diesen Cysteinderivaten reagiert das freigesetzte Cystein sowohl thiophil, wodurch sich das Disulfid zurückbildet, als auch in gleichzeitiger Nebenreaktion am Kohlenstoffatom, so daß sich Lanthionin bildet.

In Analogie zu diesem Mechanismus wird von ZAHN, KUNITZ und HILDEBRAND⁸¹ angenommen, daß bei der Einwirkung von Sodalösung auf Wolle die Cystein-Gruppen in einer direkten S_N2 -Reaktion mit benachbarten Cystingruppen Lanthionin und Thiocystein bilden. Dieses Thiocystein verliert Schwefel und geht in Cystein über, welches weitere Cystingruppen in Lanthionin verwandelt.

Man kann die Gleichzeitigkeit der Cystinspaltung durch thiophile Reagenzien und der Lanthioninbildung hypothetisch mit einem anionischen Dreierkomplex veranschaulichen, der gleichzeitig in Lanthionin + Schwefelakzeptor oder in Basenanlagerungsprodukt (gemischtes Disulfid, wenn $B = \text{RS}^\ominus$; Bunesalz, wenn $B = \text{SO}_3^{2\ominus}$, usw.) und Cystein zerfällt:



The Mechanism of Acylation*

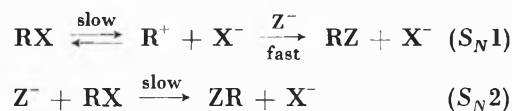
By R. F. HUDSON, Geneva**

Zusammenfassung

Die Struktur des Grundzustandes eines Acylchloridmoleküls wird im Hinblick auf die beteiligten kanonischen Strukturen und auf neuere physikalische Messungen, einschließlich Bindungslängen und ³⁵Cl-Quadrupolkopplungskonstanten kurz diskutiert. Auf Grund dieser Strukturen und verfügbarer Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen werden mögliche Reaktionsmechanismen der Hydrolyse von Acylchloriden, einer typischen Acylierungsreaktion, betrachtet. Beweise zugunsten zweier Mechanismen werden erbracht, von denen einer eine geschwindigkeitsbestimmende Bindungsbildung, der andere eine geschwindigkeitsbestimmende Ionisierung einschließt. Der erste Mechanismus, der durch elektronenanziehende Substituenten gefördert wird, geht wahrscheinlich über einen tetraedrischen sp^3 -Zwischenzustand, wie der gleichzeitige ¹⁸O-Austausch des Carbonylsauerstoffs und der geringe sterische Effekt zeigen. Der ionische Mechanismus wird durch elektronenabgebende Substituenten und durch stark polare Lösungsmittel gefördert und könnte die geschwindigkeitsbestimmende Bildung eines Acyliumions oder die Ionisierung des vorgebildeten Hydrates einschließen, um das Carboniumion $\overset{+}{R}C(OH)_2$ zu bilden. Die Schwierigkeit, strukturelle Effekte zu deuten, wird kurz diskutiert im Hinblick auf die möglichen Elektronenstrukturen ($\overset{+}{R}C=O$ und $R-C\equiv\overset{+}{O}$) des Acyliumions und auf die starke Konjugation im Grundzustand von Molekülen, in denen die Gruppe R ein freies Elektronenpaar besitzt.

The mechanism of nucleophilic substitution at a saturated carbon atom has been studied in considerable

detail, and these studies have made a major contribution to theoretical organic chemistry. In particular the work of HUGHES and INGOLD has led to a broad classification of these reactions in terms of a rate determining ionisation mechanism (S_N1) and a direct displacement (S_N2) involving simultaneous bond making and bond breaking.



Substitution at a carbonyl centre is more complex, owing to the presence of two electronegative centres, and to the influence of the π -bond of the carbonyl group. The detailed electronic distribution is therefore difficult to ascertain, and varies considerably with structure, as shown for example by the changes in infra-red stretching frequency of the carbonyl bond,¹ and the ionisation potential of the $p\pi$ electrons of the oxygen atom.²

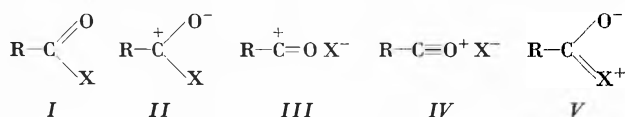
* Lecture given to the Société Chimique de Genève.

** Authors address: Dr. R. F. HUDSON, Cyanamid European Research Institute, Cologny-Geneva (Switzerland).

¹ LECOMTE, *Bull. Soc. Chim. France* 1955, 717; LORD and MILLER, *Appl. Spectroscopy* 10 (1956) 115; KAGARISE, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 1377.

² WALSH, *Trans. Faraday Soc.* 42 (1946) 56.

In classical terms a carbonyl compound may be represented as a resonance hybrid of the canonical structures I to V.



Structure II facilitates nucleophilic addition and consequently promotes a bimolecular displacement of X, which is repressed by structure V, whereas structures III and IV assist ionisation.

Table I: Bond lengths of alkyl and acyl chlorides

X	CH ₂ COX l _{C-X} Å	CH ₃ X l _{C-X} Å
F	1.37 ± 0.02 ^a 1.41 ± 0.05 ^b	1.384 ^a 1.385 ^c
Cl	1.82 ± 0.02 ^a 1.82 ± 0.01 ^d	1.779 ^a 1.786 ^e
Br	2.00 ± 0.04 ^a 2.06 ± 0.08 ^d	1.936 ^a 1.939 ^f
I	2.21 ± 0.04 ^a	2.132 ^a 2.144 ^e

(a) ALLEN and SUTTON, *Trans. Faraday Soc.* 47 (1951) 236.

(b) SKINNER, quoted in ref. 1.

(c) GILLIAM, EDWARDS and GORDY, *Physic. Rev.* 75 (1949) 104.

(d) DORNT, quoted in ref. 1.

(e) SIMMONS, *Physic. Rev.* 76 (1949) 686.

(f) SIMMONS and SWAN, *Physic. Rev.* 80 (1950) 289.

³⁵Cl Nuclear quadrupole resonance frequencies of halogen compounds

Compound	eq. Q (Mc ps)
Atomic ³⁵ Cl	110.4 ^a
CH ₃ Cl	75.13 ^a
C ₂ H ₅ O·CO·Cl	33.858 ^b
CCl ₃ ·COCl	33.721 ^b
(CH ₃) ₂ N·COCl	31.8 ^b
C ₆ H ₅ ·CO·Cl	29.93 ^b
Cl·C(O)(CH ₂) ₄ ·CO·Cl	29.978 ^b
CH ₃ COCl	predicted at ca. 27.7 ^c
NaCl	<1. ^a

(a) TOWNES and DAILEY, *J. Chem. Physics* 17 (1949) 782.

(b) BRAY, *J. Chem. Physics* 23 (1955) 703.

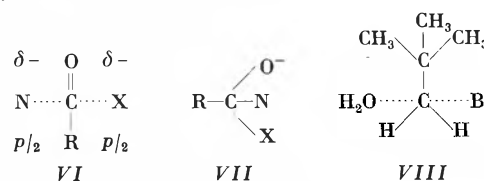
(c) BRAY, *J. Chem. Physics* 22 (1954) 1787.

Recent measurements of bond lengths (Table I), molecular refraction, and nuclear quadrupole coupling constants of the ³⁵Cl atom (Table I), suggest that the charge density on the chlorine atom is greater than on the chlorine atom of the corresponding alkyl halide. This is surprising in view of the low electron density at the carbonyl carbon atom, and suggests that structure IV makes a significant contribution to the ground state.

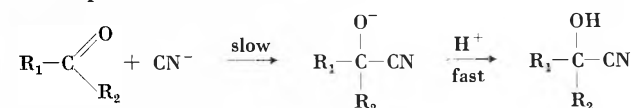
This structural evidence indicates that the C—Cl bond is readily ionised, in agreement with the relatively low dissociation energies of acyl halides.³ On structural considerations alone therefore, we may conclude that the charge distribution represented by II, promotes bimolecular displacement through an addition intermediate, and the charge distribution represented by structure IV, which becomes more important in the transition state promotes a unimolecular ionisation mechanism.

The mechanism of bimolecular acylation

As pointed out by INGOLD,⁴ acylation may proceed through two alternative transition states, depending on the relative π-bond energy of the carbonyl bond, and the σ-bond energy of the bond formed. A planar transition state VI which is formed if the π-bond is retained⁵ is electronically and sterically similar to an S_N2 transition state.



In the sp³ hybridised structure VII, the N—C, σ-bond energy largely compensates for the loss of π-bond energy, as in the known stable compounds e.g. chloral hydrate⁶ and trifluoro-acetone hydrate.⁷ It is well known that carbonyl addition is a nucleophilic process and is promoted by electron withdrawing substituents, e.g. chloral hydrate is more stable than acetaldehyde hydrate.⁸ Similarly, the classical work of LAPWORTH⁹ established that the rate of cyanhydrin formation is controlled by nucleophilic addition,



In the hydrolysis of esters,¹⁰ amides and acid chlorides,¹¹ tracer work has established the presence of symmetrical addition compounds. Thus, following earlier work on ¹⁸O exchange between ketones and water, and carboxylic acids and water, BENDER¹⁰ showed that the

³ CARSON and SKINNER, *J. Chem. Soc.* 1949, 936, 1950, 656.

⁴ INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell, 1953, p. 754.

⁵ DEWAR, *Electronic Theory of Organic Chemistry*, Oxford University Press, 1949.

⁶ DAVIES, *Trans. Faraday Soc.* 36 (1940) 333.

⁷ HENNE, NEWMAN, QUILL and STAINFORTH, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 1819.

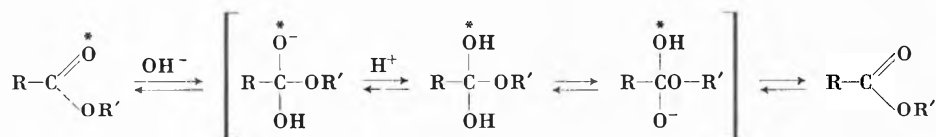
⁸ BELL and HIGGINSON, *Proc. Roy. Soc. A* 197 (1949) 141.

⁹ LAPWORTH and MANSKE, *J. Chem. Soc.* 1928, 2533.

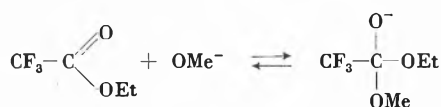
¹⁰ BENDER, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 1626.

¹¹ BUNTON, LEWIS and LLEWELLYN, *Chem. Ind.* 1954, 1154.

carbonyl oxygen atom exchanges in the course of acid and alkaline hydrolysis of esters. This is interpreted by the following scheme for alkaline hydrolysis,



It was shown later¹² that the addition of sodium methoxide or ethoxide to ethyl trifluoroacetate in di-*n*-butyl ether caused the carbonyl peak in the infra-red spectra to disappear. The reaction was reversible since the carbonyl peak reappeared on the addition of acid, in agreement with the following process,



The equilibrium constant decreases with the number of fluorine atoms in the alkyl chain (Table 2), following the decrease in the charge on the carbon atom.

This increase parallels the increase in rate of hydrolysis of the corresponding chloroacetates,¹³ in agreement with a hydrolysis mechanism, proceeding through an intermediate.

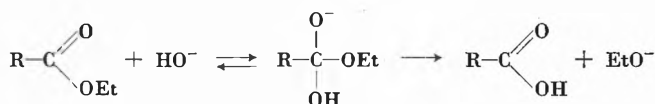


Table 2: The position of equilibrium for the addition reaction between esters and sodium methoxide in di-*n*-butyl ether

Esters	% addition
Ethyl acetate	0
Ethyl fluoroacetate	26
Ethyl difluoroacetate	77
Ethyl trifluoroacetate	96

These observations suggest strongly, but do not prove, that the transition state for bimolecular acylation assumes the tetrahedral sp^3 hybridised structure of the addition intermediate. Further evidence in favour of this structure is provided by measurements of steric hindrance in hydrolysis and alcoholysis. Thus the substitution of alkyl groups in acetyl chloride has little effect on the reactivity,¹⁴ as shown by the following data (Table 3).

On the other hand, β -substitution in alkyl halides produces large reductions in rate¹⁵, e.g. the S_N2 hydrolysis of neopentyl bromide is at least 150 times slower than

the hydrolysis of ethyl bromide, owing to steric compression in the transition state, *VIII*. The small differences in rate between acetyl chloride and trimethyl

acetyl chloride show that the less strained transition state, *VII*, is formed.

Table 3: Comparison of the rate of hydrolysis of acyl¹⁴ and alkyl chlorides¹⁵

Compound	$10^4 K (s^{-1})^*$	Compound	$10^6 K (s^{-1})^{**}$
$\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$	8.9	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	141
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$	9.87	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$	80.3
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$	8.2	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$	11.3
$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{COCl}$	2.2	$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$	0.91***

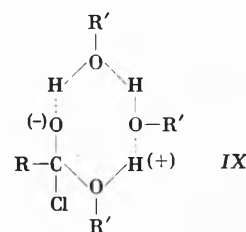
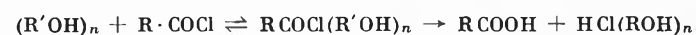
* INH_2O in dioxan, 25°

** 50% aqueous ethanol, 95°

*** S_N1 reaction

Little is known of the lifetime of the addition intermediate *VII*, although the ^{18}O exchange experiments¹¹ show that the life is sufficiently long for the appropriate proton transfer to occur. The elegant work of EIGEN¹⁶ has shown that protons and hydroxyl ions combine almost instantaneously ($K_2 \approx 1 \cdot \text{mole}^{-1}\text{s}^{-1}$), even when the ions are separated by two water molecules. The proton transfer producing ^{18}O exchange could therefore occur in intermediate *VII* in a time comparable to the lifetime of a transition state.

We have shown,¹⁷ by studying the alcoholysis of acetyl chloride in dilute solutions of alcohols in non-polar solvents, that the rate of reaction is proportional to the concentration of alcohol in the associated state over a wide concentration range. This suggests that the transition state is associated with a discrete number of alcohol molecules to give a non-polar assembly *IX*, which collapses to give the reaction products.



¹² BENDER, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 5986.

¹³ FLOM, quoted by BENDER, ref. 12.

¹⁴ WELLER, Ph. D. Thesis, London 1955.

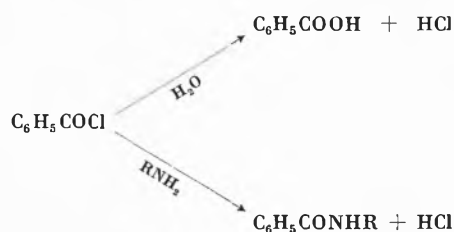
¹⁵ DOSTROVSKY and HUGHES, *J. Chem. Soc.* 1946, 171.

¹⁶ EIGEN, *Disc. Faraday Soc.* 17 (1954) 194.

¹⁷ HUDSON and SAVILLE, *J. Chem. Soc.* 1955, 4114; HUDSON and STELZER, *Trans. Faraday Soc.* 54 (1958) 213.

The sensitivity of the rate to an increase in polarity of the solvent (ionising power) is a measure of the polarity of the transition state.^{26, 27} The greater sensitivity of *p*-methoxybenzoyl chloride shows that the transition state is highly polar, in agreement with the tendency to undergo an ionisation reaction.

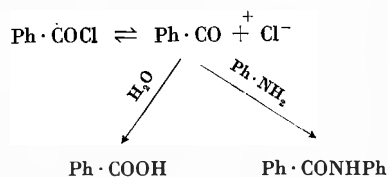
The prediction of a change in mechanism with increase in water concentration was supported by GOLD, HILTON and JEFFERSON²⁸ by studying the effect of added amine on the rate of reaction of benzoyl chloride in aqueous acetone. By comparing the rate constants K_1 and K_0 for the reaction of benzoyl chloride in the presence and absence of *p*-chloroaniline,



with the product compositions, it was shown that the concentration of anilide formed is greater than that predicted from the bimolecular rate constant for the reaction between aniline and benzoyl chloride. Thus if both reactions proceed by bimolecular mechanisms,

$$\frac{[\text{anilide}]}{[\text{benzoic acid}]} = \frac{K_1 - K_0}{K_0}$$

This agreement was obtained from measurements in 80% acetone – 20% water. In 50% aqueous acetone however, the product ratio was considerably greater than the rate ratio showing that ca. 40% of the anilide was produced in a non-rate determining stage, in agreement with the mechanism,



By comparing solvolysis rates in formic acid and in aqueous acetone, HUDSON and CRUNDEN²⁵ obtained a value of 40% S_{N1} participation in 65% aqueous acetone, in good agreement with the above value. They obtained estimates of the contribution of the ionisation mechanism to the solvolysis of some substituted benzoyl chlorides (Table 6), by assuming that the rates of ionisation were equal in the two solvents, in which the S_{N1} reaction of alkyl halides proceed at the same rate (solvents of equal ionising power²⁹). The increase in rate in the

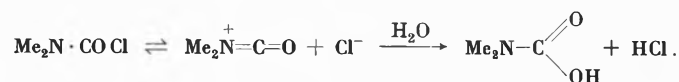
aqueous solvent was then attributed to the bimolecular reaction, thus enabling the proportion of the reaction proceeding by each mechanism to be established.

Table 6

Compound	65% aq. acetone	Formic acid (1% water)	% S_{N1}
<i>p</i> -CH ₃ ·C ₆ H ₄ ·COCl	$28 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$19 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	70
C ₆ H ₅ ·COCl	8.9×10^{-3}	3.5×10^{-3}	40
<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄ ·COCl	2.2×10^{-3}	2.4×10^{-4}	10
<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ ·COCl	3.0×10^{-3}	1.0×10^{-6}	— 0

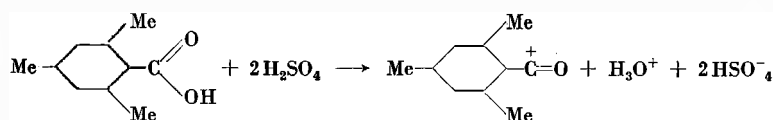
The nature of the ionisation reaction

Strong evidence for an ionisation, S_{N1} mechanism, for the hydrolysis of carbamyl chlorides has been presented by HALL.³⁰ Hydroxide ions have no effect on the rate of reaction of dimethyl carbamyl chloride, which is greatly reduced by chloride ions. Evidence for the existence of an intermediate was obtained by the isolation of dimethyl 3.3 tetramethylene urea, on the addition of pyrrolidine to the aqueous reaction mixture. These observations were interpreted by the following reaction mechanism,

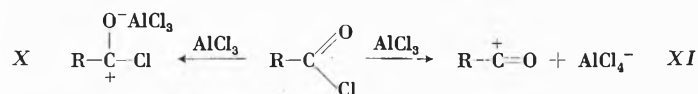


originally postulated for the ionisation reaction of benzoyl chloride and mesitoyl chloride.^{25, 31}

The high reactivity of mesitoyl chloride,³¹ and the sensitivity to solvent changes²⁶ and electrophilic catalysis,¹⁷ have been interpreted³¹ by the S_{N1} mechanism, since the acylium ion can be readily produced by electrophilic action. Thus the van t'Hoff factor of 4.0 observed³² for mesitoic acid in sulphuric acid is readily interpreted by the reaction



More recently Susz and co-workers³³ have shown that Lewis acids and acyl chlorides give two kinds of complexes in non-aqueous solution, the one involving interaction at the carbonyl group, and the other interaction at the chlorine atom to give an acylium ion recognised by the infra red vibration frequency in the 2,000 to 2,200 cm^{-1} range.



²⁶ BROWN and HUDSON, *J. Chem. Soc.* 1953, 3352.

²⁷ Reference 4, p. 345.

²⁸ GOLD, HILTON and JEFFERSON, *J. Chem. Soc.* 1954, 2756.

²⁹ GRUNWALD and WINSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 846.

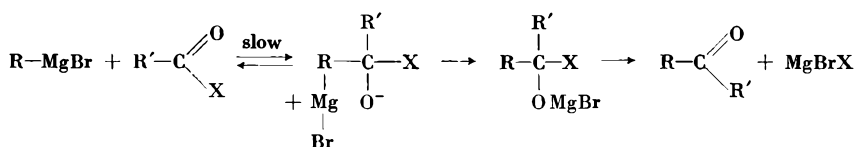
³⁰ HALL, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 5993.

³¹ HUDSON and WARDILL, *J. Chem. Soc.* 1950, 1729.

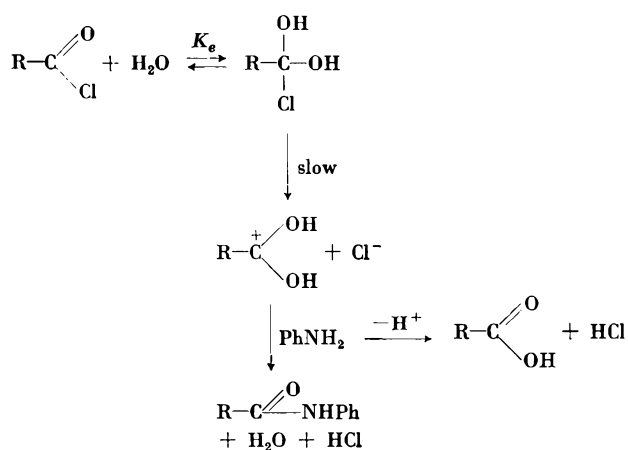
³² TREFFERS and HAMMETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 59 (1937) 1708.

³³ SUSZ and CASSIMATIS, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 395.

Both kinds of complexes would explain the enhanced acetylating properties produced by electrophilic agents. In this connection it is noted that the Grignard reaction may proceed via an intermediate, similar to structure X, the rate order³⁴ $R-COF > R-COCl > R-COBr$ showing that it is formed by nucleophilic action of the incipient carbanion,



In aqueous solution however, pre-hydration must be considered, and in view of the ¹⁸O exchange observed in the hydrolysis of benzoyl chlorides,¹¹ an alternative ionisation mechanism has been proposed, viz.

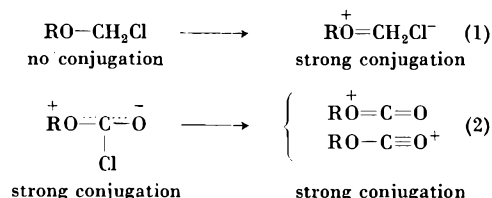


This mechanism, advanced by HALL³⁰ to explain the low reactivity of ethyl chloroformate compared with that of benzoyl chloride in highly aqueous solution, also explains the detection of a reactive intermediate²⁸ on the addition of aniline (p. 398).

According to HALL, the S_N1 reactivity of ethyl chloroformate should be greater than the S_N1 reactivity of benzoyl chloride, in view of the greater ease of electron release from the alkoxy-group. Thus α -chloromethyl ether is considerably more reactive ($\sim 10^{10}$ times) than benzyl chloride in ionising solvents. The analogy between alkyl and acyl chlorides is however unjustified,

³⁴ FIESER and FIESER, *Organic Chemistry*, Reinhold, New York 1956, p. 183.

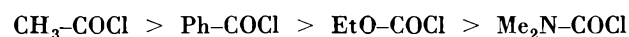
since the latter may be strongly conjugated in the ground state. This is illustrated as follows,



According to simple molecular orbital theory, reaction 2 leads to no increase in conjugation energy, but if allowance is made for electronic repulsions, an increase in conjugation energy, considerably less however than in process (1), is predicted.

Since the transition state lies between the initial and final structures, the change in conjugation energy may be small, and of the same order as changes in the energy of the σ -bonds (inductive effects). It is therefore difficult to predict the relative energies of the initial and transition states. It should also be noted that the acylium ion can adopt alternative structures analogous to allene and acetylene, which also complicates the interpretation.

It is possible therefore that the rate sequence discussed by HALL, e.g. which is found in highly aqueous media.



in terms of an S_N2 mechanism for the first two and an S_N1 mechanism for the last one, may be the rate sequence for S_N1 ionisation. In this connection it is interesting to note that the ³⁵Cl nuclear quadrupole frequencies (Table 1) show that the ionic character of the C-Cl bonds increases in the same direction as the reactivity.

It is obvious that the differentiation between a direct ionisation mechanism (S_N1) in water and an ionisation mechanism preceded by hydration is particularly difficult, and further measurements of the extent of ¹⁸O exchange under conditions where rate determining ionisations have been postulated, must be made.

The brief discussion in this lecture has shown the multiplicity of reactions which are possible for acylation, and the progress which has been made in the past decade in unravelling the mechanisms.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

The Effect of Iron Pentacarbonyl on Gas Phase Explosions*

A number of publications appeared over the last few years which considerably improved our understanding of the old problem of knock in spark ignition engines and of the action of anti-knock additives such as tetraethyllead (TEL). Most of the work was done with specially designed single and multi cylinder engines^{1,2} and rapid adiabatic compression machines,³ but recently the technique of flash photolysis⁴ was also successfully employed.^{5,6} The engine studies showed that the octane number of a fuel is uniquely coupled with the ignition delay of a fuel-air mixture where a low octane fuel has a short induction period and a high octane number results in a larger ignition delay.² From this it follows at once that an increase of the octane number by a suitable additive is achieved by delaying the point of the autoignition. This was proved experimentally and for TEL in particular it was shown that it is only effective when it decomposes at a time before the 'unleaded' fuel would otherwise ignite.²

Using an idealized system, ERHARD and NORRISH reinvestigated combustion reactions of a similar type.^{5,6} The explosions were initiated by the flash photolysis of a small concentration of aliphatic nitrites and the advancement of the combustion was followed by absorption as well as by emission spectroscopy. In this way ignition delays could be measured accurately because the explosion is associated with the appearance of relatively high concentrations of free radicals, such as OH, CH, C₂, CN and NH, whose absorption spectra could be readily photographed with the help of an electronically timed flash light source. It was also possible to observe the light emission of these radicals with a photomultiplier and to display the signal against time on a cathode ray oscilloscope. It was shown that on the addition of small concentrations of TEL the ignition delays were lengthened two to three times. During these extended induction periods the spectrum of gaseous diatomic lead monoxide was always observed showing that the decomposition of

the TEL is followed by the rapid formation of PbO. Towards the end of the induction period the lead monoxide disappears and is replaced by atomic lead. These observations agree well with the engine experiments and provide detailed pictures at the same time.

There are, however, other compounds than TEL—containing manganese and iron—which also function as anti-knocks. The work on TEL of ERHARD and NORRISH^{5,6} was extended by CALLEAR and NORRISH^{7,8} and among many other additives ferrocene and iron pentacarbonyl were investigated. These authors report that neither of the two iron containing compounds affected the duration of the induction periods, under a wide variety of fuel compositions and flash energies, in spite of the fact that they are anti-knocks. CALLEAR and NORRISH also observed—probably for the first time—that the emission of the iron oxide spectrum occurs with extraordinary brilliance and they suggest that this intense light emission is the cause of a second anti-knock effect, functioning by radiative cooling or by removal of high potential chemical energy.

During the course of some work being done here similar experiments were performed with iron pentacarbonyl and an unexpectedly great influence on the ignition delay was observed. Iron pentacarbonyl can both lengthen and shorten the induction periods enormously. The effect depends very much on the concentration of the additive and markedly on the photolytic flash energy. Figure 1 shows the results which were obtained with an explosive mixture containing 1 mm (Hg) pentyl nitrite + 30 mm hydrogen + 22 mm oxygen. It was ignited with two different photolytic flash energies, 675 Joules (°) and 1350 Joules (X). With the lower flash energy the mixture responds very well to iron pentacarbonyl, since the induction period increases steadily up to 0.1 mm Fe(CO)₅. No explosions at all could be observed in the concentration range from 0.1 mm (Hg) to 0.4 mm of iron pentacarbonyl. From this point on the induction periods decrease again and become eventually shorter than the ignition delay of the original mixture. All the points of the graph were obtained by observing the light emission of the OH-radical and of the FeO band systems A and B. Both these emissions from quite different spectral regions occur at the same time but while the magni-

* Received June 24th, 1961.

¹ B. M. STURGIS, *SAE Transactions* 63 (1955) 253.

² E. B. RIFKIN and C. WALCUTT, *SAE Transactions* 65 (1957) 552.

³ C. F. TAYLOR, E. S. TAYLOR, J. C. LIVENGOOD, W. A. RUSSELL and W. A. LEARY, *SAE Transactions* 4 (1950) 232.

⁴ G. PORTER, *Proc. Roy. Soc. A* 200 (1950) 284.

⁵ K. H. L. ERHARD and R. G. W. NORRISH, *Proc. Roy. Soc. A* 234 (1956) 178.

⁶ K. H. L. ERHARD and R. G. W. NORRISH, *Proc. Roy. Soc. A* 259 (1960) 297.

⁷ A. B. CALLEAR and R. G. W. NORRISH, *Nature* 184 (1959) 1794.

⁸ A. B. CALLEAR and R. G. W. NORRISH, *Proc. Roy. Soc. A* 259 (1960) 304.

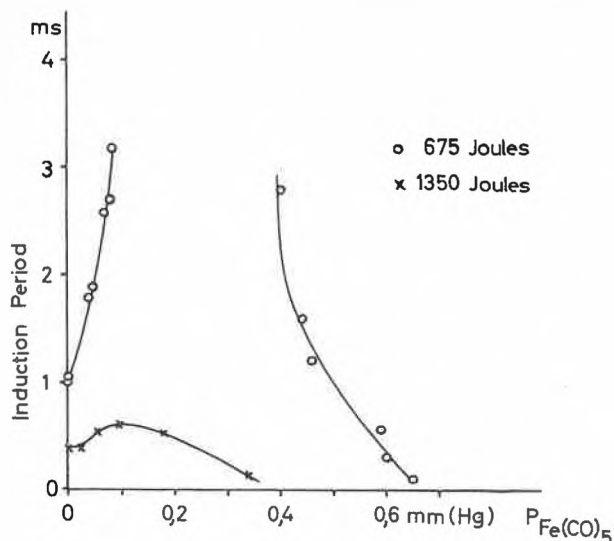


Fig. 1. The induction periods versus pressure of iron pentacarbonyl for two photolytic flash energies. — Mixture: 1 mm pentyl nitrite + 30 mm hydrogen + 22 mm oxygen

tude of the OH emission remains the same the FeO emission becomes larger and larger with increasing amounts of iron pentacarbonyl.^{7,8} With higher photolytic energies (1350 Joules \times) the response of the mixture is very moderate and there is also no concentration region of iron pentacarbonyl where no explosion was observed.

Figure 2 shows another set of experiments with a mixture containing 1.5 mm isoamyl nitrite + 30 mm hydrogen + 22 mm oxygen. The response to iron pentacarbonyl is again very great. The induction period increases from 1 ms to almost 4 ms. Here the region of no

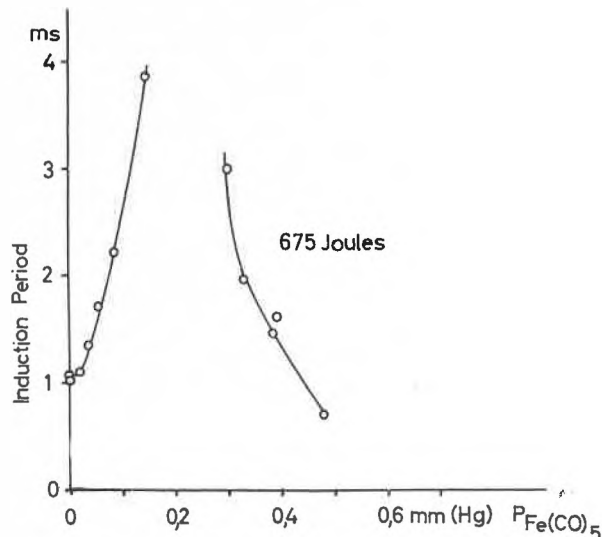


Fig. 2. The induction periods versus pressure of iron pentacarbonyl. — Mixture: 1.5 mm iso-amyl nitrite + 30 mm hydrogen + 22 mm oxygen

explosion ranges from 0.15 (Hg) to 0.3 mm iron pentacarbonyl. All these results—and many more were obtained—show that iron pentacarbonyl functions as an anti-knock by delaying the autoignition of an explosive mixture similar to TEL. A detailed account of this work will be published elsewhere.

The help of Mr. U. ZYSSET with all the experiments is acknowledged.

K. ERHARD

Monsanto Research S. A., Zürich

Chronique Chronik Cronaca

Prof. Dr.-Ing. E. h. Dr. John Eggert,
zur Vollendung des 70. Lebensjahres

Am 1. August 1961 begeht Professor JOHN EGGERT die Feier seines 70. Geburtstages. Aus der Schule W. NERNST'S hervorgegangen, habilitierte sich EGGERT 1921 an der Universität Berlin. In das gleiche Jahr fällt auch sein Eintritt in die photographische Abteilung der Agfa, deren wissenschaftlichem Laboratorium er bis zum Abschluß des letzten Weltkrieges als Leiter vorstand. 1946 erhielt JOHN EGGERT einen Ruf an die ETH in Zürich, wo er im Herbst als Ordinarius für Photographie das Photographische Institut als Nachfolger E. RÜST'S übernahm.

EGGERT'S Name als Lehrer und Wissenschaftler gründet sich auf seine vielseitige Gestaltungskraft und die ihm eigene Vitalität, die uns in allen seinen Arbeiten begegnet. Die Klarheit des Ausdrucks und die Präzision der Formulierung in Wort und Schrift sind charakteristische Merkmale seines Schaffens.

JOHN EGGERT hat sich seit seiner Tätigkeit in Deutschland und in der Schweiz als Forscher auf dem Gebiet der wissenschaftlichen Photographie hervorgetan. Seine fundamentalen

Untersuchungen über das latente Bild und die hauptsächlich während seiner Zürcher Periode entstandenen Untersuchungen über die Abweichungen des Reziprozitätsgesetzes und über die spektrale Sensibilisierung geben nur einen kleinen Ausschnitt seiner Produktivität wieder. JOHN EGGERT'S Wirken wurde durch Verleihung zahlreicher Ehrungen gewürdigt.

Zu seinen letzten Auszeichnungen, die er im Juni dieses Jahres entgegennehmen konnte: den Kulturpreis 1961 durch die Deutsche Gesellschaft für Photographie und die Adolf-von-Baeyer-Denkünze durch die Gesellschaft Deutscher Chemiker, beglückwünschen wir den Jubilar auf das herzlichste.

Für EGGERT'S Verdienste um die photographische Forschung in der Schweiz, insbesondere auch für seinen persönlichen Einsatz um den Ausbau des Photographischen Institutes der ETH, wissen ihm Schüler, Kollegen und Freunde Anerkennung und Dank.

Auf 1. Oktober tritt Professor JOHN EGGERT von seinem Amt zurück. Seine Lehren sind auf fruchtbaren Boden gefallen!

Hans Ammann-Braß

Prof. Dr. Paul Schläpfer 80jährig. Am 19. Juni vollendete Prof. Dr. PAUL SCHLÄPFER in Zürich sein achtzigstes Lebensjahr. Der Jubilar stand über vierzig Jahre im öffentlichen Dienst: von 1909 bis 1917 als Direktor der ehemaligen Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe und hernach bis zu seinem Rücktritt im Jahre 1949 als Direktor der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt für Industrie, Bauwesen und Gewerbe (EMPA), Hauptabteilung B für allgemeine und technische Chemie, in Zürich. Gleichzeitig dozierte er an der ETH als ordentlicher Professor für Chemie und Werkstoffkunde in physikalisch-chemischer Richtung. In all diesen Jahren hat er sich große und bleibende Verdienste um den Aufbau und Ausbau der ihm anvertrauten Hauptabteilung B mit ihren fachtechnischen und wissenschaftlichen Unterabteilungen erworben, so daß unter seiner Führung ein im In- und Ausland hochangesehenes Institut entstand.

Ehrungen

Im Rahmen der Hundertjahrfeier der «Unità d'Italia» wurden anfangs Juni in Turin die «Riunioni medico-chirurgiche internazionali» durchgeführt. Dabei verlieh die dortige Universität sieben ausländischen Wissenschaftlern den Doktor der Medizin *honoris causa*. Unter den Geehrten befindet sich auch Dr. Dr. h. c. ALBERT WETTSTEIN, Mitglied des Direktionskomitees der Ciba, der für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Steroidhormone und der Antibiotika sowie insbesondere für die Entdeckung des Aldosterons ausgezeichnet wurde.

Die Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Eberhard-Karls-Universität Tübingen hat Dipl.-Ing. GEORG PEYER-NILSSON, Direktor und Präsident des Verwaltungsrates der Trüb, Täuber & Co. AG in Zürich, in Würdigung und Anerkennung seiner Leistungen für die Förderung und Entwicklung wissenschaftlicher Apparate und der Zusammenarbeit zwischen Wissenschaft und Industrie zum Ehrendoktor ernannt. Die Ehrung erfolgte unter besonderem Hinweis auf die Einführung zahlreicher Neuerungen auf dem Gebiete der Elektronenmikroskopie und der Elektronenbeugung sowie verfeinerter wissenschaftlicher Meßinstrumente, im besonderen des Hochspannungsszillographen. Weiter wurden unter seiner Führung Kerninduktionsspektrographen und das sogenannte Metioskop zur direkten Sichtbarmachung der Feinheiten von Oberflächen zu präzisen Meßgeräten gemacht, welche der Wissenschaft und Industrie wertvolle Dienste leisten.

Die Nationale Akademie der Wissenschaften der Vereinigten Staaten hat Prof. Dr. VLADO PRELOG von der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich zu ihrem korrespondierenden Mitglied ernannt.

Der seit mehr als dreißig Jahren in Bogotà (Kolumbien) als Hochschullehrer tätige Dr. CLEMENS HAYOZ aus Wünnewil wurde von der kolumbianischen Gesellschaft der Chemiker und Pharmazeuten zum Ehrenmitglied ernannt. Zugleich wurde Dr. HAYOZ der Titel eines Honorarprofessors der kolumbianischen Staatsuniversität verliehen.

Universität Basel. Der Basler Regierungsrat hat Privatdozent Dr. CHRISTIAN TAMM als Abteilungsvorsteher an der Organisch-Chemischen Anstalt der Universität gewählt unter Verleihung von Titel und Rechten eines außerordentlichen Professors mit einem Lehrauftrag für organische Chemie unter spezieller Berücksichtigung der Chemie der Naturstoffe.

Universität Bern. Der Regierungsrat des Kantons Bern hat Dr. KLAUS PETER MEYER, Basel, als Oberassistent-Lektor und Leiter an das neugeschaffene Institut für angewandte Physik der Universität gewählt.

Eidgenössische Technische Hochschule. Auf den 1. Juli 1961 hat der Bundesrat Privatdozent HANS PRIMAS, zurzeit wissenschaftlicher Mitarbeiter und Lehrbeauftragter an der ETH,

zum außerordentlichen Professor für spezielle physikalische Chemie gewählt. Herr PRIMAS hat im Frühjahr 1951 sein Diplom am Technikum Winterthur bestanden und ist nun, ohne ein eigentliches akademisches Studium absolviert zu haben, zum a. o. Professor an der ETH aufgerückt. – Dr. J. L. OLSEN, zurzeit Privatdozent und Assistent an der ETH, wurde auf den 1. Oktober 1961 zum außerordentlichen Professor für Experimentalphysik, insbesondere Tieftemperaturphysik, gewählt.

Conseil Européen du Code alimentaire. An der vierten Generalversammlung des Conseil Européen du Code alimentaire in Wien wurde Prof. Dr. OTTO HÖGL, Chef der Lebensmittelkontrolle am Eidgenössischen Gesundheitsamt in Bern, zum Präsidenten dieser Organisation für die nächste, vier Jahre dauernde Amtsperiode gewählt.

Zentnarfonds der ETH. Das aus Vertretern der Wirtschaft und der Wissenschaft zusammengesetzte Kuratorium des Zentnarfonds der ETH bewilligte Kredite von insgesamt 502260 Franken zur Durchführung von Forschungsarbeiten auf den Gebieten der anorganisch-chemischen Technologie, der Tonmineralien, der Mikropaläontologie, des Elektromaschinenbaus, der höheren Elektrotechnik und der chemischen Strukturforchung sowie zur Förderung von zwei jungen Wissenschaftlern auf den Gebieten der mathematischen Statistik und der Arbeitspsychologie. Seit dem Bestehen des Zentnarfonds, d. h. seit 1955, sind Kredite im Gesamtbetrag von rund 2623500 Franken bewilligt worden.

Gesellschaft zur Förderung der Forschung an der ETH. An der 25. Generalversammlung der Gesellschaft zur Förderung der Forschung an der ETH (GFF) unter der Leitung des Präsidenten, Prof. Dr. H. PALLMANN, wurden folgende Persönlichkeiten anstelle von ausscheidenden Mitgliedern in den Vorstand gewählt: Dr. ERNST BLOCH (Neuhausen), Dr. HANS MEYER (Baden), Ing. PETER SCHMIDHEINY (Zürich) und Dr. EUGEN SCHÜRCH (Rondez). Wie aus dem Jahresbericht der Forschungsstätte der GFF, der Abteilung für industrielle Forschung des Instituts für technische Physik der ETH (AFIF), hervorgeht, figurieren im vergangenen Jahr unter den Einnahmen erstmals Lizenzentnahmen in der Höhe von 41000 Franken. Es handelt sich dabei um die Arbeiten auf dem Gebiet der Fernseh-Großprojektion, die zur Industriereife vorgerückt sind.

Schweizerische Vereinigung für Atomenergie. Die 1958 gegründete Schweizerische Vereinigung für Atomenergie hielt in Bern ihre zweite ordentliche Generalversammlung ab. Präsident Dr. h. c. CHOISY (Satigny GE) sowie der Vorstand wurden für eine weitere Amtsdauer von zwei Jahren einstimmig wiedergewählt. Neu in den Vorstand wurde Prof. Dr. O. K. KAUFMANN (St. Gallen) aufgenommen.

Neue Stiftung an der Universität Bern. Der Apothekerverein des Kantons Bern hat zu seinem 100jährigen Bestehen eine Stiftung errichtet mit einem Betrag von 30000 Franken zur Förderung des pharmazeutischen Nachwuchses an der Universität Bern.

Ciba. Dr. MAX STAEHELIN ist altershalber aus dem Verwaltungsrat der Ciba AG ausgeschieden. Als neues Mitglied wurde Sir ARTHUR HARVEY gewählt.

Sonning-Preis. Der im Jahre 1959 gestiftete und mit 100000 dänischen Kronen dotierte Sonning-Preis, der für außergewöhnliche Beiträge zur europäischen Kultur verliehen wird, wurde an den dänischen Atomphysiker NIELS BOHR vergeben.

Errata

In den «Chemie-Dissertationen 1960» in *Chimia* 15 (1961) 341 muß es unter Universität Basel, Physikalisch-Chemisches Institut, richtig heißen: EBNER GUIDO.

Informations Informationen Notizie

73. *Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie.* Am 1. und 2. September 1961 findet in Lugano die diesjährige Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie statt. Auf dem vorläufigen Programm ist ein Hauptreferat von Dr. W. LUCK, Ludwigshafen, über «Die Anwendung der Spektralphotometrie in der Chemie» vorgesehen sowie Kurzvorträge mit freier Themawahl. Interessenten sind gebeten, sich an den Präsidenten der Gesellschaft, Dr. E. JAAG, c/o Seifenfabrik Gebrüder Schnyder & Co. AG, Biel, zu wenden.

Conférence Internationale des Arts Chimiques 1962. Wie im Jahre 1959 wird die nächste Conférence Internationale des Arts Chimiques, die vom 25. April bis 4. Mai 1962 in Paris abgehalten wird, eine Reihe von verschiedenen wissenschaftlichen und technischen Veranstaltungen umfassen, darunter die Europäische Tagung für Chemie-Ingenieur-Wesen, die Europäische Tagung über Korrosion und den VI. Salon International de la Chimie. Die örtliche und zeitliche Zusammenlegung der verschiedenen Veranstaltungen hat sich bisher bestens bewährt. Das genaue Programm, dem die Vordrucke für die endgültige Anmeldung beigelegt sind, wird gegen Ende dieses Jahres versandt. Interessenten sind gebeten, sich an die folgende Adresse zu wenden: Conférence Internationale des Arts Chimiques, 28, rue Saint-Dominique, Paris VII^e.

Symposium International de Chimie Organique. Anlässlich des 75. Jahrestages ihrer Gründung organisiert die Société Chimique de Belgique in Brüssel vom 11. bis 14. Juni 1962 ein internationales Symposium für organische Chemie, das dem Studium der Naturstoffe, mit Ausnahme der Steroide und der Polypeptide, gewidmet ist. Diese Veranstaltung wird unter der Ägide der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie stattfinden. Sie wird sieben Vorträge in Plenarsitzungen sowie ungefähr 150 Mitteilungen, die in fünf Sektionen vorgetragen werden sollen, umfassen. Für nähere Auskunft wende man sich an den Sekretär des wissenschaftlichen Vorbereitungskomitees: Herrn FLORENT MARTIN, 68, rue Berkendael, Brüssel 6.

Jahrestreffen 1961 der Verfahrens-Ingenieure. Das vorläufige Vortragsprogramm des vom 1. bis 4. Oktober 1961 in Wien stattfindenden Jahrestreffens der Verfahrens-Ingenieure (vgl. *Chimia* 15 [1961] 318) liegt nun vor. In einer Plenarsitzung wird Prof. Dr.-Ing. W. FÜCKS, Aachen, einen Vortrag halten über «Zufall und Weltverständnis». Weiter sind 19 Fachreferate vorgesehen, darunter eines von Prof. Dr. P. GRASSMANN, Zürich, über «Neuzeitliche Trennverfahren». Weitere Auskunft erteilt: Verfahrenstechnische Gesellschaft im VDI, Rheingauallee 25, Frankfurt am Main 7.

7. *Internationaler Kongreß über Koordinationschemie.* Die Schwedische Chemische Gesellschaft organisiert unter dem Patronat der Schwedischen Regierung und der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie vom 25. bis 29. Juni 1962 in Stockholm und Uppsala den 7. Kongreß über Koordinationschemie. Neben einer Plenarsitzung sind Sitzungen in fünf Sektionen vorgesehen. Für weitere Auskunft wende man sich an: 7th ICC, Box 9026, Stockholm, Schweden.

5. *Internationaler Kongreß über Ionisationsphänomene bei Gasen.* Dieser Kongreß wird vom 28. August bis 1. September 1961 in München zur Durchführung gelangen. Auskunft erteilt: Professor P. SCHULZ, Technische Hochschule, Hertzstraße 16, Karlsruhe (Deutschland).

8. *Kongreß der Europäischen Gesellschaft für Hämatologie.* Die Europäische Gesellschaft für Hämatologie veranstaltet diesen Kongreß vom 28. August bis 2. September 1961 in Wien. Es sind unter andern auch Sektionssitzungen über die Markierung

von Blutzellen mit Isotopen, Blutveränderungen durch Bestrahlung und über Plasmachemie vorgesehen. Auskunft erteilt: Dr. U. FLEISCHACKER, Generalsekretär, 8. Kongreß der Europäischen Gesellschaft für Hämatologie, Frankgasse 8, Billrothhaus, Wien IX (Österreich).

Leipziger Herbstmesse 1961. Die diesjährige Leipziger Herbstmesse findet vom 3. bis 10. September statt.

Die 35. *Internationale Brüsseler Mustermesse* findet vom 30. April bis 11. Mai 1962 statt.

Tagungen über die Verpackung von Lebensmitteln für den Export. Im Rahmen der International Packaging Exhibition in London (vgl. *Chimia* 15 [1961] 367) finden am 6., 7., 13. und 14. September 1961 Tagungen über die Verpackung von Lebensmitteln, die für den Export bestimmt sind, statt. Sie werden organisiert vom Institute of Packaging, Malcolm House, Empire Way, Wembley, Middlesex (England). Interessenten sind gebeten, sich für alle Auskünfte an diese Adresse zu wenden.

Broschüre über Acrylnitril. Eine neue, 25 Seiten umfassende Broschüre über Acrylnitril ist vom Chemicals Department der Union Carbide International Company herausgegeben worden. Infolge seiner zahlreichen Reaktionsmöglichkeiten ist das Produkt ein wichtiges Ausgangsmaterial zur Herstellung von Lösungsmitteln, Weichmachern und Zwischenprodukten für Farbstoffe, Insektizide und Pharmazeutika. Bestellungen der Broschüre sind unter Referenz RF-8381B «Acrylonitrile» zu richten an: Chemicals Department, Union Carbide Corporation, New York 17, N. Y. (USA).

Tedlar-PVF-Folie. Die Firma Du Pont, Genf, gibt bekannt, daß sie das Warenzeichen für ihre Polyvinylfluoridfolie mit sofortiger Wirkung von «Teslar» auf «Tedlar» abgeändert hat, um möglichen Verwechslungen mit einer bereits bestehenden Schutzmarke vorzubeugen.

Ein neues Bild des Atomkerns. Eine internationale Gruppe von Wissenschaftlern der Stanford-Universität zeichnete an der Tagung der Amerikanischen Physikalischen Gesellschaft vom April dieses Jahres ein neues Bild des Atomkerns. Der neuen Konzeption zufolge sind die beiden Grundbestandteile des Atomkerns, Proton und Neutron, nur verschiedene Aspekte eines einzigen Gebildes, des sogenannten Nukleons. Dieses neue Modell des Atomkerns steht im Einklang mit der allgemein anerkannten Quantentheorie der Elektrodynamik und bringt eine gewisse Ordnung in die Vorstellung, die sich die moderne Physik bisher vom Atomkern gemacht hat. Nach Ansicht der Forscher besteht der einzige Unterschied zwischen Proton und Neutron in dem isotopischen Spin bei den Schwingungen, den man mit dem Verhalten eines Magneten im Magnetfeld eines anderen Magneten vergleichen könnte.

Communications Mitteilungen Comunicazioni

Neue Mitglieder

Bürge Theodor, dipl. Chemiker, Kirchweg 36, Oberengstringen
Reber Ralph, dipl. Chemiker, c/o J. H. Houston, Lake RD. Redl,
Morristown, N. J. (USA)

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 9 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

VI^{es} Journées Biochimiques Latines

Am 25., 26., 27. und 28. Mai fanden in Genf unter großer Beteiligung aus dem Auslande und aus der Schweiz die «Journées Biochimiques Latines» statt. Nachstehend bringen wir die Autoreferate einiger aus schweizerischen Forschungslaboratorien stammenden Mitteilungen, die in Genf vorgetragen wurden. Weitere Beiträge werden als «Kurze Mitteilungen» im August-Heft der *Chimia* publiziert.

B. EXER (J. R. Geigy S. A., Bâle), *Inhibition de la tyrosinase par des dérivés de l'iminodibenzyle*

Une méthode rapide pour la détermination de la tyrosinase de la pomme de terre a été mise au point. La formation du dopa-chrome à partir du DOPA est suivie directement pendant 6 minutes dans la cuvette d'un photomètre à 492 m μ . La courbe obtenue prend la forme d'une droite si l'on porte l'extinction en fonction du logarithme du temps. L'activité enzymatique exprimée en fonction du pH donne des courbes identiques avec la dihydroxyphénylalanine, la dopamine et la noradrénaline. La sérotonine n'est pas oxydée.

L'iminodibenzyle et ses dérivés mentionnés étant de puissants anti-oxygènes, nous avons étudiés leur action sur la tyrosinase. Il est connu qu'un anti-oxygène technique, l'éther monobenzyle de l'hydroquinone inhibe la mélanogénèse *in vitro* et *in vivo*. Nous avons trouvé que certains dérivés du 2-hydroxy-iminodibenzyle inhibent fortement la tyrosinase de la pomme de terre. Les courbes ainsi obtenues sont également des droites, mais montrent une pente moins raide que les courbes de contrôle.

Substance	Formation de peroxydes 50% inhibition	Tyrosinase (DOPA) 50% inhibition
Iminodibenzyle	$6 \cdot 10^{-7}$ M	10^{-4} M nulle
2-Hydroxy-iminodibenzyle } Quinone-imine	$2 \cdot 10^{-7}$ M	$3 \cdot 10^{-7}$ M
Tofranil®	$2,5 \cdot 10^{-6}$ M	10^{-4} M nulle
Métabolite I et IV du Tofranil®	10^{-6} M	10^{-5} M
Métabolite III et VI du Tofranil®	$2,5 \cdot 10^{-5}$ M	10^{-4} M nulle
Quercétine	$7 \cdot 10^{-6}$ M	10^{-4} M nulle

En mélangeant du Tofranil® à la nourriture de souris noires, à raison de 50 mg/kg de substance active de souris, pendant trois mois, nous n'avons pas pu observer d'éclaircissement du poil des animaux, même pas à la seconde génération. Nous ne savons pas encore si le Tofranil® joue un rôle dans le catabolisme périphérique des catéchineamines *in vivo*.

® marque déposée de J. R. GEIGY S. A., Bâle. *Autoréférent*

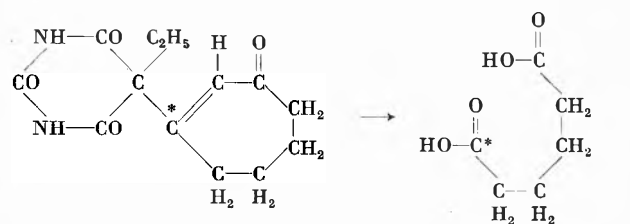
J.-D. GOETSCHEL, M. H. BICKEL, J.-P. VUILLEUMIER et K. BERNHARD (Institut de Chimie Physiologique de l'Université de Bâle), *Répartition et dégradation d'un barbiturique chez le rat et le chien*

En poursuivant nos recherches sur le métabolisme de divers somnifères nous avons examiné le comportement de l'acide

5-éthyl-5-cycloheptényl-barbiturique (Médumine) chez le rat et le chien. Nous avons synthétisé ce barbiturique en le marquant au ^{14}C en C_5 et nous l'avons administré à des rats par voie orale. Les animaux furent sacrifiés à différents intervalles. En mesurant la radioactivité des organes et des excréments on constate que cette substance est rapidement métabolisée et éliminée et que les organes ne présentent qu'une faible activité. Nous avons décelé par chromatographie sur papier la présence de quatre métabolites, dont deux principaux I et II, dans l'urine de rats et de chiens. Par contre la chromatographie sur couches minces de silice montra que le métabolite I est un mélange de deux substances distinctes (Ia et Ib). Nous avons pu isoler les trois métabolites principaux d'un extrait éthéré d'urine par chromatographie préparative sur colonne d'acide silicique. 75–80 % de l'activité administrée se retrouvent dans ces trois métabolites 24 heures après l'administration à des chiens.

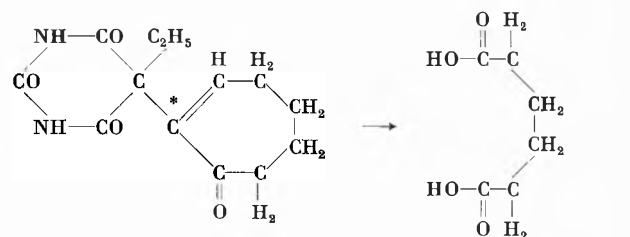
Les métabolites Ia et Ib sont des produits d'oxydation du cycle hepténylique. Le premier présente une double liaison conjuguée par l'introduction d'une fonction cétonique et le deuxième présente une fonction alcoolique. Le premier métabolite peut être converti en métabolite Ib par réduction et inversement l'oxydation de Ib fournit le métabolite Ia. Ces deux métabolites représentent environ 45 % de la dose administrée au chien mais seulement 15–30 % de la dose administrée à l'homme.

Pour déterminer la position des fonctions cétone et alcool nous avons marqué au ^{14}C de la Médumine de façon spécifique dans le cycle hepténylique en $\text{C}1'$. A cet effet nous avons d'abord fait la synthèse de la cycloheptanone marquée en son groupement carbonyle à partir du 1,6-dibromohexane avec du cyanure de potassium marqué et par cyclisation du dinitrile. Les métabolites Ia et Ib obtenus après l'administration à un chien ont été oxydés avec du permanganate de potassium et du periodate de sodium. Les produits d'oxydation des deux métabolites ont été identifiés comme étant de l'acide adipique (point de fusion, chromatographie sur couches minces de silice). La fonction cétone ou alcool en $7'$ provoque la séparation de l'atome de carbone radioactif en $1'$. Par contre si ces fonctions se trouvent en $3'$ l'atome de carbone en $2'$ est expulsé et l'acide adipique est radioactif.



Métabolite Ia (Structure A)

Acide Adipique radioactif



Métabolite Ia (Structure B)

Acide Adipique non radioactif

Les activités spécifiques des métabolites et de l'acide adipique respectif étant identiques nous pouvons en conclure que les fonctions cétonique et alcoolique se trouvent en $3'$ et pouvons

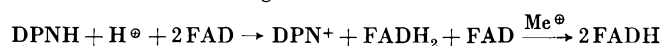
caractériser le métabolite Ia comme acide 5-éthyl-5-(3'-oxy- Δ' -cycloheptényl)-barbiturique et le métabolite Ib comme acide 5-éthyl-5-(3'-hydroxy- Δ' -cycloheptényl)-barbiturique.

L'identification du métabolite II fait l'objet de nos recherches actuelles.

Ce travail illustre les nouvelles possibilités d'investigations offertes par l'emploi simultané des radioisotopes et des différentes méthodes de chromatographie. *Autoréférent*

PETER HEMMERICH (Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel), *Flavin-Ag-Komplexe als Modelle der Metall-flavoenzyme*

Nachdem wir früher gezeigt haben, daß Riboflavin (RfH) und seine Analogen ausschließlich in der Semichinon-Radikalform RfH₂ Affinität zu Spurenmetallionen aufweisen, ergibt sich für die Funktion der Nicht-Häm-Metallionen Fe (II, III), Cu (I, II), Mo (V, VI) in der Atmungskette das folgende Bild: Das locker am Protein haftende Metallion fängt RfH₂ als stabiles Chelat ab, und es folgt:



wodurch das Flavin aus einem Hydridakzeptor in ein Radikal-Oxydans verwandelt wird. Für die Weitergabe der Elektronen an Cytochrom muß daher der ternäre Komplex Protein-Me[⊕]-FAD[⊕] bestimmend sein.

Ein proteinfreies (binäres), gegen Oxydation stabiles Modell dafür fanden wir in den Flavin-Ag-Komplexen. Potentiometrische und spektrophotometrische Analyse des Verhaltens von Riboflavin und Analogen gegen Ag zeigten:

1. Die tiefroten Ag-Flavinate sind 1:1-Komplexe anomal hoher Stabilität, deren Spektrum dem des KUHNSchen «Rhodoflavin»-Semichinons entspricht und nahe Verwandtschaft zu den Metall-Flavoenzym-Spektren aufweist.

2. Flavin tritt als zweizähliger Ligand mit Oxinstruktur in den Komplex ein, was in der Chinonform ausgeschlossen ist. Daher sind die Ag(I)-Flavinate mesomer als Ag(II)-Flavo-semichinonate («Ladungstransfer-Komplexe») zu formulieren.

3. Im Gegensatz zum freien Flavin zeigen die Ag-Komplexe Tendenz zur Ausbildung von Sandwich-Polymeren (RfAg)_x, es tritt also nicht wie bei normalen Chinhydrone Absättigung bei x = 2 auf.

Für die Biochemie der Flavokoenzyme ergeben sich daraus die folgenden Rückschlüsse:

1. Zur Reduktion des Flavins werden nicht unbedingt Hydrid- bzw. Elektro-Äquivalente benötigt: Es genügen Ladungstransfer-Effekte, um dem Flavin die Eigenschaften der Leukobzw. Radikalform zu geben.

2. Flavin-Metall- und Flavin-Substrat-Ladungstransfer sind voneinander abhängig und unterscheiden sich prinzipiell nur im Sinne von (d,π)- und (π,π)-Wechselwirkungen.

Als Funktion der Metallionen der Atmungskette ist daher – zusätzlich zur oben erwähnten Zerlegung des Flavin-Potentials – die Steuerung des π, π Ladungstransfers zwischen den Donator-Akzeptor-Systemen DPNH, FAD und Cytochrom in Rechnung zu stellen. *Autoreferat*

H. JACOT-GUILLARMOD et H. ISLIKER (Institut de Chimie Médicale de l'Université de Berne et Institut de Biochimie de l'Université de Lausanne), *Scission et réassociation des isoagglutinines: préparation d'anticorps «mixtes»*

Sachant que les isoagglutinines des groupes sanguins sont constituées en majorité par des macroglobulines 19 S, nous avons essayé de les scinder en subunités au moyen de cystéamine et de borohydrure de sodium, puis de laisser ces fractions se réaggréger par oxydation. Nous avons alors examiné dans quelle mesure le pouvoir agglutinant était affecté par ces opérations.

Nous avons tout d'abord traité des sérums humains A et B par de la cystéamine et du borohydrure. Avec le premier réducteur, l'activité est abaissée ou irréversiblement détruite: après dialyse contre du tampon véronal en présence d'oxygène, nous n'avons observé aucune réapparition du pouvoir agglutinant. En revanche, par traitement au NaBH₄ 0,01 M, l'inactivation des agglutinines est réversible si l'on dialyse, ce qui se traduit par un regain du pouvoir agglutinant (titre initial: 1/64, après action du NaBH₄: 1/16, après dialyse: 1/64).

Les mêmes expériences ont été faites sur des isoagglutinines purifiées par adsorption sur des stromas de globules rouges et éluées à 56 °C en solution de lactose et de galacturonate. Les résultats sont analogues.

En outre, nous avons traité par le borohydrure un mélange d'anticorps purifiés anti-A et anti-B. Lors de la réaggrégation des subunités de macroglobulines, il s'est formé une certaine proportion d'isoagglutinines portant sur la même molécule la spécificité anti-A et anti-B. Ces anticorps «mixtes» ont pu être mis en évidence par des techniques d'adsorption et d'éluition sur des globules rouges A₂, suivies d'agglutination d'hématies A et B. *Autoréférent*

F. JEUNET, E. LAUBER et H. AEBI (Institut de Chimie Médicale de l'Université de Berne), *Sort de l'acide N-benzoyl-p-amino-salicylique (B-PAS) dans l'organisme de la souris et du rat*

Dans le traitement de la tuberculose on utilise fréquemment le dérivé benzoylique de l'acide p-amino-salicylique. Pour obtenir des informations complémentaires quant à la distribution et au métabolisme de ce médicament, nous étudions le sort de l'acide N-benzoyl-p-amino-salicylique, soit du B-PAS, chez la souris et le rat après administration orale.

Dans ce but deux préparations portant l'étiquette radioactive soit au groupe carboxyle, soit au groupe benzoyle, ont été utilisées¹. Ce procédé permet de suivre après scission du B-PAS, le sort soit de la molécule d'acide p-amino-salicylique, soit celui de la molécule d'acide benzoïque. Les animaux sont sacrifiés à des temps variables après l'administration. Les différents secteurs de l'organisme sont traités séparément selon la méthode combustive de VAN SLYKE et leur activité totale est mesurée sous forme de Ba¹⁴CO₃. La chromatographie des urines et de la bile sur papier Whatmann, éprouvée dans deux systèmes, permet la séparation des différents composés radioactifs.

En ce qui concerne la répartition de l'activité chez la souris, c'est-à-dire du médicament marqué, nous présentons les valeurs relatives (par rapport à la dose administrée) évaluées dans le foie, les poumons, le sang et les urines. Cette activité est maximale dans le sang et les organes 30 minutes après l'administration du médicament et elle diminue brusquement dès la deuxième demi-heure, c'est-à-dire au moment où l'élimination devient plus importante que la résorption. L'élimination se fait presque uniquement par les urines (environ 50 % de la dose en 4 heures) et par la bile (environ 3 %). En outre les selles et le contenu intestinal sont très actifs. Cette activité représente la somme de la partie du médicament qui n'a pas été résorbée, et de certains métabolites qui s'éliminent par l'intestin. Chez le rat nous trouvons une distribution identique de l'activité avec un léger déplacement dans le temps, le maximum étant observé une heure après l'administration.

Nous recherchons aussi une accumulation éventuelle du B-PAS dans un organe particulier. Pour cela nous comparons les valeurs absolues de l'activité par unité de poids frais d'organe avec l'activité absolue par unité de poids frais de sang. De cette façon nous ne trouvons une accumulation nette de l'activité que dans les organes ayant une fonction métabolisante et excrétrice, soit les reins et le foie, ce qui explique les hautes activités trou-

¹ Nous remercions la maison Dr. A. Wander, Berne, d'avoir mis à notre disposition ces substances marquées.

vées dans les urines et dans la bile. En revanche le tissu pulmonaire présente une distribution du B-PAS égale à celle du sang. L'activité de la bile est élevée. Si on la compare avec celle du foie au même instant, on obtient un quotient qui croît avec le temps, ce qui indique une accumulation de l'activité dans la bile. Ceci se vérifie facilement chez le rat où l'on pratique une fistule cholédocienne.

L'air expiré se révèle très peu actif; il contient moins de 1 % de la dose administrée. La décarboxylation du médicament ou de ses métabolites est donc faible. Elle a lieu sur la molécule de l'acide *p*-amino-salicylique, car lors d'administration de B-PAS marqué au groupe benzoyle, aucune activité n'apparaît dans l'air expiré.

Les chromatogrammes et électrophorèses des urines recueillies par étapes lors d'une expérience durant cinq heures montrent la présence de sept composés radioactifs: il s'agit d'acétyl-PAS, de B-PAS inchangé, de PAS, d'acide hippurique et de trois substances non encore identifiées. Ces métabolites diminuent dans des rapports variables au cours du temps: le B-PAS, l'acétyl-PAS, l'acide hippurique et une substance inconnue (Y) persistent durant toute l'expérience, alors que le PAS et deux substances inconnues (X_1 et X_2) deviennent inapparentes dès la quatrième heure. Chez le rat on trouve les mêmes métabolites dans l'urine; l'évolution quantitative est cependant plus tardive. Le PAS par exemple ne disparaît qu'à la dixième heure.

Si après administration de B-PAS marqué au groupe carboxyle, on analyse chromatographiquement la bile du rat recueillie par fistule cholédocienne, on trouve la présence d'acétyl-PAS, de PAS, de B-PAS inchangé et de deux substances non encore identifiées qui ont le même R_f que celles trouvées dans l'urine (X_1 et X_2). On a pensé qu'il s'agissait de glucuro- et de sulfo-conjugués. Nous avons incubé de l'urine et de la bile contenant les métabolites du B-PAS avec de la β -glucuronidase et de la sulfatase, puis rechromatographié cette urine et cette bile. Les substances radioactives sont apparues avec les mêmes R_f , ce qui exclut la possibilité de cette hypothèse.

Il est bien entendu que ces données ne peuvent pas être extrapolées à l'homme sans réserves. Ces expériences tendent à démontrer l'avantage des traceurs radioactifs portant l'étiquette à différents endroits. Cette méthode permet de suivre séparément les métabolites formés à la suite de la scission de l'acide *N*-benzoyl-*p*-amino-salicylique. *Autoréférent*

P. SCHWED et K. BERNHARD (Institut de Chimie Physiologique de l'Université de Bâle), *Comportement des lipides hépatiques chez le rat après intoxication au tétrachlorure de carbone et au phosphore*

Nous avons étudié le comportement des lipides hépatiques dans les jours qui suivent une administration unique de tétrachlorure de carbone ou de phosphore jaune. Les rats ont été sacrifiés après 9, 24, 34, 48, 72, 96 et 120 heures. Le tétrachlorure de carbone a été donné par sonde intragastrique à la dose de 0,5 cm³ d'une solution de CCl₄/huile d'olive 1:1 par 100 g de poids, alors que le phosphore était injecté par voie sous-cutanée à raison de 0,5 cm³ d'une solution à 0,5 % dans l'huile d'olive (soit 2,5 mg par animal).

Si l'on considère les modifications quantitatives des lipides, on note que l'accumulation grasseuse est la plus importante après 48 heures et que tout rentre dans l'ordre après 96 heures environ, lors d'intoxication au tétrachlorure de carbone. Il est intéressant de noter que toute cette évolution dans le temps coïncide avec l'importance de l'activité régénératrice du foie lésé au CCl₄, qui est maximale entre la 36^e et la 72^e heure pour redevenir normale après 120 heures, à un moment où l'histologie ne montre plus aucune lésion du lobule hépatique¹. Avec le phosphore, le degré maximum d'infiltration grasseuse est atteint vers la 72^e heure, mais encore ce résultat est-il sujet à caution, car il y a de grandes différences individuelles dans la façon de réagir des rats.

L'examen qualitatif des lipides totaux au moyen de la chromatographie gazeuse montre qu'avec l'apparition de la dégénérescence grasseuse, il y a une chute du taux des acides stéarique et arachidonique et une augmentation des acides palmitoléique, oléique, linoléique et linoléique. Par isomérisation alcaline et mesure photométrique aux rayons ultra-violet, méthode qui permet de déterminer le taux des divers acides gras non saturés, on confirme les résultats obtenus avec la chromatographie gazeuse, dans ce sens que, simultanément à l'apparition de la stéatose, il y a élévation des diènes et chute des tétraènes.

En séparant les triglycérides et les phosphatides au moyen d'une colonne de polyéthylène, nous avons confirmé un fait déjà bien établi: à savoir que l'accumulation des lipides dans le foie est due à un dépôt de graisses neutres. Dès lors, comme il est connu que les acides stéarique et arachidonique sont essentiellement fixés à la fraction phosphatidique, on peut penser que la chute constatée de ces deux acides gras est due à la diminution relative des phosphatides provoquée par l'élévation des triglycérides qui, eux portent les acides gras qui augmentent au cours de l'intoxication.

D'autre part, nous avons pu déterminer que notre diète contient environ 4 % de graisses dont 30 % des acides gras consistent en acide linoléique que l'organisme ne peut pas synthétiser. Dans la graisse sous-cutanée de nos rats de contrôle, nous avons trouvé environ 25 % de diènes alors que le foie n'en contient que 8 %. Dès que la dégénérescence grasseuse apparaît, le taux hépatique des diènes s'élève jusqu'à 20 %. Cette observation prouve que les lipides qui s'accumulent dans le foie proviennent entre autre de la périphérie. HORNING, WILLIAMS, MALING et BRODIE² ont obtenu les mêmes résultats après avoir administré de l'éthanol à des rats nourris au préalable avec une diète riche en acide linoléique.

¹ C. LEEVY, R. M. HOLLISTER, R. SCHMID, R. A. MACDONALD et CH. S. DAVIDSON, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.* 102 (1959) 672.

² M. G. HORNING, E. A. WILLIAMS, H. M. MALING et B. B. BRODIE, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 3 (1960) 635. *Autoréférent*

J. RUTSCHMANN, F. KALBERER, W. KREIS et K. ZEHNDER (Laboratoire Biochimique, SANDOZ S.A., Bâle), *3-méthylthio-10- β -(1'-méthyl-2'-pipéridyl)-éthyl]-phénothiazine (thioridazine, Melleril®), étude du métabolisme chez le rat*

Pour les dérivés de la phénothiazine à chaîne latérale basique du type de la chlorpromazine, on a admis ou établi les réactions métaboliques suivantes:

1. déméthylation oxydative à l'atome d'azote tertiaire de la chaîne latérale, 2. oxydation de l'atome de soufre du noyau, en sulfoxyde et en sulfone, 3. hydroxylation de la phénothiazine en position para de l'atome d'azote et copulation consécutive des produits phénoliques formés, avec l'acide glucuronique.

La thioridazine contient, en plus des éléments structurels caractéristiques de tout le groupe et déterminants pour le métabolisme, un groupe S-CH₃ en position 3 du cycle de la phénothiazine: ce groupe peut être le point de départ d'autres réactions oxydatives et conduire ainsi à un nombre encore plus grand de métabolites.

En utilisant des produits marqués ou dans le noyau par du ³⁵S, ou dans le groupe N-méthyle par du ¹⁴C, le sort de la thioridazine dans l'organisme du rat a été recherché et il s'est avéré que toutes les réactions métaboliques mentionnées se déroulent chacune pour soi, mais aussi conjointement.

L'emploi des méthodes de dosage par dilution isotopique a permis la détermination quantitative dans l'urine et dans la bile d'un nombre important des métabolites possibles, à savoir les deux sulfoxydes - isomères de position, le disulfoxyde, la disulfone, ainsi que la nor-thioridazine, ensemble avec ses produits d'oxydation sur le soufre. Ces dérivés représentent dans la bile environ 20 % et dans l'urine environ 50 % des substances radioactives excrétées. Le reste et, par conséquent, la plus

grande partie de la substance administrée, se trouve surtout sous forme de glucuronides de dérivés hydroxylés sur la phénothiazine, provenant vraisemblablement de tous les métabolites simples mentionnés.

Les méthodes employées, chimiques, biochimiques et isotopiques ont été brièvement exposées. *Autoréfééré*

Tagung französischer Kristallographen in Bern

Die diesjährige Jahresversammlung der «*Association Française de Cristallographie*» fand ausnahmsweise nicht in Frankreich, sondern auf Einladung von Professor W. NOWACKI am 1./2. Juni in Bern (im Naturhistorischen Museum) statt. An der Tagung nahmen etwa achtzig französische, belgische und schweizerische Kristallographen teil. In 26 Vorträgen wurden aktuelle kristallographische Probleme besprochen. Die Mehrzahl der Referate gaben einen Überblick über die in den betreffenden Laboratorien ausgeführten Untersuchungen; einige waren Spezialfragen gewidmet. Die Themata waren: Kristallstrukturbestimmungen an anorganischen und organischen Verbindungen sowie an Mineralien, Kristallwachstum und -textur, Ordnungs- und Unordnungserscheinungen, Beziehungen zwischen Struktur und physikalisch-chemischen Eigenschaften. Ein Halbtage war der Anwendung der modernen Methoden der Kern- und Elektronenspinresonanz auf die Kristallographie gewidmet. – Eine Exkursion zur Besichtigung der Hochalpinen Forschungsstation Jungfrauoch beschloß die sehr anregende Tagung.

Generalversammlung der Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniker (VCT)

Die Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniker (VCT) hielt am 3. Juni auf der Halbinsel Au ZH ihre 14. ordentliche Generalversammlung ab. Zur Frage der Umbe-

nennung der kantonalen Techniken Winterthur und Burgdorf in Ingenieurschulen, welche besonders für die im Ausland tätigen Mitglieder von großer Bedeutung ist, da die Ausbildung an ausländischen Techniken im wesentlichen derjenigen unserer kantonalen Gewerbeschulen entspricht, wurde von der Versammlung folgender Resolution zugestimmt:

«Die Generalversammlung der VCT nimmt mit Befriedigung Kenntnis von der Absicht des Vereins der Ehemaligen des Technikums Winterthur und dem Kartell der AH-Verbände des Technikums Burgdorf, eine Umbenennung der kantonalen Techniken Winterthur und Burgdorf in Ingenieurschulen zu erreichen. Die VCT stellt sich mit Überzeugung hinter diese Bemühungen, und zwar aus der Erkenntnis heraus, daß das Ausbildungsniveau an den genannten Techniken demjenigen ausländischer Ingenieurschulen gleichwertig ist.»

Beim besonders aktuellen Traktandum «*Nachwuchsförderung und Berufsausbildung*» wurden die Begehren nach vermehrter Ausbildung von Technikumschemikern erörtert. Die VCT ist der Auffassung, daß vorerst neben der im Ausbau begriffenen Chemieabteilung des Technikums Winterthur diejenige des Technikums Burgdorf erweitert werden sollte. Dadurch könnte in relativ kurzer Zeit die Kapazität der beiden Ausbildungsstätten auf insgesamt 90 Diplomplätze pro Jahr erhöht werden. Der Neugründung von Chemieabteilungen an bestehenden oder projektierten Techniken kann die VCT nur unter der Voraussetzung zustimmen, daß diese den Ausbildungsstand der Chemieabteilungen der Techniken Burgdorf und Winterthur erreichen.

Vorgängig der Generalversammlung fand eine sehr interessante Besichtigung der Eidgenössische Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau in Wädenswil statt. Die Exkursionsteilnehmer waren von der vielschichtigen Forschungsarbeit, welche an diesem eidgenössischen Institut mit Erfolg geleistet wird, sehr beeindruckt. *R. Trefzer*

Economie Wirtschaft Economia

Finland

Die Nationalbank von Finnland hat die Schaffung einer «harten» Finnmark vorgeschlagen. Darnach soll die alte Finnmark im Januar 1963 gegen die neue Finnmark im Verhältnis von 100:1 umgetauscht werden.

Jugoslawien

Nach Position 30.03 des am 15. März 1961 in Kraft getretenen neuen jugoslawischen Zolltarifs ist die Einfuhr von Medikamenten zollfrei, sofern sie auf Grund ärztlicher Verordnung erfolgt. Für alle übrigen Einfuhren wird ein Wertzoll von 30% erhoben. Es besteht allerdings die Möglichkeit, daß in bestimmten Fällen der Zoll entweder ermäßigt oder von der Abgabe befreit wird.

Iberoamerika

Am 2. Juni 1961 ist die iberamerikanische Freihandelszone in Kraft getreten. Am 2. August 1961 werden die Mitgliedstaaten (Argentinien, Brasilien, Chile, Mexiko, Paraguay, Peru, Uruguay) vertragsgemäß eine Konferenz zur Vorbereitung der Einzel- und Kollektivverhandlungen zwischen den einzelnen Staaten einberufen.

Türkei

Die Türkei hat gemäß Verfügung Nr. 51 vom 18. Mai 1961 mit sofortiger Wirkung den Patentschutz für ausländische pharmazeutische Erzeugnisse aufgehoben und die bestehenden Patente außer Kraft gesetzt. Damit sollen die pharmazeutischen Produkte verbilligt werden.

Indien

Mit einem Kapital von 150 Millionen Rupien ist in New Dehli als Unternehmen der öffentlichen Hand die Indian Drugs & Pharmaceuticals Ltd. registriert worden. Diese soll vier Arzneimittelprojekte durchführen, welche mit sowjetischer Hilfe geplant sind. Vorgesehen sind folgende Werke: ein Werk zur Fabrikation von Antibiotika in Uttar-Pradesh, ein Werk zur Herstellung synthetischer Arzneimittel in Satnagar, Andhra-Pradesh, und ein Werk für aus pflanzlichen Grundstoffen herzustellende Arzneimittel in Kerala. Zur Produktion von Hormonmitteln sollen voraussichtlich in Bombay und Kalkutta Fabriken errichtet werden.

Taiwan

Seit dem 1. April 1961 ist die Registrierung von Importfirmen wieder möglich. Voraussetzung ist, daß eine Firma seit ihrer Gründung Außenhandelsgeschäft (Ein- und Ausfuhr) von insgesamt 50 000 US\$ und den Kauf kurzfristiger Regierungsbonds von 20 000 NT\$ nachweisen kann.

Venezuela

Gemäß den am 21. April 1961 veröffentlichten Verordnungen Nr. 167 und 168 hat Venezuela die Einfuhr von Insektiziden aller Art sowie von Desinfektionsmitteln auf der Grundlage von Fichtenöl und Kreosot mit sofortiger Wirkung der Einfuhrbewilligungspflicht unterstellt. Durch diese Maßnahmen soll die einheimische Industrie geschützt werden, deren Produktion zur Versorgung des Inlandmarktes ausreicht.

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat April 1961, verglichen mit April des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen :

Warenbezeichnung	Export				Import				
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	April 1961	Total Jan.-April 1961	April 1960	Total Jan.-April 1960	April 1961	Total Jan.-April 1961	April 1960	Total Jan.-April 1960
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	2742	9519	2450	10570	9954	38766	9131	34430
Organische chemische Erzeugnisse	29	39826	151508	36289	136483	27777	121292	25676	106195
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	28889	118011	27766	106922	5283	18585	4555	16050
Düngemittel	31	174	435	153	348	366	9123	461	10226
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinten	32	32536	147095	34301	137729	7026	26272	6365	21335
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	4423	18086	4274	16408	2181	8465	1889	6666
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	3026	13264	3079	13271	1990	7942	1712	5294
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	619	2537	561	2311	780	3882	929	2943
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 a	375	1443	75	256	202	663	147	400
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37 b	13	54	23	49	302	846	144	620
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	7805	40626	12991	45210	4463	18190	3959	13363
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktivismassen und Kautschukwaren	39	9458	36279	9085	35581	19837	72587	14652	59224
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel ...	div. c	2700	10806	2400	9507	8803	34912	8024	30810
Total		132586	549663	133447	514645	88964	361525	77644	307556

Die gesamtschweizerische Ausfuhr/Einfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen für den Monat April 1961, kumulativ für Januar bis April 1961, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild :

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	April 1961	Total Jan.-April 1961	April 1960	Total Jan.-April 1960	April 1961	Total Jan.-April 1961	April 1960	Total Jan.-April 1960
Maschinen und Apparate	159768	651410	143151	548228	113238	388961	77061	265545
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	35544	152491	34671	135695	35557	141452	27387	101525
Optische, medizinische Instrumente und Apparate	26251	104695	25511	96783	15005	55177	10349	38648
Diverse Fahrzeuge	7551	18909	4259	20176	92994	416301	80880	301838
Diverse Metalle	35875	145538	33886	131880	128867	533673	103859	374680
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	19787	75580	16163	59040	24483	104291	23955	65211
Uhren	96388	366209	95250	344096	3656	12284	2573	7813
Chemische Erzeugnisse	132586	549663	133447	514645	88964	361525	77644	307556
Textilien	79134	347589	82381	341275	89326	383504	76088	310244
Erzeugnisse übriger Industrien	79629	318389	75002	295914	317153	1291513	295299	1157666
Total	672513	2730473	643721	2487732	909243	3688681	775095	2930726

a Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10. - b Nur Position 3708.01. - c Die Rubrik «Diverse Kapitel» bezieht sich auf Waren der folgenden Kapitel und Positionen: 5 0508.10, 0514. - 7 0706. - 11 1108, 1109. - 12 1201.30, 1207, 1208. - 13 1301, 1302, 1303. - 15 1502.01, 1503.01, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. - 19 1901, 1902. - 21 2107.10. - 22 2208.20. - 23 2305.01. - 25 2501.40, 2502, 2503, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2519, 2529, 2530, 2531. - 27 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40, 2711, 2712, 2713, 2714.10. - 40 4006.10/20/30. - 48 4812.01. - 59 5910.01.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Grundlagen der anorganischen Chemie. Von H. KAUFMANN und L. JECKLIN. 136 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau 1960. Broschiert Fr. 6.40, Schul- und Studentenpreis Fr. 5.80. – An knappen, leichtfaßlichen und sauberen Darstellungen zur Einführung in die Grundlagen der Chemie ist ein Mangel. Das vorliegende Werkchen entspricht einem wirklichen Bedürfnis und wird hauptsächlich bei Studenten, welche Chemie im Nebenfach betreiben (Medizin, Biologie, Naturwissenschaften usw.) und bei Schülern der Techniken und Gymnasien auf größtes Interesse stoßen. Ausgehend von den modernen Vorstellungen über Atombau und Periodisches System, werden die chemischen Bindungsverhältnisse klar behandelt. Dann folgt ein sehr aufschlußreiches Kapitel über die Chemie der wässrigen Lösungen, welches zum Abschnitt Massenwirkungsgesetz und seine Anwendungen hinführt. Die Redoxreaktionen sind didaktisch sehr schön herausgearbeitet. Es fehlt auch nicht an nützlichen Übungsbeispielen. Im Kapitel Radioaktivität erfährt man alles Wissenswerte über Kernreaktionen, natürliche und künstliche Strahler, Tracer-Methoden und die Altersbestimmung mit Hilfe von Isotopen. Das Werkchen kann auch den Mittelschullehrern in Chemie und Naturwissenschaften vorbehaltlos empfohlen werden. Die vorliegenden *Grundlagen der anorganischen Chemie* von KAUFMANN und JECKLIN sind beispielhaft für eine gute und leichtverständliche Einführung in die nicht ganz einfachen Probleme der anorganischen Chemie. E. Rey

Gas Chromatography. Second International Symposium Held under the Auspices of the Analysis Instrumentation Division of the Instrument Society of America, June 1959. Von H. J. NOEBELS, R. F. WALL und N. BRENNER. X + 463 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 16.00. – Das Buch enthält die Vorträge, welche am zweiten internationalen Symposium über Gas-Chromatographie an der Michigan-State-Universität unter der Leitung der Instrument Society of America vom 10. bis 13. Juni 1959 gehalten wurden. Der Zweck dieser Veranstaltung bestand darin, möglichst viele Informationen über technische Fortschritte der gas-chromatographischen Analysierapparate auszutauschen und ihre Anwendung in der Industrie zu fördern. Neben 34 Artikeln aus dem ganzen Gebiet der Gas-Chromatographie enthält das Werk eine wertvolle Literaturübersicht mit 1533 Zitaten als Fortsetzung der 442 Zitate, welche im ersten Band dieser Serie enthalten waren (*Gas Chromatography. A Symposium Held under the Auspices of the Analysis Instrumentation Division of the Instrument Society of America*, August 1957. Von V. J. COATES, H. J. NOEBELS und I. S. FAGERSON. 323 Seiten. Academic Press, New York/London 1958. Gebunden \$ 12.00). Es sind sämtliche Publikationen bis Juni 1960 berücksichtigt. Auf einem Gebiet, das so lawinenartig anwächst wie die Gas-Chromatographie, kann eine sorgfältige Bibliographie sämtlicher erreichbarer Publikationen nicht hoch genug eingeschätzt werden; sie stellt heute die einzige zuverlässige Informationsmöglichkeit dar. H. Arm

Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie. 3., völlig neu gestaltete Auflage. 12. Band: Lösungsmittel bis Nitrochlorbenzole und -toluole. Herausgegeben von W. FÖRST. XII + 800 Seiten. Urban & Schwarzenberg, München/Berlin 1960. Gebunden DM 128.–. – Der vorliegende Band behandelt insgesamt 61 Stichworte. Die große Zahl erschwert die Erwähnung einzelner Darstellungen, von denen willkürlich einige herausgegriffen werden. Das Thema *Lösungsmittel (und Lösungen)* ist für jeden Chemiker von fundamentaler Bedeutung. Im allgemeinen Teil wird die Beziehung zwischen Löslichkeit und den zwischenmolekularen Kräften einerseits und der Molekülstruktur andererseits erörtert. Auch der Vorgang der Lösung, die Lösungseigenschaften sowie die Gesichtspunkte bei der Auswahl von Lösungsmitteln kommen zur Sprache. Der spezielle Teil befaßt sich mit den anorganischen, vor allem aber mit den organischen Lösungsmitteln. Das Kapitel *Mikrobiologie* gibt Auskunft über die Mikroorganismen, ihren Stoffwechsel und die Technologie der mikrobiologisch-chemischen Prozesse. Es wird auf den Aufschwung der angewandten Mikrobiologie hingewiesen, welche die industrielle Verwertung der mannigfaltigen Stoffwechselleistungen der Mikroorganismen zum Ziele hat. Der Abschnitt *Milch und Milchprodukte*, verfaßt von E. GRAF, Vevey (Nestlé-Produkte), geht auf folgende Fragen ein: Eigenschaften der Milch, Milchbakterien, Nährwert und Technologie der Milch, Trinkmilch und Herstellung von Milchprodukten. Ein anderer mit der Lebensmittelchemie in Zusammenhang stehender Titel betrifft die *Margarine*. – Nach der medizinischen Seite hin orientiert sind die Kapitel *Medizinische Bäder* und *Mineralwässer*. – Weitere Abschnitte des «Ullmanns» befassen sich mit den *Metallen* im weiteren Sinn (Metallischer Zustand, Oberflächenbehandlung und

Verarbeitung der Metalle, Metallhüttenwesen, Metallkunde). – Den in der Elektrotechnik unentbehrlichen *magnetischen Werkstoffen* ist ein Sonderkapitel reserviert, das den Chemiker und Physiker in gleichem Maße interessieren wird. – Von allgemeinem Interesse sind ferner die beiden Stichworte *Luftzerlegung* und *Makromolekeln*. Ein anderer Abschnitt vermittelt in Tabellenform wertvolle Übersichten über die spezifische Eignung verschiedener Farbstoffe zum Mikroskopieren. Den Elementen Magnesium, Mangan, Molybdän, Natrium, Nickel und Niob sind ausführliche Darstellungen gewidmet, ebenso zahlreichen Verbindungen aus der organischen Chemie. – Das aktuelle *Müll* befaßt sich mit den Methoden der Müllbeseitigung. – Die Herausgeber der Ullmann-Enzyklopädie dürfen auch auf die gute Aufnahme des neuen Bandes zählen. H. Ammann

Theory of Detonation. Von Ia. B. ZELDOVICH und A. S. KOMPANEETS. 284 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden \$ 10.00. – Das vorliegende Buch gibt eine systematische Darstellung der Theorie der Detonation. Von einem einfachen Beispiel ausgehend, werden durch Anwendung der Gesetze der Mechanik die Gleichungen der Stoßwellentheorie, als Grundlage der Gasdynamik, abgeleitet. Das zweite Kapitel behandelt die Detonationswellen sowie die Bewegung chemischer Reaktionen in der Detonationswelle. Die Bedingungen für die Ausbreitung chemischer Reaktionen werden untersucht. Auch Spezialfälle, wie die stationäre Verbrennung in einem Gasstrom und die Verbrennung mit induzierter Zündgeschwindigkeit, werden ausführlich besprochen. Im dritten Kapitel wird am Modell der Detonation im Rohr der Einfluß der mechanischen und thermischen Verluste auf die Ausbreitung der Detonation berechnet. Die Detonation im aufgerauhten Rohr, welche mit geringerer Geschwindigkeit als im glatten Rohr abläuft, dient als Modell zur Bestimmung der Grenzbedingungen, bei denen eine Detonation noch möglich ist. Auch der Übergang von normaler Verbrennung zur Detonation wird theoretisch besprochen und mit Versuchsdaten belegt. Weitere Kapitel behandeln die Detonation von festen Explosivstoffen und besonders die Bewegung der bei Detonationen entstehenden Reaktionsprodukte. K. Trautzel

Viscoelastic Properties of Polymers. Von J. D. FERRY. XX + 482 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1961. Gebunden \$ 15.00. – Die Erforschung und genaue Erfassung der elastischen und viskosen Eigenschaften verschiedener Arten von Materie ist ein verhältnismäßig junges Gebiet. Praktisch besonders wichtig sind diese Eigenschaften bei den makromolekularen Stoffen, indem hier nebeneinander Zusammenhaltsmechanismen mit manchmal weit auseinanderliegenden Relaxationszeiten und mit entsprechend interessanten und ungewöhnlichen mechanischen Eigenschaften auftreten. Tatsächlich ist der Verfasser des Buches von der Erforschung der makromolekularen Stoffe her an dieses Gebiet herangetreten, und er hat durch eigene Untersuchungen Wesentliches zu dem, was wir heute auf diesem Gebiete wissen, beigetragen. – Dargestellt wird, von den einfachsten Befunden ausgehend, sowohl die praktische als auch die formal-mathematische Beschreibung der viskos-elastischen Eigenschaften, die Darstellung mit Hilfe mechanischer Ersatzmodelle, die experimentelle Bestimmung der wesentlichen Parameter, und es werden die in praktischen Fällen tatsächlich gefundenen experimentellen Werte mitgeteilt und besprochen. Die Darstellung ist von zahlreichen Hinweisen auf die umfangreich gewordene Originalliteratur begleitet. – Daß gelegentlich Arbeiten, namentlich der europäischen Literatur, übersehen wurden, ist fast unvermeidlich. Erwähnt sei als Beispiel die Änderung des Kompressionsmoduls im Erweichungsgebiet amorpher Substanzen, für welche eine experimentelle amerikanische Arbeit aus dem Jahr 1960 angeführt, eine ebensolche ganz ausführliche Arbeit in der *Zeitschrift für Physikalische Chemie* aus dem Jahre 1953 offenbar übersehen wurde. Unvollständigkeiten solcher Art sind jedoch selten und wie gesagt bei der Fülle des derzeit vorliegenden Materials kaum zu vermeiden. Das Buch kann infolge der kompetenten und den derzeitigen Stand praktisch vollständig wiedergebenden Darstellung sowohl dem Theoretiker als auch dem Praktiker empfohlen werden. W. Kuhn

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Nouveau traité de chimie minérale. Publié sous la direction de P. PASCAL. Tome XIII en deux fascicules: Oxygène, Ozone, Oxydes, Eau Oxygène, la Combustion, Soufre, Sélénium, Tellure, Polonium. XL + 2148 pages. Cartonnés 330 NF.

- Chemistry*. Second Edition. Von M. J. SIENKO und R. A. PLANE. X + 623 Seiten. McGraw-Hill Publishing Company, New York/Toronto/London 1961. Gebunden 58s.
- Organische Chemie in Frage und Antwort*. Von W. RADMACHER. 214 Seiten. Verlag Girardet, Essen 1961. Auslieferung für die Schweiz: Verlag Hans Huber, Bern. Plastikband Fr. 15.-.
- Grundzüge des gewerblichen Rechtsschutzes und des Erfinderrechts*. Von W. BEIL. 50 Seiten. Verlag Hanser, München 1961. Broschiert DM 5.80.
- Die Elektronenspektren in der theoretischen Chemie*. Von C. SANDORFY. Übersetzt und bearbeitet von H. v. HIRSCHHAUSEN. X + 208 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1961. Gebunden DM 28.-.
- Handliche Sammlung mathematisch-statistischer Tafeln*. Von A. LINDER. 40 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1961. Broschiert Fr. 4.50.
- Surface Activity*. The Physical Chemistry, Technical Applications and Chemical Constitution of Synthetic Surface-Active Agents. Von J. L. MOILLET, B. COLLIE und W. BLACK. Second revised and enlarged edition. General and Industrial Chemistry Series. Herausgegeben von H. M. BUNBURY. XVI + 518 Seiten. Verlag E. & F. N. Spon Ltd., London 1961. Gebunden 75s.
- Nuclear Science Series*. Herausgegeben von der National Academy of Sciences. National Research Council, Washington 1960/1961.
- Nr. 3022: *The Radiochemistry of Vanadium*. Von J. L. BROWNLEE jr. VI + 76 Seiten. Broschiert \$ 0.75.
- Nr. 3029: *The Radiochemistry of Ruthenium*. Von E. L. WYATT und R. R. RICKARD. VIII + 78 Seiten. Broschiert \$ 1.00.
- Nr. 34: *Radioactive Contamination of Materials Used in Scientific Research*. Von J. R. DEVOE. VIII + 142 Seiten. Broschiert.
- Electronic Packaging with Resins*. A Practical Guide for Materials and Manufacturing Techniques. Von C. A. HARPER. XII + 339 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1961. Gebunden 85s 6d.
- Telomerization and New Synthetic Materials*. Von R. KH. FREIDLIN und SH. A. KARAPETYAN. Aus dem Russischen übersetzt von M. F. MULLINS. X + 102 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden 25s.
- Les Engrais en Europe*. Production, Consommation, Prix et Commerce. 10^e étude 1958-1961. 97 Seiten. Herausgegeben von der Organisation Européenne de Coopération Economique (O.E.C.F.), Paris 1961.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Oremasin-Binder PLT*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein neuer, konzentrierter Emulsionsbinder vom Typ Öl-in-Wasser für das Oremasin-Pigmentdruckverfahren, welcher – zusammen mit den Oremasin-T-Farbstoffen – trockenreinigungsechte und weitgehend detachierbare Drucke ergibt. Er eignet sich für den Film- und Rouleaux-Druck.

® Registrierte Marke.

® *Lanasyneinscharlach GRL**. Mit Lanasyneinscharlach GRL* ergänzt die SANDOZ AG, Basel, den Rotsektor ihres Lanasynein-Sortiments um ein lebhaftes gelbstichiges Scharlach. Der neue Farbstoff eignet sich zum Färben und Bedrucken von Wolle, Seide und synthetischen Polyamidfasern in allen Verarbeitungsstadien; seine hohe Löslichkeit erweist sich als besonderer Vorteil in mit kurzer Flotte arbeitenden Apparaten. Echtheitsmäßig vereinigt Lanasyneinscharlach GRL* die bekannten Vorzüge der Lanasyneinreihe in sich; in den NaBechtheiten steht es an der Spitze der Walkscharlachmarken. Hervorzuheben ist auch die gute Ätzbarkeit auf Wolle, Nylon und Seide.

® Der SANDOZ AG in zahlreichen Ländern geschützte Marke.

* In zahlreichen Industrieländern patentrechtlich geschützt.

® *Pintasolfarben*. Immer wieder wurde der Wunsch an uns getragen, Farbteige zu entwickeln, die nicht nur – wie unsere *Artifenfarben* (in der Bundesrepublik Deutschland aus markenrechtlichen Gründen unter der Bezeichnung *Ortalenfarben* im Handel) – zum Einfärben wässriger Anstrichmittel, sondern auch zum Abtönen von öligen und lösungsmittelhaltigen Anstrichmedien eingesetzt werden können. – Unsere Forschungs- und Applikationslaboratorien beschäftigen sich seit Jahren mit diesem Problem und sind heute in der glücklichen Lage, eine Lösung gefunden zu haben, die den Wünschen der Verbraucher entspricht. – Unter der Bezeichnung *Pintasol* können wir heute universell verwendbare Abtönpasten in einer Konsistenz anbieten, die sich von derjenigen der meisten Anstrichmittel selbst kaum unterscheidet. Die Farbteige sind sämig-pastös und lassen sich, bei guter Mischbarkeit, leicht in die Anstrichmittel einrühren. – Das *Pintasol*-Sortiment umfasst zurzeit folgende Produkte: *Pintasolgelb L1 Paste*, *Pintasoloxdygelb WL2 Paste*, *Pintasolrot L3 Paste*, *Pintasoloxdyrot WL4 Paste*, *Pintasolblau WL5 Paste*, *Pintasolgrün WL6 Paste*, *Pintasolumbra WL7 Paste*, *Pintasolschwarz WL8 Paste*. – Sämtliche *Pintasolfarben* zeichnen sich durch sehr gute Lichtechtheit aus und sind, mit Ausnahme von *Pintasolgelb L1 Paste* und *Pintasolrot L3 Paste*, auch wetterecht. – Im weiteren sind sie durch folgende Vorzüge gekennzeichnet: einfachste Anwendung; durch kurzes Umrühren in der Streichfarbe verteilbar; kein Aufrahmen und Aufreiben, somit stippenfreie Anstriche; keine Beeinflussung von Streichbarkeit, Trocknung, Glanz, Struktur und Haltbarkeit des Anstrichfilmes, wenn die Zusätze 10% nicht wesentlich übersteigen; unbeschränkt untereinander mischbar; gegen Wasser, Säure, Alkali,

Kalk und Zement beständig, sofern das Bindemittel des Anstrichmittels diesen Einflüssen standhält; beste Lagerfähigkeit, selbst in offenstehenden Gefäßen; unempfindlich gegen Frost und Temperaturen bis 50°C. – Die *Pintasolfarben* sind *nicht filmbildend* und können daher nicht selbst als Anstrichmittel verwendet werden. – Wir illustrieren dieses neue Farbstoffsortiment in unserer Musterkarte Nr. 1446, *Pintasol*, in Form von Aufstrichen in Polyvinylacetatdispersion, Kunstharzemaille-Seidenglanz und Chlorkautschuk in je drei Farbtiefen.

® *Pintasol* ist eine der SANDOZ AG in zahlreichen Ländern geschützte Marke.

Elektronenemissionsmikroskop zur Untersuchung von Metalloberflächen

Vor einigen Wochen wurde von der Firma Trüb, Täuber & Co. AG, Zürich, das erste *Metioskop* (Oberflächenemissionsmikroskop) an die Euratom in Ispra (Italien) abgeliefert.

Bei diesem neuartigen Gerät handelt es sich um ein Spezialelektronenmikroskop, welches die direkte Beobachtung von Metalloberflächen bis zu einer Temperatur von 1100°C gestattet und nach folgendem Prinzip arbeitet: Die Oberfläche bildet die Kathode eines elektrostatischen Linsensystems, allgemein Immersionsobjektiv genannt. Auf die Oberfläche des auf Hochspannung befindlichen Objektes trifft unter einem Winkel von 2 bis 20° ein Ionenstrahl auf. Dieser wird in einem Gasentladungsrohr erzeugt. Durch den Aufprall der Ionen wird der Oberfläche soviel Energie zugeführt, daß an den Auftreffstellen pro Ion einige Elektronen emittiert werden. Die Anzahl der austretenden Elektronen ist sowohl von der Ionenart als auch vom Material abhängig. Durch das elektrische Feld zwischen Kathode und Anode werden die so emittierten Elektronen abgesaugt und beschleunigt. Durch Anbringen einer Steuerelektrode, deren Potential nahezu dem Kathodenpotential entspricht, kann man erreichen, daß die von einem Objektpunkt ausgehenden Elektronen in einem Bildpunkt vereinigt werden, dessen Durchmesser hauptsächlich von der Energiebreite des Elektronenbündels und von der Feldstärke vor dem Objekt (Kathode) abhängt. Durch Einführen einer feinen Blende in der bildseitigen Brennebene des Immersionsobjektives werden die Abbildungseigenschaften verbessert. Mit einer ebenen Objektoberfläche sind 500 Å Auflösungsvermögen erreichbar. Da die Elektronenemission durch Ionenbeschuss nur in geringem Maße von der Objekttemperatur abhängig ist, kann dieses Abbildungsprinzip bei beliebigen Temperaturen von 20 bis 1100°C ohne Verluste des Auflösungsvermögens verwendet werden.

Die mit dem neuen Gerät lösbaren Materialfragen spielen – neben der allgemeinen Metallurgie – besonders in der Reaktortechnik eine bedeutende Rolle, wobei vor allem das Verhalten von Uranverbindungen, Titan, Chromstählen, Graphiten und Nickellegierungen bei hohen Temperaturen interessiert. Das über den gesamten Temperaturbereich gleichbleibende Auflösungsvermögen garantiert ein helles, plastisches und kontrastreiches Oberflächenbild im ganzen Vergrößerungsbereich sowie deutliche Substanz- und Phasendifferenzierung.

Probleme der modernen Kristallographie und Strukturlehre*

Von W. NOWACKI

Mineralogisches Institut der Universität, Bern

Im Jahre 1956 erschien eine neue Zeitschrift mit dem kurzen Titel *Kristallographie*¹. Die Domäne der Arbeiten, welche in ihr erscheinen sollen, wurde von der Redaktion wie folgt umrissen:

1. Theoretische Kristallographie: Mathematische Kristallographie, insbesondere Symmetriellehre; Beugungstheorie; theoretische Physik des festen Körpers; Theorie des Kristallwachstums; Berechnungsmethoden.
2. Kristallstrukturanalyse: mittels Röntgen-, Elektronen- und Neutronenstrahlen, u. a. m.
3. Chemische Kristallographie: der Mineralien, der anorganischen und organischen Verbindungen, der Metalle und Legierungen; Kristall-Stereochemie und Struktur, z. B. der Begriff der chemischen Verbindung in Kristallen; die Beschreibung von Kristallstrukturen; Fragen der Ordnung und Unordnung im Kristallgitter (Diffusion, Einwirkung von Bestrahlung).
4. Physikalische Kristallographie: mechanische, optische, elektrische, magnetische und andere Eigenschaften; Textur.
5. Physikalisch-chemische Kristallographie: Polymorphie, Isomorphie und Enantiomorphie der Kristalle, Phasenuntersuchungen, Kristall- und Mineralsynthese, flüssige Kristalle.
6. Kristallbildung; Keimbildung, Wachstum, Auflösung, Gleichgewicht, Morphologie und Struktur der Realkristalle, Goniometrie.
7. Angewandte Kristallographie; Methoden und Apparate zur Kristallzüchtung, Bearbeitung der Kristalle, Anwendung der Kristalle in der Technik.
8. Geschichte der Kristallographie und Unterrichtsfragen.

An Hand einiger Beispiele soll eine Vorstellung gewisser Gebiete der modernen Kristallographie und Strukturlehre gegeben werden (vgl. auch NOWACKI^{1a}).

* Vortrag, gehalten am 13. Mai 1960 in der Berner Chemischen Gesellschaft; Mitteilung Nr. 125 der Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Mineralogisches Institut, Universität Bern.

¹ *Kristallografiji 1* (1956) ff. (Moskau); amerikanische Übersetzung: *Soviet Physics, Crystallography 2* (1957) ff. (American Institute of Physics, New York).

^{1a} W. NOWACKI, *Moderne Allgemeine Mineralogie (Kristallographie)*, Vieweg, Braunschweig 1951.

I. Kristallmathematik (Symmetriellehre)

Es ist bekannt, daß die äußere Symmetrie der Kristalle und auch eines Teiles der Moleküle durch die 32 Kristallklassen und die innere, atomare Symmetrie durch die 230 Raumgruppen beschrieben werden. Unter einer Kristallklasse versteht man dabei die Gesamtheit derjenigen Symmetrieelemente, welche einen Kristall oder ein Molekül mit sich selbst zur Deckung bringen.

Neben diesen eigentlichen Symmetrieeoperationen können nun noch sogenannte *Antisymmetrieeoperationen* eingeführt werden, wobei *nach* der Ausführung einer Symmetrieeoperation ein «Farbwechsel» weiß → schwarz oder ein Vorzeichenwechsel plus (+) → minus oder die Umkehrung einer Vektorrichtung in die entgegengesetzte vorgenommen wird. In Abb. 1 sind die entstehenden elf ebenen *schwarz-weiß-Kristallklassen* dargestellt (statt $2mm$ ergeben sich $2'mm'$ und $2m'm'$; ' = Antisymmetrieelement). Im Raum entstehen aus den 32 «weißen» (oder «schwarzen») Kristallklassen zusätzlich 58 *sw-Kristallklassen*, die schon 1930 von HEESCH vollständig beschrieben worden waren.

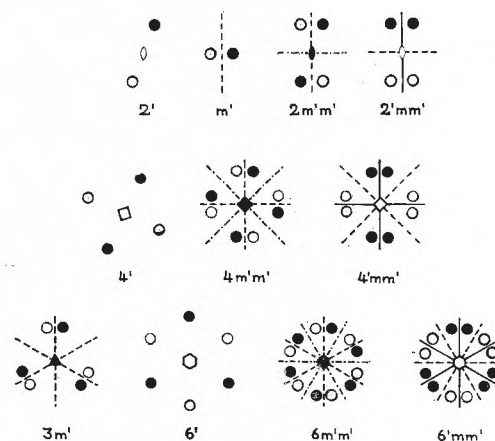


Abb. 1. Die elf ebenen sw-Klassen

Was die Symmetrie der Strukturen (Diskontinua) anbelangt, so gibt es für zweidimensionale Gebilde (z. B. Kristalloberflächen) 17 und für dreidimensionale 230 verschiedene Symmetriefälle. Durch Einführung der

Antisymmetrien entstehen in der Ebene zusätzlich 46 und im Raume 1191 neue *sw*-Gruppen; letztere werden auch als *Heesch-Schubnikow-Gruppen* bezeichnet, weil einerseits HEESCH der erste war, welcher schon 1930 die triklinen und monoklinen *sw*-Gruppen vollkommen richtig abgeleitet hat, und andererseits SCHUBNIKOW in seinem Buche *Symmetrie und Antisymmetrie endlicher Körper* (1951) die Anregung zur Ableitung aller *sw*-Gruppen im Raume induzierte, die 1953 durch ZAMORZAJEW und 1955 durch BELOW, NERONOWA und SMIRNOWA erfolgte.

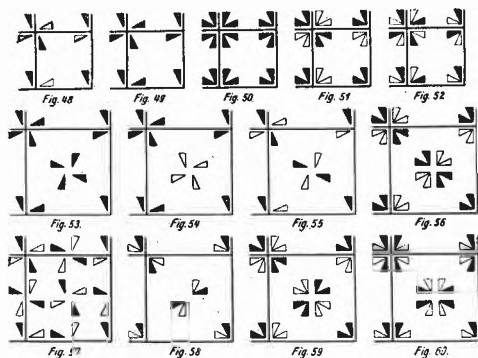


Abb. 2. Einige ebene (tetragonale) *sw*-Gruppen. Statt *s-w* kann auch oben-unten gesagt werden (zweiseitige Ebene)

In Abb. 2 sind einige ebene, tetragonale *sw*-Gruppen abgebildet. Ist die Bildebene selbst Antisymmetrieebene (m'), so fällt immer ein *s*- auf ein *w*-Teilchen, was man als «graues» Teilchen (*g*) bezeichnet. Diese Fälle sind aber trivial. In der Ebene gibt es somit total $17 s(w) + 17 g + 46 sw = 80$ und im Raume $230 s(w) + 230 g + 1191 sw = 1651$ Gruppen. – Die Theorie kann auch auf mehr als zwei Farben erweitert werden (weitere Literatur bei NOWACKI²).

Diese Lehren der Antisymmetrien haben bei der Strukturbestimmung von Antiferromagnetika eine erfolgreiche Anwendung gefunden.

II. Neutronenbeugung an Kristallen und Struktur der Antiferromagnetika

Der erste Versuch über Beugung von Neutronen wurde im Jahre 1936 von v. HALBAN und PREISWERK bzw. MITCHELL und POWERS an einem polykristallinen Eisenstück bzw. an MgO-Kristallen ausgeführt. Als Neutronenquelle diente Be, entsprechend der Gleichung ${}^9_4\text{Be} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{12}_6\text{C} + {}^1_0\text{n}$ (vgl. BACON³).

Heute werden die langsamen thermischen, aus einem Reaktor kommenden Neutronen verwendet. Diese weisen ein Kontinuum von Wellenlängen mit einem Maximum bei etwa 1 Å auf. Durch Reflexion an einer geeignet geschnittenen Kristallplatte wird der Strahl monochromatisiert, worauf er auf das Präparat (Pulver oder Einkristall) fällt und von diesem gestreut, abgebeugt wird.

Die Intensität der abgebeugten Strahlen werden in einem BF_3 -Zählrohr gemessen (${}^{10}_5\text{B} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^7_3\text{Li} + {}^4_2\text{He}$). Der nötige Flux ist etwa $10^{12} \text{ N/cm}^2\text{s}$.

Neutronen werden im wesentlichen nicht wie die Röntgenstrahlen von den Elektronen, sondern von den Atomkernen gebeugt. Das Streuvermögen der Elemente für Neutronen ist nun von demjenigen für Röntgenstrahlen total verschieden. Beispielsweise gilt für $\sin \theta/\lambda = 0,2$:

$$\begin{aligned} \text{Fe: } f_X &= 4,33 \cdot 10^{-12} & b_N &= 0,91 \cdot 10^{-12} \\ \text{Co: } f_X &= 4,54 \cdot 10^{-12} & b_N &= 0,37 \cdot 10^{-12} \end{aligned}$$

d. h. für Röntgenstrahlen ist kaum ein Unterschied vorhanden, für Neutronen ist das Verhältnis $9:4 \approx 2:1$. Ist also eine Legierung FeCo gegeben, so ist es röntgenographisch nicht möglich, zwischen einem ungeordneten und einem geordneten Gitter zu unterscheiden, wohl aber mittels Neutronen, weil hier beim geordneten Gitter die «Überstrukturlinien» 100, 111 und 210 deutlich auftreten und einen CsI-Typ anzeigen.

Die Lage eines Wasserstoffatoms mit seinem einzigen Elektron ist mit Röntgenstrahlen schwer zu bestimmen; mit Neutronen geht dies leicht, weil das Streuvermögen des ${}^2\text{H}$ -Atoms für Neutronen durchaus von derselben Größenordnung wie das der übrigen Atome ist. Diese Tatsache brachte z. B. Klarheit in die Frage der Struktur des Eisens: auf einer (O–O)-Bindung ergeben sich zwei Maxima $\frac{1}{2}\text{D}$ (es wurde D_2O statt H_2O verwendet), so daß die D-Atome entweder statistisch angeordnet sind (immer zwei einem O näher benachbart) oder oszillieren.

Neutronenbeugungsversuche sind daher für die Aufklärung der Kristallstrukturen organischer Verbindungen mit ihren zum Teil zahlreichen Wasserstoffatomen sehr nützlich. Zum Beispiel konnte beim Pentaerythrit C $(\text{CH}_2\text{OH})_4$ durch Vergleich mit C $(\text{CH}_2\text{OD})_4$ die Lage der D-Atome eindeutig fixiert werden (das Streuvermögen für H ist $b_{\text{H}} = -0,38 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$, für D $b_{\text{D}} = +0,65 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$; Isotope können also ganz verschieden stark, sogar mit entgegengesetztem Vorzeichen streuen; negative *b*-Werte finden sich bei ${}^1\text{H}$, Li, ${}^7\text{Li}$, Ti, V, Mn, ${}^{62}\text{Ni}$, ${}^{152}\text{Sm}$; sie deuten auf Resonanzniveaus hin).

Die Neutronen besitzen ein eigenes *magnetisches Moment*. Fallen sie auf einen Stoff, der selber Atome mit einem magnetischen Moment enthält, so kann neben der Kern- noch eine *magnetische Streuung* der Neutronen auftreten, welche u. U. Auskunft über die *Orientierung der atomaren magnetischen Momente im Gitter* erteilt. Man unterscheidet fünf Arten Magnetismus: Diamagnetismus, Paramagnetismus, Ferromagnetismus (alle Magnete gleich groß und parallel und gleichsinnig orientiert), Antiferromagnetismus (alle Magnete gleich groß und parallel orientiert, aber abwechselungsweise in zwei entgegengesetzten Richtungen $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\dots$) und Ferrimagnetismus (Magnete \dots ABAB \dots von verschiedener Größe, antiparallel orientiert).

Man erkennt sogleich, daß der Antiferromagnetismus mit den Antisymmetriegruppen in engster Beziehung steht, denn statt *s-w* kann man auch $\downarrow\text{-}\uparrow$ sagen.

² W. NOWACKI, *Fortschr. Mineralog.* 38 (1960) 96, 152.

³ C. E. BACON, *Neutron Diffraction*, Oxford 1955.

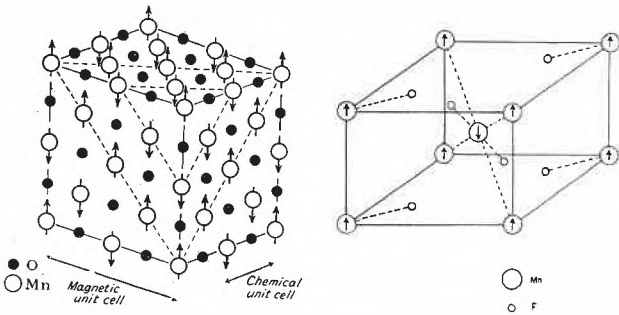


Abb. 3. Links: Magnetische Struktur von MnO (ursprüngliche Annahme). Man nimmt jetzt an, daß die Richtungen der magnetischen Momente in der (111)-Ebene gelegen sind (abwechslungsweise in entgegengesetzten Richtungen in benachbarten [111]-Ebenen) und nicht parallel den Würfelkanten, wie hier angegeben. – Rechts: Magnetische Struktur von MnF₂ (Rutil-Typ)

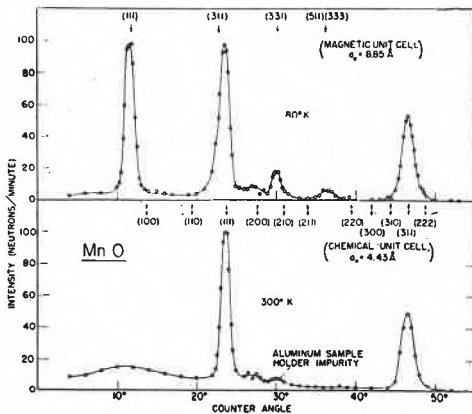


Abb. 4. Oben Aufnahme bei tiefer Temperatur mit Kernreflexen, unten bei höherer Temperatur

MnO hat NaCl-Struktur (Abb. 3, links). Die magnetische Struktur besitzt aber eine doppelt so große Zelle. Bei 116–120°K ist ein Néel-Punkt N_c vorhanden, d.h. unterhalb N_c sind die Spins der Mn²⁺-Ionen geordnet. Abb. 4 oben zeigt das Neutronendiffraktogramm bei 80°K (< N_c), unten bei 293°K (> N_c). In der oberen Figur sind neben den «Kern»-Reflexen auch noch die «magnetischen» vorhanden; eine Indizierung ist erst mit der doppelt so großen Zelle möglich. Es ist evident, daß solch eine Anordnung durch eine *sw*-Raumgruppe beschrieben werden kann.

MnF₂ (Rutil-Typ) weist die magnetische Struktur der Abb. 3, rechts, auf. Als magnetische Raumgruppe ergibt sich $P4'/mnm'$ (chemische = magnetische Zelle).

Chalkopyrit CuFeS₂ (DONNAY *et al.*⁴) weist eine Kristallstruktur ähnlich der Zinkblende auf (Verdoppelung der *c*-Achse, Zn₈S₈ → Cu₄Fe₄S₈). Die Auslöschung der rein magnetischen Reflexe bei Pulver- und Drehaufnahmen ergaben entweder die «weiße» Raumgruppe $I\bar{4}2d$ oder die «schwarz-weiße» $I\bar{4}'2'd$. Überlegungen, welche Lage ein magnetisches Moment zu den Symmetrieelementen überhaupt einnehmen kann, führen auf $I\bar{4}2d$, d.h. in diesem Falle ist die «chemische» mit der «magnetischen» Raumgruppe identisch.

Dies ist bei Cr₂O₃ (Korund-Typ, $R\bar{3}c$) nicht der Fall. Je zwei der vier Cr-Atome auf den dreizähligen Achsen, welche in der chemischen Raumgruppe durch ein Symmetriezentrum verbunden sind, tragen entgegengesetzte, sich kompensierende magnetische Momente. Daraus folgt die magnetische Raumgruppe $R\bar{3}'c'$.

III. Das Phasenproblem der Kristallstrukturlehre

Die einen Atomkern umgebenden Elektronen können auch kontinuierlich als Elektronenwolken wechselnder Elektronendichte $\rho(x, y, z)$ beschrieben werden (NOWACKI⁵). Da jeder Kristall aus Zellen aufgebaut ist, welche sich dreifach periodisch wiederholen, ist auch die Elektronendichte ρ eine dreifach periodische Funktion. Solch eine Funktion kann aber als Fourier-Reihe entwickelt werden, und zwar in der Form

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}| \cos [2\pi(hx + ky + lz) - \alpha_{hkl}]$$

[V = Volumen der Elementarzelle, Σ = Summe über alle auftretenden reflektierenden Netzebenen (hkl), $|F_{hkl}|$ = Größe der Streuamplitude, (hkl) = Frequenz = Indizes derjenigen Netzebenen, an denen die Röntgenstrahlen «gespiegelt» werden, α_{hkl} = Phase der Streuwelle].

Es ist dies analog zu den Verhältnissen in der Akustik, wo ein Ton als Summe rein harmonischer (d.h. \cos -) Wellen mit bestimmten Amplituden, Frequenzen und gegenseitigen Phasenverschiebungen (α) dargestellt werden kann. Experimentell bestimmbar sind bei einer Kristallstruktur $V, hkl, |F_{hkl}|$, denn es ist die Intensität $I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2$. Wären auch noch alle Phasenwinkel α_{hkl} bekannt, so könnte man mit dem gesamten experimentellen Material einfach eine Rechenmaschine «füttern», welche das Resultat nach kurzer Zeit lieferte. Dies ist nun glücklicherweise nicht der Fall, weil $I \sim |F|^2$ ist. Die Phasen sind also *im allgemeinen unbekannt*, und obige Fourier-Reihe kann nicht einfach automatisch berechnet werden. Besitzt der Kristall ein Symmetriezentrum als Nullpunkt, so vereinfacht sich das Problem zu

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \pm |F_{hkl}| \cos [2\pi(hx + hy + lz)],$$

d.h. das Phasenproblem besteht im Auffinden der Vorzeichen der Streuamplituden.

Man hat nun mehrere Verfahren entwickelt, um dem Phasenproblem auf den Leib zu rücken; einige davon haben einen durchaus *sophisticated character*. Diese werden nur kurz erwähnt. Wir beginnen mit der

a) Patterson-Synthese

Es ist stets möglich, folgende Reihe zu berechnen:

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw),$$

⁴ G. DONNAY, L. M. CORLISS, N. ELLIOTT und J. M. HASTINGS, *Physic. Rev.* 112 (1958) 1917.

⁵ W. NOWACKI, *Fouriersynthese von Kristallen*, Birkhäuser, Basel 1952; *Tschermaks mineralog.-petrogr. Mitt.* 4 (1954) 261 (SANDER-Festschrift).

weil hier nur experimentell direkt beobachtbare Größen eingehen ($|F|^2 \sim I$). Was liefert diese sogenannte *Patterson-Synthese*? Das Resultat ist, daß der Vektor vom Nullpunkt zu einem Maximum der Patterson-Synthese im allgemeinen einem zwischenatomaren Vektor in der Kristallstruktur gleich ist. Eine Patterson-Synthese gibt also über die Vektoren zwischen den Atomen einer Struktur Auskunft. Oder: Man «setzt» sich auf ein Atom und «photographiert» von da die gesamte Struktur (man stellt sich ein «Bild» her); dies macht man für alle Atome. Zum Schluß vereinigt man alle diese Bilder zu einem einzigen, indem man alle Nullpunkte (= «Photographierpunkte») zusammenfallen läßt. Das entstehende Gesamtbild ist die Patterson-Synthese oder der *Vektorraum* der gegebenen Struktur.

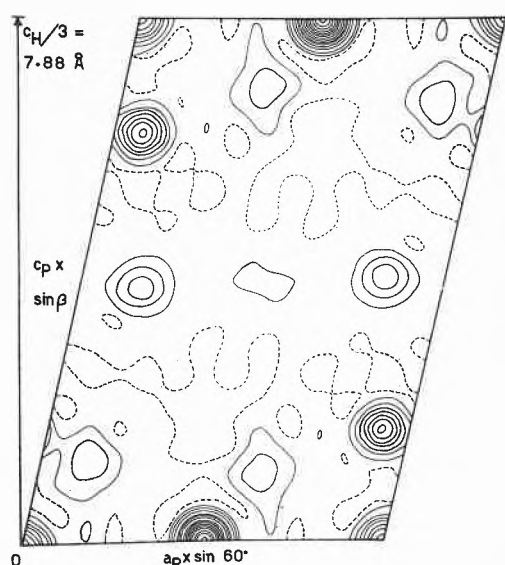


Abb. 5. Fourier-Projektion parallel a_P von Zinkhydroxychlorid II (1 a = 1Zn_I, 1b = 2Zn_{II}, 2 = 1Zn_{II}, 3 = 1Cl, 4 = 2O_I, 5 = 1O_I + 1O_{II}, 6 = 1O_{III})

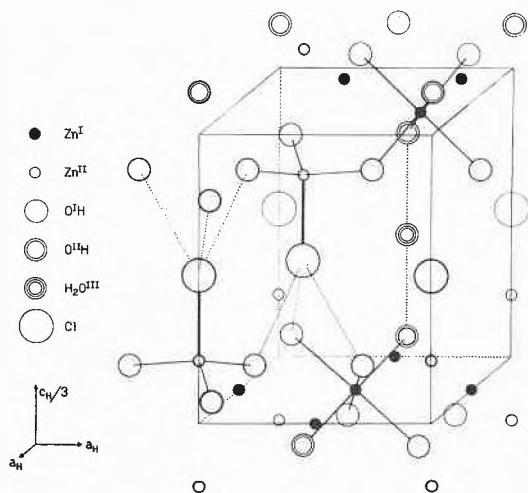


Abb. 6. Perspektivisches Bild von Zinkhydroxychlorid II

Sind in einer Verbindung «schwere» Atome, d. h. solche mit vielen Elektronen, vorhanden, so sind die durch sie erzeugten Maxima in der Patterson-Synthese besonders hoch und gestatten, die Lage dieser schweren Atome zu bestimmen. Ist die Lage der schweren Atome ermittelt, so sind die Phasen auf Grund dieser Atome allein berechenbar; dann kann mittels der beobachteten $|F|$ -Werte und dieser so berechneten Phasen eine Elektronendichtebestimmung (Fourier-Synthese) ausgeführt werden. Beispiel: $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 1H_2O$ (NOWACKI und SILVERMAN⁶). Abb. 5 zeigt die Fourier-Projektion parallel a_P auf eine Ebene normal dazu, und Abb. 6 gibt ein perspektivisches Bild der Struktur.

b) Superposition von Patterson-Synthesen

Es stellt sich die Frage, ob es nicht möglich ist, von der Patterson-Synthese direkt zur Kristallstruktur zu gelangen. Für punktförmige Atome ist der Weg grundsätzlich gangbar; für materielle, ausgedehnte Atome ergeben sich Schwierigkeiten. Durch Überlagerung verschiedener Patterson-Synthesen kann man der wirklichen Struktur ziemlich nahe kommen. Beispiel: Alkaloid *Erythralin* ($\cdot HBr$) = $C_{18}H_{19}O_3N \cdot HBr$ (NOWACKI und BONSMAN⁷). Die Molekülstruktur war mittels chemischer Methoden nicht eindeutig bestimmbar. Im Falle der organischen Verbindungen liefert eine vollständige Kristallstrukturbestimmung natürlich auch sofort die *Konstitution* und die *komplette Stereochemie* des Einzelmoleküls, durch dessen Zusammentreten im Gitter der Kristall entsteht. Die *röntgenographische Konstitutionsermittlung* ist daher eine sehr wichtige Untersuchungsmethode geworden. Im Falle des Alkaloids wurde eine dreidimensionale Überlagerungssynthese, über die Bromlagen superponiert, berechnet, welche beinahe die gesamte Konstitution eindeutig ergab (Abb. 7). Die Stellung der Methoxygruppe am C_3 und die Lage der (C_3-O_{21}) - und (C_5-N_9) -Bindungen als *cis*-Konfiguration konnten eindeutig ermittelt werden.

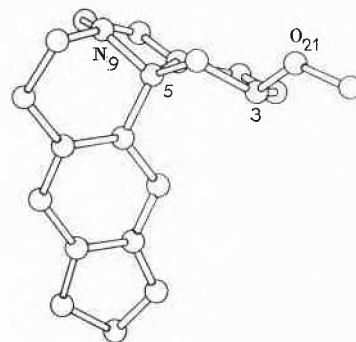


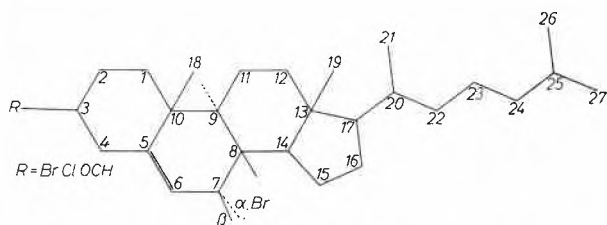
Abb. 7. Das Erythralinmolekül in Parallelprojektion

⁶ W. NOWACKI und J. N. SILVERMAN, *Z. Kristallogr.* 115 (1961) 21.

⁷ W. NOWACKI und G. F. BONSMAN, *Z. Kristallogr.* 110 (1958) 89.

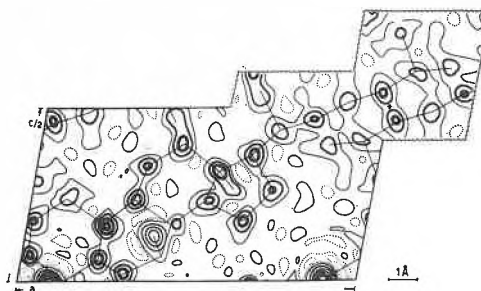
c) Methode des schweren Atomes und der Isomorphie

Dieses Verfahren sei am Beispiel eines Problems aus der Chemie der Sterine erläutert (BÜRKI und NOWACKI⁸; Abb. 8). Bei der Substitution von einem H durch ein Br am C₇-Atom des Bromcholesterylbromids (-chlorids und -methyläthers) ergeben sich zwei Epimere I und II, von denen das eine (I) stark links-, das andere (II) schwächer rechts-drehend ist. Welche Lage, α oder β , hat das Brom in der Verbindung I, d. h. ist es in *trans*- oder *cis*-Stellung bezüglich des H am C₈? Die Existenz der schweren Br-Atome bzw. der isomorphen Verbindungen Bromid-Chlorid ergaben die Möglichkeit einer Lösung. Die

Abb. 8. Formelbild von 7 α -Bromcholesteryl bromid (S_1)

Lage der Br-Atome ergab sich aus zwei Patterson-Projektionen (Abb. 9). Man kann nun so tun, wie wenn diese schweren Atome den ganzen übrigen Rest des Moleküls überstrahlten, und auf Grund dieser Atome allein die Phasen bzw. die Vorzeichen der Streuamplituden berechnen, um dann mittels der so berechneten Vorzeichen und der beobachteten Streuamplituden eine Elektronendichtebestimmung auszuführen. Diese Methode kann beim Vorliegen eines isomorphen Paares noch verbessert werden. Durch Bildung der Differenz der Streuamplituden der Br- bzw. Cl-Verbindung z. B. und durch Vergleich der sich ergebenden möglichen Vorzeichen mit

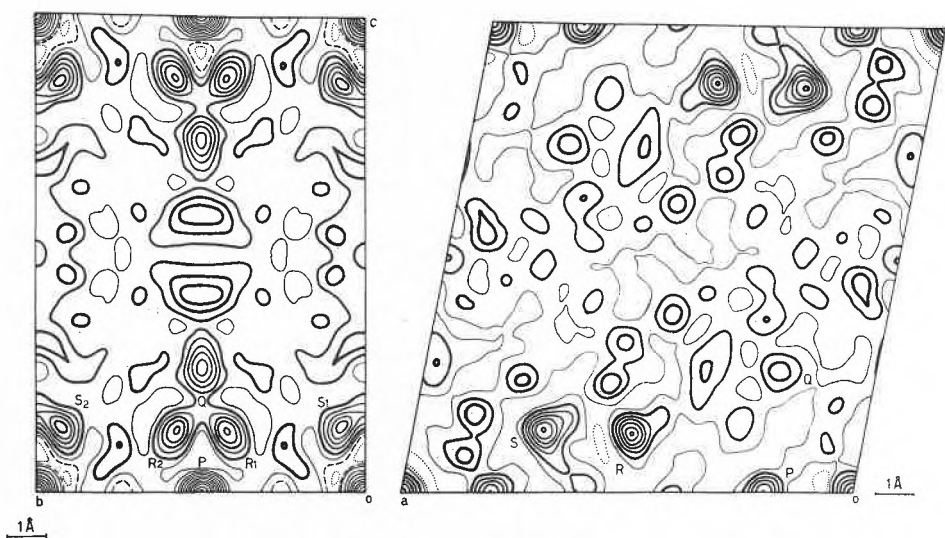
den auf Grund der Br- (Cl-) Lagen berechenbaren Streuamplituden können die Vorzeichen vieler $|F|$ -Werte von Br- und Cl-Verbindung gefunden werden. Abb. 10 zeigt die Fourier-Projektion, welche die Lösung gab: Das Brom am C₇ der Verbindung I ist in α -Stellung, d. h. in *trans*-Position zum H am C₈.

Abb. 10. Fourier-Projektion von S_1 parallel b

d) Methode der Ungleichungen und der Statistik

Falls die Atome einer Verbindung in ihrem Streuvermögen für Röntgenstrahlen nicht allzu verschieden sind, ist es unter Umständen möglich, lediglich bei Kenntnis der ungefähren Bruttoformel und der Dichte der Substanz, d. h. des ungefähren materiellen Inhaltes der Elementarzelle, deren Symmetrie und Abmessungen natürlich bestimmt sein müssen, die Kristall- und damit im Falle der organischen Verbindungen auch die Molekülkonstitution und -struktur *direkt* zu ermitteln. Die Methoden sind mathematischer Natur und eignen sich für eine anschauliche Darstellung nicht sehr gut – die Entwicklung ist hier wie erwähnt zum Teil etwas *sophisticated* geworden.

Im Falle der purinanalogen Verbindung *Xanthazol*, $C_4H_3N_3O_2 \cdot H_2O$ (NOWACKI und BÜRKI⁹) lieferte diese

Abb. 9. Patterson-Projektionen von S_1 parallel a (links) und b (rechts)

⁸ H. BÜRKI und W. NOWACKI, *Z. Kristallogr.* 108 (1956) 206.

⁹ W. NOWACKI und H. BÜRKI, *Z. Kristallogr.* 106 (1955) 339.

Methode in zwei Schritten die (hier schon bekannte) Konstitution (Abb. 11). Auch die Struktur der *Phthalsäure* (NOWACKI und JAGGI¹⁰) konnte mit Hilfe dieser statistischen Verfahren ermittelt werden.

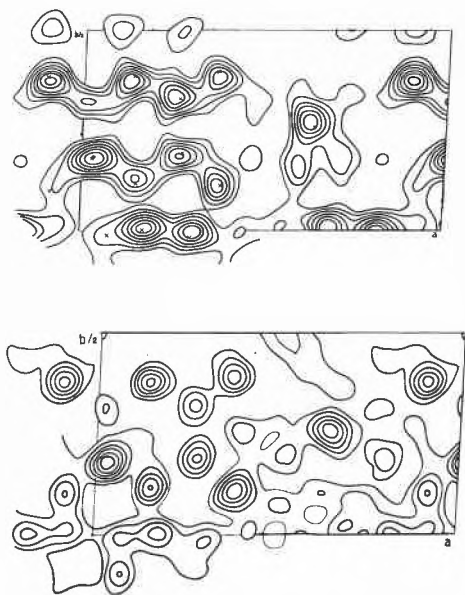


Abb. 11. Xanthazol · H₂O: Fourier-Schnitte durch $z=0$ parallel zur Schichtebene; unten: Verwendung der 200 stärksten Reflexe (18% aller geschätzten), oben: die 13 höchsten Maxima der unteren Figur wurden als «Atome» zum Berechnen von 490 Vorzeichen für den Schnitt oben verwendet; dieser ergibt die Struktur (Konstitution) eindeutig

Es ist zu betonen, wie *wenig* bei dieser Methode vorausgesetzt werden muß: Die Bruttoformel (nicht einmal mit vollkommener Exaktheit!), die Zahl der Formeleinheiten pro Zelle, d. h. der materielle Zellinhalt (der sich aus der Dichte ergibt), Symmetrie und Abmessungen der Elementarzelle genügen, um die Konstitution in *direkter* Weise, im übrigen ganz voraussetzungslos, auf röntgenographische Weise zu bestimmen.

IV. Kristallchemie einiger Silikate und Sulfide

Das Mineral *Beryll*, das in reiner, himmelblauer Ausbildung als Edelstein sehr geschätzt wird, weist die chemische Formel $\text{Be}_6\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{36}$ auf. Dies ist aber eine Idealformel, denn fast alle Analysen zeigen die Anwesenheit von Alkalien und von Wasser. Die der Idealformel entsprechende Kristallstruktur besitzt ein Gitter mit (Be-O-, Si-O)-Tetraedern und (Al-O)-Oktaedern, das parallel der Hauptachse leere Kanäle aufweist. Sind solche Kanäle vorhanden, so müßte es möglich sein, Gase (bestehend aus Molekülen von geeignetem Durchmesser) durch solche Kristalle hindurchdiffundieren zu lassen. Es zeigte sich aber, daß dies beim Beryll gerade nicht möglich ist, woraus man schließen kann, daß die Kanäle

vermutlich gar nicht leer sind. Solch ein Beryll, und zwar ein Sc-haltiger, der den Namen *Bazzit* trägt, wurde untersucht (BERGERHOFF und NOWACKI¹¹), und es wurde wirklich gefunden, daß die Elektronendichtekarte einer Projektion parallel zur Kanalachse in ihrem Zentrum ein starkes Maximum aufweist, das durch die Alkalien, das Wasser und außerdem vorhandene seltene Erden bedingt ist (Abb. 12). Oft enthält der Beryll auch He als Einschluß.

Die erwähnte Diffusion von Gasen durch Hohlräume eines Gitters ist aber bei einer Sorte von Silikaten, den *Zeolithen*, sehr wohl möglich. Diese Eigenschaft wird auch technisch zur Trennung von Gasgemischen verwendet; die Zeolithe wirken als *Molekularsiebe*, indem die große Moleküle durch eine gegebene Struktur nicht hindurchdiffundieren können, während es bei den kleinen noch möglich ist. Diese Zeolithe werden jetzt auch synthetisch hergestellt.

Beispiel: *Faujasit* (BERGERHOFF, BAUR und NOWACKI¹²), $\text{NaCa}_{0,5}(\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, kubisch, $a = 24,74 \text{ \AA}$, $Z = 192/7$ Formeleinheiten pro Zelle; in der Abb. 13 sind die Ecken der Kubooktaeder durch Si, Al-Atome besetzt, welche von (nicht abgebildeten) O-Atomen tetraedrisch umgeben sind. In der [110]-Richtung sind Kanäle von 6 bis 7 Å Durchmesser vorhanden.

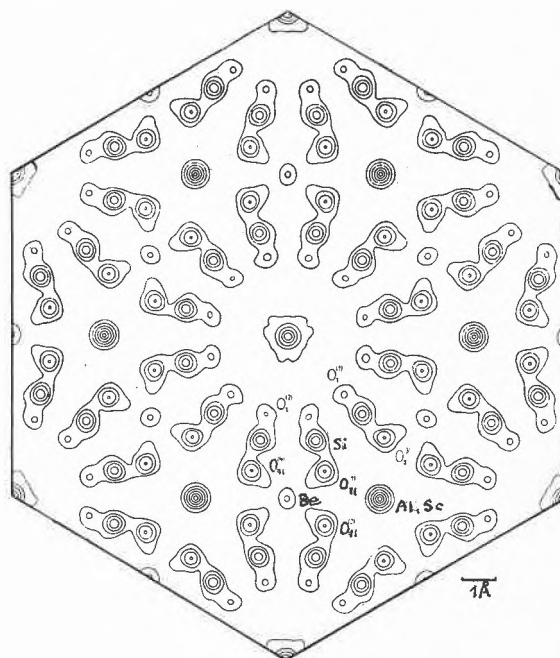


Abb. 12. Projektion der Elektronendichte des Sc-haltigen Beryll (*Bazzit*) parallel der c -Achse

Ein anderer Zeolith, dessen vor etwa 25 Jahren ermittelte Struktur verschiedene unwahrscheinliche Züge aufwies (Kanäle von nur $\Phi = 3 \text{ \AA}$), ist der *Chabasit*, eben-

¹⁰ W. NOWACKI und H. JAGGI, *Z. Kristallogr.* 109 (1957) 4.

¹¹ G. BERGERHOFF und W. NOWACKI, *Schweiz. mineralog.-petrogr. Mitt.* 35 (1955) 410.

¹² G. BERGERHOFF, W. H. BAUR und W. NOWACKI, *Neues Jb. Mineralog.* 1958, 193.

falls ein Na-K-Ca-Alumosilikat $(\text{Na}_2, \text{K}_2)_{0,4} \text{Ca}_{3,3} (\text{Si}_{16,6} \text{Al}_{7,4} \text{O}_{48}) \cdot 0,5 \text{Na}(\text{OH}) \cdot 23,35 \text{H}_2\text{O}$. Die mit Hilfe der Methode der Ungleichungen ermöglichte direkte drei-

wahre Struktur mit der großen Zelle ist offenbar sehr kompliziert, während die Pseudostruktur (mit der kleinen Zelle) sehr genau bestimmt werden konnte (Abb. 14).

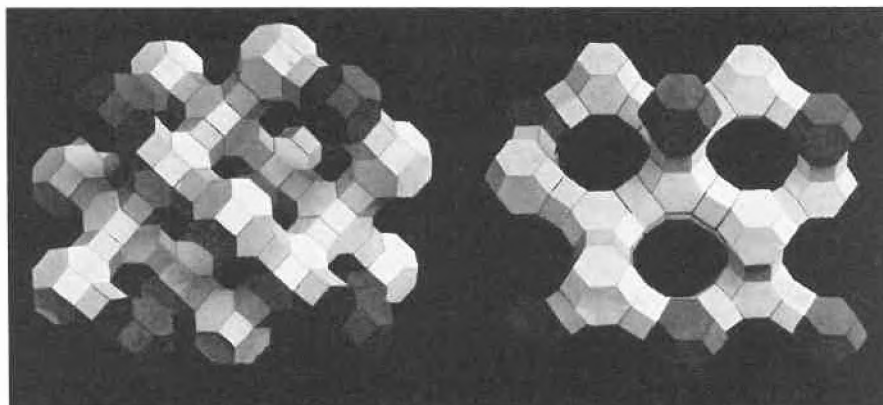


Abb. 13. Modell der Si(Al)-Lagen (= Ecken der Kubooktaeder) im Faujasit; links: parallel [100], rechts: parallel [110] die weiten Kanäle

dimensionale Fourier-Synthese (NOWACKI, KOYAMA und MLADECK¹³) ergab eine neue Struktur mit größeren Kanälen von $\Phi = 4 \text{ \AA}$ (Ar, $\text{CH}_4 = 3,84, 4,25$ schnelle Sorption; Propan 4,9, *n*-Butan langsame Sorption, *iso*-Butan 5,6 $\text{ \AA} =$ keine Sorption) und «Käfigen», begrenzt von zwei Sechsecken, 6 + 6 Quadraten und von sechs Achtecken; daneben sind noch hexagonale Prismen vorhanden (Ecken = Si, Al). Dieses große Polyeder grenzt mit sechs Achtecken an sechs umgebende gleiche Polyeder. Auf diese Weise ist ein Diffundieren in den verschiedensten Richtungen durch die Achtecke von etwa 4 \AA möglich.

Diejenige Mineralgruppe, welche kristall- und strukturechemisch noch am wenigsten erforscht wurde, ist aber zweifellos diejenige der *Sulfide*. Durch die Wiedererschließung der Minerallagerstätte im Lenggenbach (Binnenthal, Kanton Wallis) (NOWACKI¹⁴⁻¹⁹) sind wir auf das Problem der Struktur der Spießglanze, insbesondere der «Sulfosalze», gestoßen. Die Fundstelle befindet sich in weißem, zuckerkörnigem Dolomit; häufigste Begleiter der Sulfosalze sind Pyrit (FeS_2), Realgar (As_4S_4) und Zinkblende (ZnS). Mehrere der Lenggenbacher Sulfosalze sind vom Typus $x\text{PbS} \cdot y\text{As}_2\text{S}_3$, d. h. es sind reine Blei-Arsen-Spießglanze. Das häufigste ist der *Skleroklas* oder Sartorit $\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$ ($x = y = 1$). Er ist monoklin mit den Gitterkonstanten $a = 3 \cdot 19,62$, $b = 7,89$, $c = 11 \cdot 4,19 \text{ \AA}$, d. h. die

Jedes Pb-Atom ist von $8 + 1 = 9$ S-Atomen im Abstand 2,95 bis 3,42 \AA umgeben, jedes As-Atom von $3 + 2 = 5$ S im Abstand 2,14 bis 2,92 \AA . Die Struktur weist (Pb-S)-Schichten parallel (100), welche durch (As-S)-Regionen getrennt sind, auf [gute Spaltbarkeit // (100)]. Parallel der c-Achse sind $(\text{AsS}_2)_n$ -Ketten vorhanden.

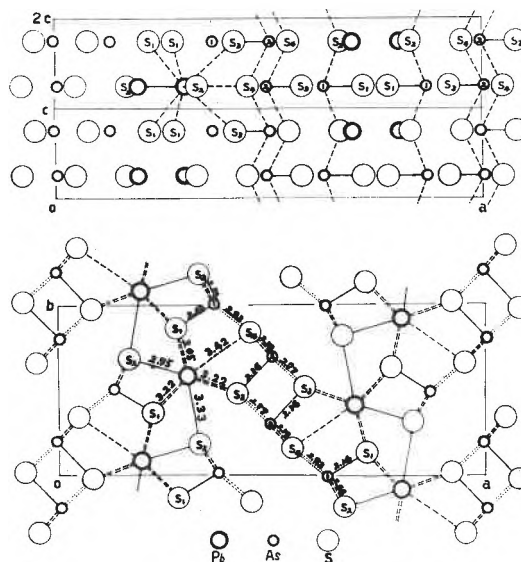


Abb. 14. Projektion der Pseudostruktur von Skleroklas auf die (010)-Ebene (oben) und die (001)-Ebene (unten)

Auch die Struktur von Galenobismutit¹⁹ wurde neu bestimmt, wobei sich die Bi- und Pb-Lagen aus der Koordination und den Abständen zu den S-Atomen ergaben.

¹³ W. NOWACKI, H. KOYAMA und M. MLADECK, *Experientia* 14 (1958) 396.

¹⁴ W. NOWACKI, *Mitt. Natf. Ges. Bern* 18 (1960) 35.

¹⁵ W. NOWACKI und V. KUNZ, *Chimia* 13 (1959) 294.

¹⁶ W. NOWACKI, H. BÜRKI, Y. IITAKA und V. KUNZ, *Schweiz. mineralog.-petrogr. Mitt.* 41 (1961) 103.

¹⁷ W. NOWACKI und V. KUNZ, *Neues Jb. Mineralog.* 1961, 94.

¹⁸ Y. IITAKA und W. NOWACKI, *Acta Crystallogr.* (im Druck; Verfeinerung der Pseudostruktur von Skleroklas).

¹⁹ Y. IITAKA und W. NOWACKI, *Acta Crystallogr.* (im Druck; Strukturbestimmung von Galenobismutit).

V. Kristallechemie organischer Verbindungen

a) Allgemeine Bauprinzipien der Kristallstrukturen organischer Verbindungen

Man kann sich fragen, ob alle 230 möglichen Raumgruppen in der Natur realisiert sind und in welcher Weise. Von etwa 4000 Verbindungen ist die Raumgruppe bestimmt worden. Eine Statistik wurde darüber ausgearbeitet (NOWACKI²⁰). Es ergab sich, daß die organischen Verbindungen niedrige Symmetrien (triklin, monoklin und orthorhombisch), die anorganischen aber hohe Symmetrien (orthorhombisch bis kubisch) «bevorzugen».

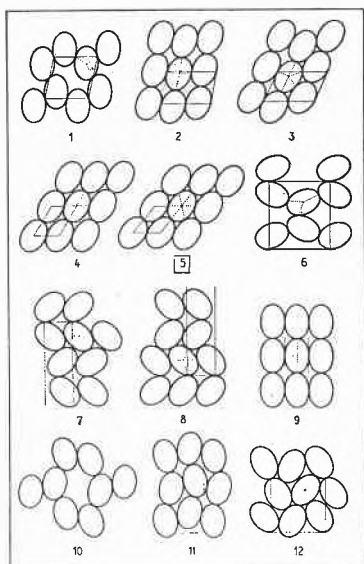


Abb. 15. Zwölf ebene Ellipsenpackungen; Nr. 1 ist beim Xanthazol·H₂O weitgehend realisiert

Die organischen Verbindungen insbesondere kristallisierten zu 41% in nur drei Symmetriegruppen ($C_2^2-P2_1$, $C_{2h}^5-P2_1/c$, $D_2^4-P2_12_12_1$), nämlich in solchen mit zweizähligen Schraubenachsen, Gleitspiegelebenen oder Symmetriezentren. Diese Symmetrieelemente erzeugen Zickzackketten von Molekülen, welche Dipolabsättigung und eine gute Raumerfüllung der in erster Näherung ellipsoidalen Moleküle gestatten. Die Zickzackkette ist das wesentliche Grundbaumotiv der Kristallstrukturen organischer Verbindungen. Die beobachtete, enorme Symmetriegruppenselektion kann daher mittels weniger Annahmen verständlich gemacht werden. Das Tendieren der anorganischen Verbindungen zu höheren Symmetrien rührt von der Existenz von mehr oder weniger deformierten Kugelpackungen, z. B. von O oder S, her. Bei den organischen Verbindungen haben wir eher Ellipsoidpackungen vor uns, über die man theoretisch fast nichts weiß. Abgeleitet wurden die zweidimensionalen Ellipsen-

packungen (NOWACKI²¹), als Vorstufe zum dreidimensionalen Problem (Abb. 15). Diese Ellipsenpackungen sind bei flachen Molekülen durchaus realisiert (Nr. 1 beispielsweise beim obenerwähnten Xanthazol·H₂O).

VI. Die allgemeine Bedeutung der Symmetriellehre für das naturwissenschaftliche Denken

Symmetrien spielen nicht nur in der Kristallographie, sondern in vielen Naturwissenschaften eine fundamentale Rolle (NOWACKI²²). Insbesondere in der Physik sind die Betrachtungen über Symmetrien sehr wichtig und aktuell geworden; soweit uns aber bekannt, wird in diesen Arbeiten wohl PLATO oder DEMOKRIT zitiert, hingegen trifft man das Wort Kristallographie sehr selten an.

Der physikalische Raum hat bestimmte Eigenschaften: Er ist homogen und isotrop. Man spricht auch von Translations- und von Rotationssymmetrie, d. h. das Ergebnis eines Versuches ist vom Ort, wo es ausgeführt wird, und von einer eventuellen Drehung der ganzen Versuchsanordnung unabhängig. Damit äquivalent sind die Sätze von der Erhaltung von Energie und Impuls und von Drehimpuls. Außerdem hatte man bis vor etwa vier bis fünf Jahren stets angenommen, daß der physikalische Raum auch eine Spiegelungssymmetrie aufweist, d. h. es gibt keinen in der Natur des Raumes liegenden Unterschied zwischen links (*L*) und rechts (*R*), oder: die Naturgesetze machen zwischen *L* und *R* keinen Unterschied, oder: wenn ein Vorgang in der Natur die Symmetrie einer *L*-Schraube aufweist, dann ist der analoge Vorgang mit einer *R*-Schraube gleich wahrscheinlich. Dies ist der Satz von der Erhaltung der Parität *P*.

Im Sommer 1956 wiesen zwei in den USA arbeitende chinesische Physiker, LEE und YANG, darauf hin, daß dieser Satz für sogenannte schwache Wechselwirkungen keineswegs bewiesen sei, und gaben Experimente an, wie er geprüft werden könnte. Die Physik der Elementarteilchen unterscheidet nämlich drei Arten von Wechselwirkungen: starke, mittlere oder elektromagnetische und schwache. Die Kräfte verhalten sich wie $1:10^{-2}:10^{-12}$; starke: z. B. *p-p*, *p-n*, *n-n* innerhalb des Kernes, mittlere: Kräfte zwischen geladenen Teilchen; schwache: z. B. Zerfall eines radioaktiven ⁶⁰Co-Atomkernes unter Aussendung von β -Strahlen (Elektronen). Hinzufügen kann man noch die Gravitationskräfte, welche aber wegen ihrer ganz anderen Größenordnung hier keine Rolle spielen. Es wurde nun folgendes Experiment ausgeführt: durch ein starkes Magnetfeld wurden bei sehr tiefer Temperatur (0,01 °K) die Spinmomente von ⁶⁰Co-Atomkernen ausgerichtet. Hierauf beobachtete man: erstens, daß viel mehr Elektronen in der dem Kernspin entgegengesetzten Richtung austreten, d. h. die Winkelverteilung

²⁰ W. NOWACKI, Part II, in J. D. H. DONNAY und W. NOWACKI, *Crystal Data* (Geological Society of America, Mem. 60, New York 1954); *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 1957.

²¹ W. NOWACKI, *Schweiz. mineralog.-petrogr. Mitt.* 28 (1948) 502 (NIGGLI-Festschrift).

²² W. NOWACKI, *Symmetrie und Form*, *Mitt. Naturf. Ges. Bern* 1940, 5-18.

der emittierten Elektronen ist ausgesprochen asymmetrisch, und zweitens, daß der Elektronenspin der ausgesandten Elektronen mit ihrer Fortpflanzungsrichtung eine *L*-Schraube bildet. Wird ⁵⁸Co verwendet, das Positronen (e⁺) aussendet, so sind die Verhältnisse spiegelbildlich, d.h. mehr Positronen *in* Richtung des Kernspins bzw. Auftreten einer *R*-Schraube. Das Positron (e⁺) ist das zum Elektron (e⁻) gehörige *Antiteilchen*. Zu jedem Elementarteilchen gibt es ein Antiteilchen (das Antineutron z. B. ist gleich dem Neutron, nur mit entgegengesetztem magnetischem Moment).

Es steht also außer Zweifel, daß beim radioaktiven ⁶⁰Co-Zerfall die negativen Elektronen eine *L*-Schraube bevorzugen, d. h. die *Parität* ist in diesem Falle *verletzt*.

Dieses Ergebnis war vor vier Jahren eine Sensation! Am 17. Januar 1957 soll PAULI an WEISSKOPF geschrieben haben: «Ich glaube nicht (nicht dick unterstrichen), daß Gott ein schwacher Linkshänder ist, und ich wette jede Summe, daß die Versuche Symmetrie ergeben werden.» Zwei Tage später wurden die Versuche abgeschlossen. Sie zeigten unwiderruflich, daß es bei schwachen Wechselwirkungen keine rechts-links-Symmetrie gibt (SALAM²³).

Bei den schwachen Wechselwirkungen wird aber nicht nur die Parität, sondern gleichzeitig auch die *Ladungssymmetrie C* (*C* = charge) verletzt, d.h. die Ersetzung eines Teilchens durch sein Antiteilchen ist – *ceteris paribus* – physikalisch unmöglich. Zum Beispiel kann in obigem Versuch das negative Elektron unter Beibehaltung der *L*-Schraubung nicht durch das positive Positron ersetzt werden (weil dann die *R*-Schraube entstünde).

Daneben gibt es noch die *Zeitsymmetrie T*. Das bedeutet, daß jeder physikalische Vorgang gewissermaßen auch rückwärts verlaufen kann. Soviel wir orientiert sind, ist die Frage nach der allgemeinen Gültigkeit der Zeitsymmetrie bei schwachen Wechselwirkungen noch

offen. Nimmt man an, daß sie Gültigkeit habe, wie dies z. B. beim β -Zerfall richtig zu sein scheint, so hätten wir die in Tabelle 1 gezeigte Übersicht.

Nun gilt für diese Vorgänge wahrscheinlich das sogenannte *P·C·T-Theorem*, d.h. die Invarianz des Produktes *P·C·T*; mit andern Worten: Bei Annahme der Gültigkeit der Zeitsymmetrie ist jede Verletzung der Spiegelsymmetrie (= Parität) mit einem Ersatz von Materie durch Antimaterie (= Verletzung der *C*-Symmetrie; oder umgekehrt) verknüpft; oder (LÜDERS²⁴): «Man könnte sagen, daß der physikalische Raum als solcher immer noch gegenüber Spiegelung symmetrisch ist, d.h. gegenüber der Ersetzung von *R*-Schrauben durch *L*-Schrauben-Regeln, und daß die Bevorzugung eines bestimmten Schraubensinnes nur durch das Vorhandensein von Materie oder Antimaterie in der betreffenden Raumgegend gegeben ist.»

Eines ist sicher: Die moderne theoretische Physik sucht nach Grundgleichungen oder nach *einer* Grundgleichung (?) mit möglichst vielen und umfassenden Symmetrieforderungen. Die ganze Theorie erhält dadurch einen «eigentümlichen Charakter von Geschlossenheit», wie er in der Kristallographie seit jeher zutage trat.

Jede Wissenschaft von der Materie sollte daraufhin geprüft werden, in welcher Weise sie mit der Wissenschaft des Psychischen in einem eventuellen Zusammenhang steht, denn es wird niemand leugnen wollen, daß die Realität nicht nur aus dem Materiellen besteht. Im Grunde genommen bereitet uns die Materie ja auch gar keine Schwierigkeiten; ob dies für die Psyche ebenso zutrifft, steht auf einem anderen Blatt geschrieben.

Es ist ein altes Problem, das Physische und das Psychische zu vereinen; die Alchemie war solch ein Versuch, der aber scheiterte. Dem Modernen stehen neue Erkenntnisse über die Struktur einerseits der Materie, andererseits

Tabelle 1: Vergleich von starken, elektromagnetischen und schwachen Wechselwirkungen (nach SALAM²³)

	stark 1 <i>p, n, $\Lambda^0, \Sigma, \Xi, \pi, K$</i>	elektromagnetisch 10 ⁻² <i>p⁺, $\pi^{\pm}, \Sigma^{\pm}, K^{\pm}, \Xi^{\pm}, e^{\pm}, \mu^{\pm}, \gamma$</i>	schwach 10 ⁻¹² <i>n, $\pi, \mu, \Lambda^0, \Sigma, \Xi, K$ Zerfall</i>	Gravitation 10 ⁻³⁸
1. Erhaltung der Ladung	*	*	*	
2. Erhaltung der schweren Teilchen . .	*	*	*	
Erhaltung der leichten Teilchen . . .	—	*	*	
Raum-Zeit				
3. Translationssymmetrie	*	*	*	
4. Rotationssymmetrie	*	*	*	
5. Raum-Spiegelsymmetrie <i>P</i>	*	*	×	*
6. Zeit-Spiegelsymmetrie <i>T</i>	*	*	?	*
			(* β -Zerfall)	
7. Drehsymmetrie des Spinraums	*	×	×	
8. Teilchen-Antiteilchen-Symmetrie <i>C</i> . .	*	*	×	*
<i>P · C · T</i> -Invarianz				

²³ A.SALAM, *Endeavour* 17 (1958) 97.

²⁴ G.LÜDERS, *Naturwiss.* 44 (1957) 273.

der Psyche offen, und eine einheitliche Beschreibung kann versucht werden. Es besteht nämlich eine sehr enge Analogie zwischen den *Symmetrieelementen* auf der einen und den *Archetypen* der Psychologie auf der anderen Seite (NOWACKI²⁵). Beides sind «Anordner»: die Symmetrieelemente ordnen Materie zu gesetzmäßigen Gestalten (zu Kristallen, Molekülen, Atomen, Kernen, ...), die Archetypen ordnen psychische, eventuell psychoide Gegebenheiten sinnvoll an. Beide bilden in einem allgemeinen Sinn eine *Gruppe*. An sich sind sowohl die Sym-

²⁵ W. NOWACKI, Die Idee einer Struktur der Wirklichkeit, *Mitt. Naturf. Ges. Bern* 14 (1957) 141–57 (Ehrenband BLUNTSCHLI).

metrieelemente wie die Archetypen als etwas Geistiges unanschaulich; sie werden erst manifest, wenn sie sich mit einem bestimmten Inhalt füllen. Dies kann auf die mannigfaltigste Weise geschehen, wodurch die Vielfalt der Erscheinungsformen der Realität erzeugt wird.

Es war der ersten Hälfte unseres Jahrhunderts vorbehalten, auf völlig verschiedenen Wegen zu der Erkenntnis der Struktur des Materiellen und des Psychischen zu gelangen; es wird wahrscheinlich eine wesentliche Aufgabe der Zukunft sein, diese Entwicklung fortzusetzen und – vor allem – zu versuchen, eine Brücke zwischen den beiden Welten zu schlagen. Ob dies möglich sein wird, wissen wir nicht.

Die Anwendung der Feinbereichs-Elektronenbeugung bei der Strukturermittlung feinkristalliner Stoffe*

Von H. R. OSWALD

Laboratorium für Elektronenmikroskopie und Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

Bei der Untersuchung eines kristallinen Stoffes ist eine besonders wichtige Aufgabe die Ermittlung der Symmetrie und Größe der Elementarzelle und der vollständigen Kristallstruktur. Liegen Einkristalle von etwa 0,1 mm Größe oder mehr vor, so können davon Einkristallröntgenaufnahmen hergestellt werden. Dabei wird der Kristall um genau definierte Achsen gedreht oder geschwenkt, und die Interferenzen der einzelnen Gitterebenen können auf dem Film unschwer auseinandergehalten und zugeordnet werden. Aus der Anordnung der Röntgenreflexe ergibt sich die Symmetrie und Größe der Elementarzelle, und aus den Reflexintensitäten kann nach den Methoden der Röntgenstrukturanalyse (z. B. Fourier-Synthese) die vollständige Kristallstruktur ermittelt werden.

Weit schwieriger ist es, wenn ein Stoff nur in sehr feinteiliger Form vorliegt, wie es beispielsweise bei Hydroxiden und Hydroxidsalzen häufig der Fall ist. Die bekannte Pulvermethode nach DEBYE-SCHERRER beruht auf dem Prinzip, daß statt des Einkristalls eine große Anzahl wahllos angeordneter kleiner Kriställchen durchstrahlt wird, wobei sämtliche interferenzfähigen Lagen vertreten sind. An Stelle punktförmiger Einkristallreflexe erhalten wir hier Röntgenlinien, aus deren Anordnung die Symmetrie und Größe der Elementarzelle abgeleitet werden kann.

Das *Braggsche Gesetz* erlaubt die Berechnung der Gitterebenenabstände d aus den Glanzwinkeln θ , die aus dem Abstand der einzelnen Röntgenlinien erhalten werden:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta.$$

n ist die «Ordnung» der Beugung (eine einfache ganze Zahl), λ die Wellenlänge der verwendeten Strahlung.

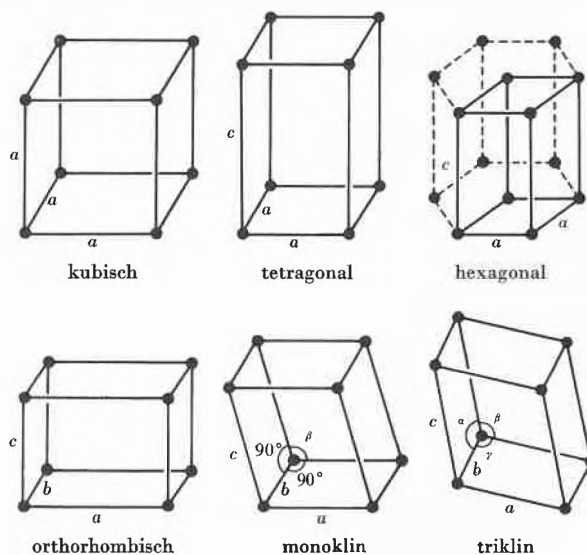


Fig. 1. Die verschiedenen Kristallsysteme (das rhomboedrische System wurde weggelassen, da es auch mit einem hexagonalen Achsenkreuz beschrieben werden kann)

Die «quadratischen Formen» verknüpfen für die einzelnen Kristallsysteme (Fig. 1) die Glanzwinkel θ aller möglichen Reflexe mit den gesuchten Gitterkonstanten. h, k, l sind die Millerschen Indizes, welche die Lagen der verschiedenen Gitterebenen im Kristall bezeichnen.

Kubisches System: Drei rechtwinklig aufeinanderstehende Achsen, gesucht Würfelkante a :

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right].$$

* Nach einem Vortrag, gehalten an der 6. Schweizerischen Elektronenmikroskopischen Tagung am 15. Mai 1961 im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bern.

Tetragonales System: Drei rechtwinklig aufeinanderstehende Achsen, gesucht Achsenabschnitte a und c :

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right].$$

Hexagonales System: Zwei einander im Winkel von 120° schneidende Achsen, die dritte Achse steht rechtwinklig auf der Ebene der beiden anderen:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{4(h^2 + k^2 + hk)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right].$$

Orthorhombisches System: Drei rechtwinklig aufeinanderstehende Achsen, gesucht Achsenabschnitte a, b, c :

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right].$$

Monoklines System: Zwei einander im Winkel β schneidende Achsen, die dritte Achse steht rechtwinklig auf der Ebene der beiden anderen, gesucht Achsenabschnitte a, b, c , Winkel β :

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \right].$$

Triklines System: Drei schiefwinklig zueinander stehende Achsen, gesucht Achsenabschnitte a, b, c und Achsenwinkel α, β, γ :

$$\sin^2 \theta = K_1 \cdot h^2 + K_2 \cdot k^2 + K_3 \cdot l^2 + K_4 \cdot 2hk + K_5 \cdot 2hl + K_6 \cdot 2kl$$

(vereinfachte Schreibweise, K_1 bis K_6 sind sechs Unbekannte, aus denen die Achsenabschnitte und Winkel berechnet werden können).

Die Ermittlung des richtigen Kristallsystems und die Zuordnung der Millerschen Indizes zu den Reflexen nennt man *Indizierung* eines Röntgenfilms.

Das Indizierproblem entspricht einem Gleichungssystem mit einer bis sechs Unbekannten (je nach Kristallsystem), wobei man auf jeden Fall mehr Gleichungen (Reflexe) zur Verfügung hat, als zur Lösung nötig sind. Die Schwierigkeit besteht darin, daß man nicht weiß, wie die Gleichungen heißen, sondern sich diese selber aufstellen muß. Hat man die Unbekannten jedoch festgelegt, so müssen sämtliche Reflexe des Diagramms damit indizierbar sein. Für das kubische System (eine Unbekannte) ist das Indizieren sehr einfach, und auch für die Fälle mit zwei Unbekannten (tetragonales und hexagonales System) treten kaum Schwierigkeiten auf, da die Filme meist relativ wenig Linien zeigen und auch graphische Indiziermethoden existieren (Kurven von HULL-DAVEY¹, siehe auch DAVEY²). Bei niedriger symmetrischen Kristallsystemen häufen sich jedoch die Schwierigkeiten: Die Filme sind meist linienreich, was zu Koinzidenzen von Reflexen führen kann. Systematische Auslöschungen verwirren das Bild, und schließlich kommt dazu, daß die Reflexe nur mit beschränkter Ge-

nauigkeit vermessbar sind. Man verwendet in diesem Fall hochauflösende, fokussierende Röntgenkameras (z. B. Guinier-Kamera nach DE WOLFF³). Es gibt auch allgemeine, rein rechnerische Verfahren zur Indizierung von Pulverdiagrammen niedrigsymmetrisch kristallisierender Substanzen (z. B. nach ITO⁴) oder nach DE WOLFF⁵), doch haftet solchen Ergebnissen immer ein Rest von Unsicherheit an. In solchen Fällen kann die Methode der *Feinbereichs-Elektronenbeugung* (RIECKE und RUSKA⁶) weiterhelfen:

Statt Röntgenstrahlen kann auch der viel kurzwelligere Elektronenstrahl Interferenzen liefern (Prinzip des Elektronendiffraktographen). Haben wir auf einer Trägerfolie eine große Anzahl feiner Kriställchen und durchstrahlen sie mit Elektronen einer bestimmten Geschwindigkeit, so ergeben sich konzentrische Ringe, die genau dem Debye-Scherrer-Röntgendiagramm entsprechen (sogenannte «allgemeine Beugung», Fig. 2). Mit Hilfe moderner Elektronenmikroskope können nun aber bei hoher Vergrößerung ausgewählte Kriställchen einzeln durchstrahlt und zu Beugungsaufnahmen verwendet werden. Dabei erhält man gewissermaßen eine «Ein-

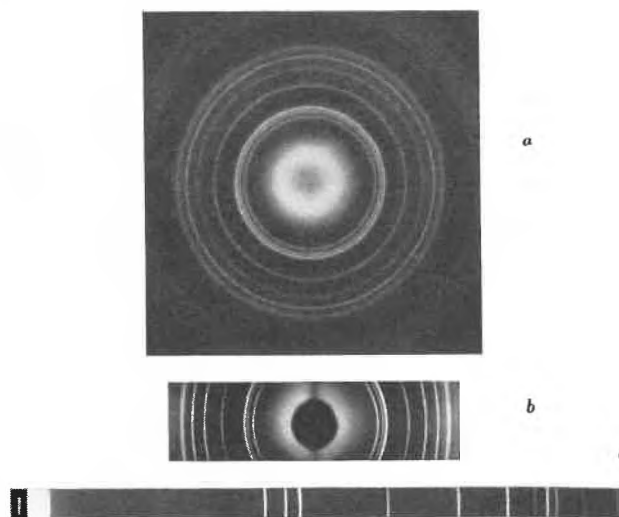


Fig. 2. Zinkoxid (ZnO). Vergleich «allgemeine Elektronenbeugung» – Röntgen-Pulveraufnahmen

- a) «allgemeine Elektronenbeugung» von Zinkoxid-Rauch
 b) Debye-Scherrer-Röntgenaufnahme von ZnO, 57,3 mm Kamera-durchmesser
 c) Pulveraufnahme von Zinkoxid mit der Guinier-Kamera nach DE WOLFF

kristallaufnahme im kleinen», die direkte Angaben über die Kristallsymmetrie liefert und es gestattet, eine oder mehrere Achsenlängen zu berechnen. Fig. 3 zeigt die Strahlengänge bei Abbildung und bei Beugung. Die minimal ausblendbare Fläche im Präparat beträgt ungefähr $1 \mu^2$. Ein Beispiel soll diese Technik näher beschreiben:

³ P. M. DE WOLFF, *Acta Crystallogr.* 1 (1948) 207.

⁴ T. ITO, *Nature* (London) 164 (1949) 755; *X-Ray Studies on Polymorphism*, Maruzen, Tokyo 1950.

⁵ P. M. DE WOLFF, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 590.

⁶ W. D. RIECKE und E. RUSKA, *Z. wiss. Mikr.* 63 (1957) 288.

¹ A. W. HULL und W. P. DAVEY, *Physic. Rev.* 17 (1921) 549.

² W. P. DAVEY, *A Study of Crystal Structure and its Applications*, McGraw-Hill, New York 1934.

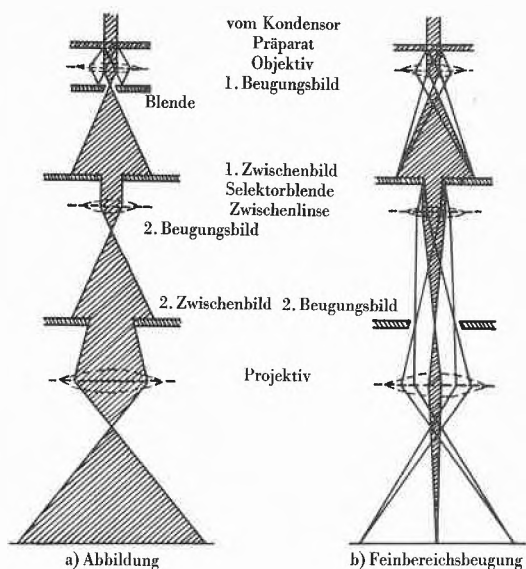


Fig. 3. Strahlengang beim Übergang von Abbildung zu Feinbereichsbeugung (Siemens-Elmiskop I)

Die untersuchte Substanz (ein Zinkhydroxidchromat der Formel $2\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{Zn}[\text{OH}]_2$) ergibt ein recht kompliziertes Röntgendiagramm, das weder kubisch, noch tetragonal, noch hexagonal indiziert werden kann. Das

EM-Bild (Fig. 4a) zeigt Nadeln. Fig. 4b zeigt den zur Feinbereichsbeugung ausgeblendeten Bereich, und Fig. 4c gibt das durch Verändern der Zwischenlinserregung daraus erhaltene Beugungsbild wieder, welches auf eine orthogonale Zone hindeutet. Wir nehmen nun einmal an, daß sicher eine kristallographische Achse entlang der Nadelachse verlaufen dürfte, und können mit der Näherungsformel $d = \frac{L \cdot \lambda}{r}$ direkt den zugehörigen Gitterebenenabstand bestimmen (L = Kameralänge in mm, λ = Wellenlänge des Elektronenstrahls, für 80 kV z. B. $0,0417 \text{ \AA}$, r = Identitätsabstand der Punkte in Richtung der Nadelachse in mm). Eine gewisse Unsicherheit besteht in der Kameralänge L . Da bei der Feinbereichsbeugung Elektronenlinsen beteiligt sind, ist L nicht einfach die Länge vom Präparat bis zum Leuchtschirm bzw. der Photoplatte. Die Beugungslänge ist vielmehr abhängig von der Erregung der Zwischenlinse und basiert auf der Scharfstellung des Selektorblendenrandes in einem Bereich mit sehr großer Tiefenschärfe. Die den Wert für λ bestimmende Hochspannung ist zwar außerordentlich gut stabilisiert, ihrem Absolutwert nach aber auch nicht genau bekannt, so daß man das Produkt $L \cdot \lambda$ am besten aus Eichaufnahmen mit einem Stoff bekannter Gitterkonstante ermittelt. Hierzu eignen sich MgO ,

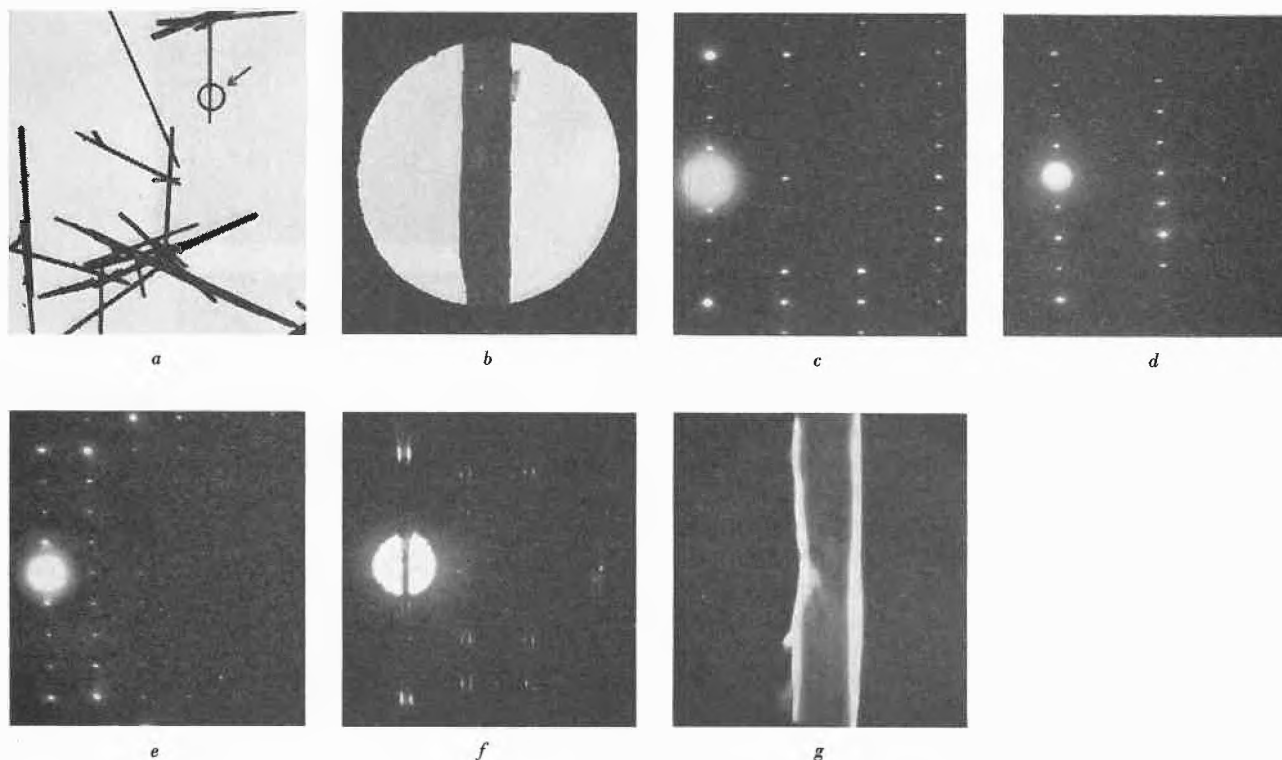


Fig. 4. Abbildung und Feinbereichsbeugung von Zinkhydroxidchromat ($2\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{Zn}[\text{OH}]_2$)

- a Übersichtsabbildung, etwa $2500 \times$
 b Ausgeblendete Nadel, etwa $25000 \times$
 c Feinbereichsbeugung dazu
 d und e: Feinbereichsbeugungen weiterer Nadeln. Es ist jeweils nur die rechte Hälfte der Beugungsaufnahmen wiedergegeben
 f Leicht defokussierte Feinbereichsbeugung
 g Dunkelfeldabbildung der beugenden Nadel im Lichte eines definierten Reflexes (040)

ZnO und vor allem TlCl (BOSWELL⁷, MEYERHOFF⁸). Dagegen wird von den oft gebrauchten Metall-Aufdampfschichten (z. B. Gold) neuerdings abgeraten (z. B. REIMER⁹). Die Eichaufnahme kann mit unveränderter Linsenerregung unmittelbar nach der Hauptaufnahme erfolgen oder aber durch Aufdampfen des Eichstoffes auf das Präparat auch simultan.

Man ist in obigem Beispiel versucht, aus der zweiten, senkrecht zur Nadelachse stehenden Punktreihe eine zweite Achsenlänge zu ermitteln. Nimmt man aber von mehreren Nadeln Beugungsaufnahmen auf, so erkennt man, daß zwar immer die gleiche Nadelachse erhalten wird, aber verschiedene Abstände senkrecht dazu (Fig. 4d, e). Die Nadeln liegen demnach zwar in ihrer Längsausdehnung stets senkrecht zum Strahl, können aber natürlich beliebig gedreht sein. Nimmt man als Arbeitshypothese rhombische Symmetrie an und bezeichnet die Nadelachse als «*b*» (Punktreihe 0*k*0), so müssen die Punktreihen senkrecht dazu der Zone (*h*0*l*) angehören. Wenn man die Möglichkeit hat, das Präparat zu kippen, so können auch an ein und derselben Nadel eine Reihe solcher Reflexe vermessen werden. Das weitere Vorgehen besteht nun darin, mit den $\sin^2 \theta$ für die hypothetische Nadelachse «*b*» und den Reflexen aus der Zone (*h*0*l*) in die Tabelle der beobachteten Röntgenreflexe zurückzugehen und zu versuchen, damit eine Indizierung aufzustellen. Hierbei stellt sich heraus, daß die drei gefundenen Netzebenenabstände senkrecht zur *b*-Achse einer orthogonalen Zone angehören und mit (103)

(Fig. 4c), (301) (Fig. 4d) und (002) (Fig. 4e) indiziert werden können, was die Achsenabschnitte *a* und *c* ergibt. Mit der so gefundenen orthorhombischen Elementarzelle ($a = 5,50_2 \text{ \AA}$, $b = 6,24_7 \text{ \AA}$, $c = 8,40_6 \text{ \AA}$) können sämtliche Reflexe des Pulverdiagramms einwandfrei indiziert werden.

Bei der Aufnahme von Feinbereichsbeugungen stellt sich die wichtige Frage, ob das erhaltene Beugungsbild wirklich von der ausgeblendeten Objektstelle herrührt. Dies kann auf die folgende Weise leicht geprüft werden: Durch leichtes Defokussieren der Zwischenlinse entsteht ein defokussiertes Beugungsbild, bei dem das im Zentrum stehende Schattenbild des ausgewählten Präparatbereiches vom System seiner Dunkelfeldbilder in Schattenabbildung umgeben ist (Fig. 4f). Man kann aber auch bei fokussiertem Beugungsbild mit der Objektivkontrastblende einen einzelnen Beugungsreflex ausblenden und die Erregung der Zwischenlinse bis zur Abbildung steigern. Dabei erhält man ein Dunkelfeldbild des beugenden Präparatbereiches im Lichte des betreffenden Reflexes (Fig. 4g). Dieses Vorgehen ist besonders wichtig bei unübersichtlichem Präparat, z. B. wenn verzwillingte Kristalle vorliegen.

Die nachfolgenden zwei Beispiele sollen zeigen, wie die Feinbereichsbeugungsmethode bei der Untersuchung von Hydroxiden und Hydroxidsalzen mit Erfolg angewendet werden konnte:

Kupferhydroxid ($\text{Cu}[\text{OH}]_2$): Während die Hydroxide einer Reihe zweiwertiger Metalle hexagonal kristallisieren, konnte die Kristallstruktur von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ bisher nicht ermittelt werden, da $\text{Cu}(\text{OH})_2$ wegen seiner geringen Beständigkeit nicht in Einkristallen hergestellt werden konnte. Es tritt normalerweise in Form von sehr fei-

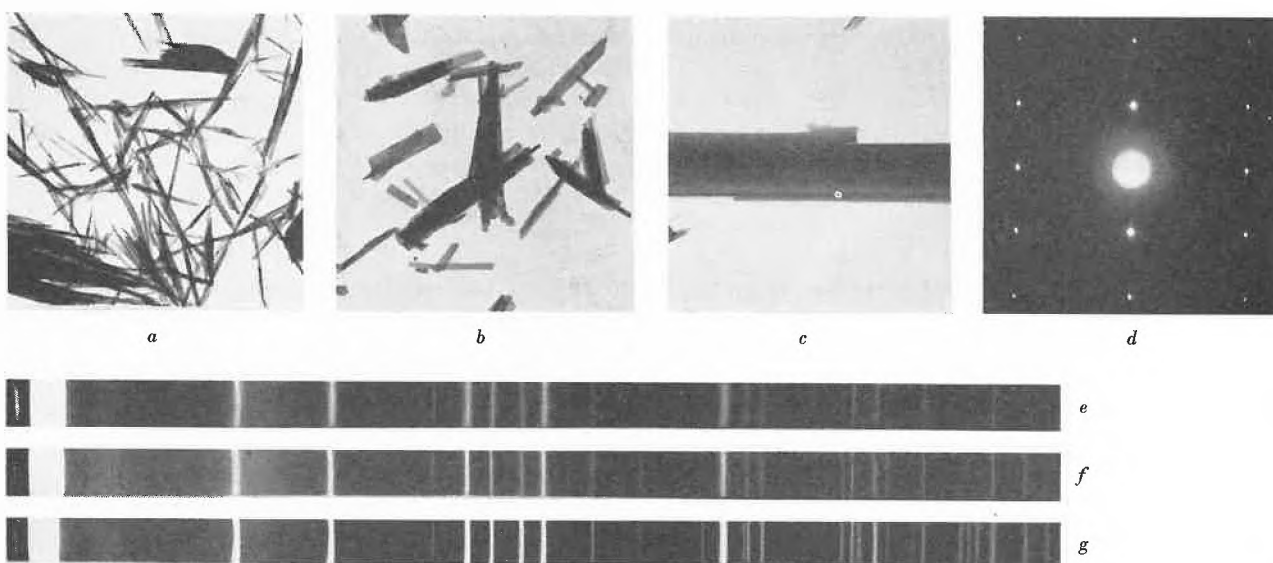


Fig. 5. Übersichtsabbildungen und Feinbereichsbeugung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$

- | | | | |
|---|---|---|---|
| a | Nadelig ausgebildetes Präparat, 10000 × | e | Guinier-Aufnahme Präparat a |
| b | Plättchenförmig ausgebildetes Präparat, 10000 × | f | Guinier-Aufnahme Präparat b |
| c | Ausgeblendetes Plättchen (010), etwa 30000 × | g | Guinier-Aufnahme gröber kristallines $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (zur Intensitätsmessung geeignet) |
| d | Feinbereichsbeugung dazu, Reflexe <i>h</i> 0 <i>l</i> | | |

nen Nadelchen auf (Fig. 5a). Die Röntgenaufnahmen (Fig. 5e) zeigten wegen der Kleinheit der Teilchen verbreiterte Reflexe, und nur ein Reflex fiel durch seine Schärfe auf. Mit Hilfe der Feinbereichsbeugung konnte er wie vermutet der Nadelachse (c) zugeordnet werden. Durch besondere Herstellungsarten gelang es, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ statt als Nadelchen in Form von dünnen rechteckigen Plättchen herzustellen (Fig. 5b,c). Diese zeigten nun, wenn sie senkrecht zur Plättchenebene durchstrahlt wurden, stets das gleiche Beugungsdiagramm (Fig. 5d), weshalb versuchsweise die zwei Achsen aus den Beugungen als kristallographische Achsen a und c angenommen wurden. Die gefundene orthogonale Zone ($h0l$) konnte leicht auch im Röntgendiagramm aufgefunden werden. Durch Kippung des Plättchens wäre es ohne weiteres möglich, auch die dritte Achse aus Beugungsaufnahmen zu ermitteln, doch war aus den Röntgendaten sehr leicht ersichtlich, daß nur noch eine Unbekannte vorhanden sein konnte, d. h. daß rhombische Symmetrie vorlag. Selbstverständlich wurden die endgültigen Gitterkonstanten aus den Röntgenaufnahmen (ebenfalls mit Eichsubstanzen) und nicht aus den weniger genau vermeßbaren Elektronenbeugungen ermittelt ($a = 5,256 \text{ \AA}$, $b = 10,59_0 \text{ \AA}$, $c = 2,949 \text{ \AA}$).

Zur Ermittlung der Anzahl Moleküle (n), die in der Elementarzelle enthalten sind, muß nun lediglich noch die Dichte D gemessen werden:

$$n \cdot M = D \cdot \frac{V}{1,66}$$

$$n = 3,96$$

M = Molekulargewicht,

V = Volumen der Elementarzelle = $a \cdot b \cdot c$.

Eine gewisse Kontrolle der gefundenen Elementarzelle besteht darin, daß n eine möglichst ganze Zahl ergeben muß, da ja nicht eine gebrochene Anzahl Moleküle in der Elementarzelle vorhanden sein kann.

Es wäre grundsätzlich möglich, aus den Intensitäten der Beugungsreflexe Elektronendichteprojektionen oder sogar ganze Kristallstrukturen zu berechnen. Dem stehen jedoch gewisse Schwierigkeiten entgegen:

Die Intensitäten der Reflexe höherer Ordnung sind verglichen mit der Röntgenmethode sehr gering, so daß man mit wenigen Werten auskommen müßte. Dazu kommt, daß die wellenkinematische Theorie der Elektronenbeugung nur für sehr dünne Schichten (maximal einige hundert Å) gültig ist. In dickeren Kristallen sind die Wechselwirkungen zwischen den gestreuten Wellen und dem Primärstrahl so groß, daß mit der dynamischen Theorie gerechnet werden muß, nach der die Intensitäten auch von der Form und Größe des Kristalls abhängen.

Schließlich können durch Mehrfachreflexionen einzelne Reflexe mit höheren Indizes unerwartet viel stärker ausfallen, als der Theorie entspricht. Wir haben es deshalb vorgezogen, die Reflexintensitäten aus Pulveraufnahmen mit einem Zählrohrgeometrie zu bestimmen, die

mit besonders gut kristallinem $\text{Cu}(\text{OH})_2$ erhalten wurden (siehe Röntgenfilm Fig. 5g). Nachdem aus den systematischen Auslöschungen die Raumgruppe bestimmt war, wurde in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. H. JAGGI die vollständige Kristallstruktur von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ermittelt^{10,11}. Die Struktur ist stark verwandt mit derjenigen des Lepidokrokit ($\gamma\text{-FeOOH}$) und steht in schöner Übereinstimmung mit den morphologischen Beobachtungen an Kupferhydroxidkriställchen.

Hydroxidchloride MeOHCl : Eine Reihe zweiwertiger Metalle bilden einfache Hydroxidchloride MeOHCl ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Cu}$ u. a.), die in Schichtengittern kristallisieren (OSWALD und FEITKNECHT¹²). Die Herstellung von Einkristallen ist hier ebenfalls sehr schwierig, weshalb die Präparate mit der Feinbereichsbeugungsmethode untersucht wurden. Die Röntgendiagramme der durchwegs in hexagonalen oder pseudohexagonalen Plättchen kristallisierenden Verbindungen sind einander sehr ähnlich. Einzelne Salze aus der Reihe zeigen jedoch auf ihren Röntgenfilmen charakteristische Verdoppelungen von Reflexen (vgl. z. B. Röntgenfilm von NiOHCl , Fig. 6g, mit demjenigen von $\alpha\text{-CoOHCl}$, Fig. 6h). Die Feinbereichsbeugungen der gleichen Verbindungen zeigen ebenfalls charakteristische Unterschiede (Fig. 6c, f): NiOHCl besitzt hexagonale Plättchen, die ein genau hexagonales Beugungsdiagramm ergeben. Die daraus ermittelte Gitterkonstante $a = 3,25_8 \text{ \AA}$ stimmt genau mit derjenigen aus dem hexagonal indizierten Röntgenfilm überein. Die Kristalle von $\alpha\text{-CoOHCl}$ zeigen Formen, die von der hexagonalen Symmetrie abweichen. Auf der Feinbereichsbeugung erkennt man, daß die hexagonale Symmetrie deformiert ist und daß weitere, schwache Punkte mit kleinerer Identitätsperiode und orthorhombischer Symmetrie auftreten. Entsprechend den kleineren Längen « r » resultiert daraus eine größere, orthorhombisch-pseudohexagonale Elementarzelle mit der Basisfläche $a = 5,76_0 \text{ \AA}$, $b = 6,60_0 \text{ \AA}$. Dies führt auf eine vollständige Indizierung des Röntgenfilmes und erklärt die Reflexverdoppelungen zwanglos. Eine solche Symmetrierniedrigung infolge Deformation von hexagonalen Schichten tritt bei Hydroxidsalzen sehr häufig auf (W. FEITKNECHT¹³).

Später gezüchtete Einkristalle von $\beta\text{-ZnOHCl}$ erlauben die vollständige röntgenographische Kristallstrukturanalyse eines MeOHCl -Salzes mit deformiert-hexagonalem Kristallgitter (FORSBERG und NOWACKI¹⁴), wobei die aus den Feinbereichsbeugungen gezogenen Schlüsse bestätigt wurden. Die Zink-Ionen sind in pseudohexagonalen Schichten (001) angeordnet, und die Hydroxid- und Chloridionen liegen in gemischten Schichten beidseitig der Metallionenschichten.

¹⁰ H. R. OSWALD und H. JAGGI, *Chimia* 14 (1960) 22.

¹¹ H. JAGGI und H. R. OSWALD, *Acta Crystallogr.*, im Druck.

¹² H. R. OSWALD und W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 847.

¹³ W. FEITKNECHT, *Fortschr. chem. Forsch.* 2 (1953) 670.

¹⁴ H. E. FORSBERG und W. NOWACKI, *Acta Chem. Scand.* 13 (1959) 1049.

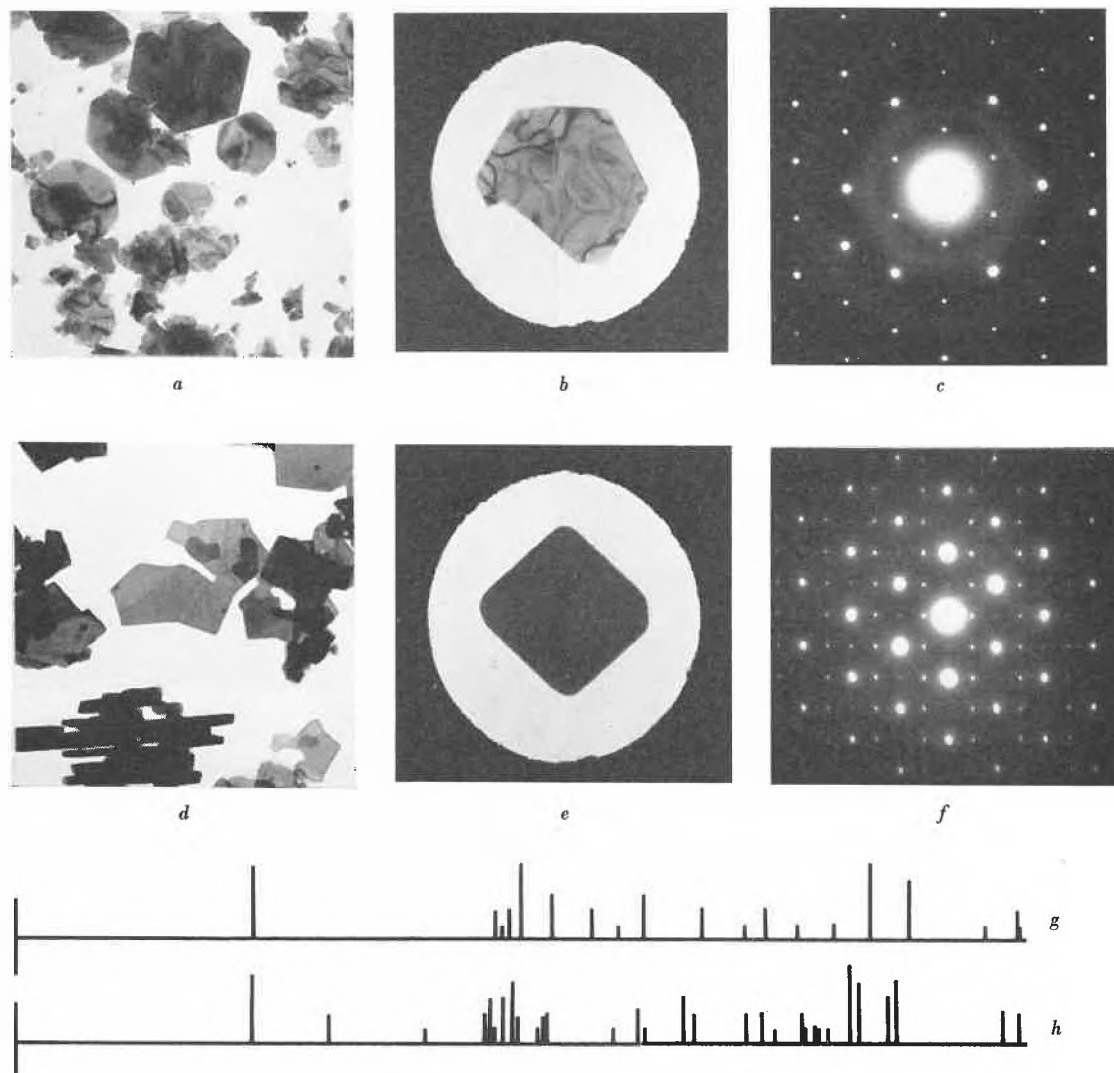


Fig. 6 Abbildungen und Feinbereichsbeugungen von Ni(OH)₂ und α -Co(OH)₂

- a Übersichtsaufnahme von Ni(OH)₂, 10 000 \times
 b Ausgeblendeter Kristall von Ni(OH)₂, etwa 25 000 \times
 c Feinbereichsbeugung dazu. Undeformiert-hexagonale Zone liefert a_{hex} .
 d Übersichtsaufnahme von α -Co(OH)₂, 20 000 \times (einzelne Plättchen von der Seite her gesehen)
 e Ausgeblendeter Kristall von α -Co(OH)₂, etwa 25 000 \times
 f Feinbereichsbeugung dazu. Deformiert-hexagonale Zone liefert $a_{\text{o.rhomb.}}$, $b_{\text{o.rhomb.}}$.
 g Röntgenaufnahme von Ni(OH)₂
 h Röntgenaufnahme von α -Co(OH)₂
- } Guinier-Kamera nach DE WOLFF

Die hier geschilderten «zweidimensionalen» Beugungsbilder (Kreuzgitterspektren) werden immer dann erhalten, wenn die Kristalle eine im Vergleich zu ihrer Flächenausdehnung geringe Dicke aufweisen. Dickere Kristalle ergeben häufig sogenannte «dreidimensionale» Beugungsbilder, die auch eine direkte Bestimmung der dritten Achse erlauben. Dabei ist die Genauigkeit allerdings nur gering.

Schlußbemerkung

Die erwähnten Beispiele dürften gezeigt haben, daß die Methode der Feinbereichs-Elektronenbeugung ein sehr wirkungsvolles Mittel darstellt, um zusammen mit der Röntgen-Pulvermethode die Symmetrie und Größe

der Elementarzelle feinkristalliner Stoffe zu bestimmen. Sie ermöglicht oder erleichtert die vollständige Indizierung der Pulverdiagramme auch niedrigsymmetrischer Kristallarten. Liegt bereits eine Indizierung vor, so wird deren Richtigkeit auf direkte Art bestätigt, und zudem erhält man oft sehr wichtige Angaben über die Lage der verschiedenen Achsen im Kristall. Besonders auch bei der Untersuchung von Dünnschnitten, z. B. von Metalllegierungen, die mit Diamantmessern erhalten werden können, dürfte die Feinbereichsbeugung noch sehr wertvolle Aufschlüsse liefern können.

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT möchten wir für wertvolle Anregungen und Diskussionen bestens danken.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

L'inhibition de la croissance bactérienne par la S-(β -aminoéthyl)-cystéine. Rôle privilégié des dipeptides ayant la lysine ou son analogue en position N-terminale*

Depuis la découverte de WOODS¹, que l'action inhibitrice des sulfonamides était due au fait qu'elles agissaient comme analogues de structure de l'acide *p*-amino-benzoïque, l'emploi des antimétabolites, parmi lesquels nous ne citons que les anti-vitamines, anti-acides aminés et anti-pyrimidines, est devenu chose courante en biochimie expérimentale. Le rôle de la lysine en nutrition étant un des sujets de recherches de notre laboratoire, notre intérêt s'est porté également sur les antagonistes éventuels de la lysine. Parmi ces derniers, la S-(β -aminoéthyl)-cystéine nous a paru susceptible d'avoir une action anti-lysine à cause de la ressemblance structurelle très grande de ces deux acides aminés (fig. 1). La S-(β -aminoéthyl)-cystéine a été préparée pour la première fois par CAVALLINI² en 1955 par couplage direct de la cys-

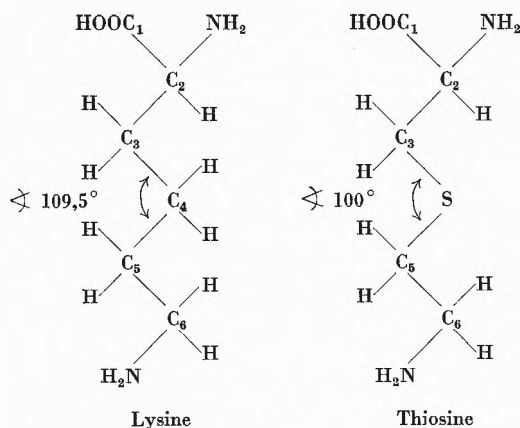


Fig. 1

téine et de la 2-bromoéthylamine et l'hypothèse avait été formulée que cet acide aminé soufré pourrait être un intermédiaire possible lors de la synthèse *in vivo* du coenzyme A. En 1956 LINDLEY³ montra que la S-(β -aminoéthyl)-cystéine dans une chaîne polypeptidique remplissait les conditions de spécificité pour l'hydrolyse de la liaison peptidique par la trypsine et l'année sui-

vante FOLK⁴ trouva qu'il en était de même pour la carboxypeptidase-B. En 1959, enfin, nous avons trouvé que la S-(β -aminoéthyl)-cystéine était décarboxylée par la lysine-décarboxylase du *Bacterium cadaveris*. Ces premiers résultats montraient ainsi que la S-(β -aminoéthyl)-cystéine pouvait fonctionner comme analogue de structure de la lysine lors de la protéolyse et de la décarboxylation. Aurait-elle la même action sur l'utilisation de la lysine par un microorganisme ?

Deux microorganismes furent utilisés pour cette recherche, le *Leuconostoc mesenteroides* P-60, qui a besoin d'une source de lysine exogène et le *Lactobacillus plantarum* 17-5, qui peut faire la synthèse de la lysine⁵. Le *Leuconostoc mesenteroides* était cultivé sur le milieu de BARTON-WRIGHT⁶ et le *Lactobacillus plantarum* sur celui de DUNN⁷, tous deux évidemment sans lysine. Des quantités de lysine et de S-(β -aminoéthyl)-cystéine ainsi que de leurs peptides variant de 0,5 à 25 μ moles/3 ml furent utilisées. La croissance bactérienne était mesurée par turbidimétrie après 23 heures d'incubation à 37 °C.

La S-(β -aminoéthyl)-L-cystéine, appelée dorénavant L-thiosine, a été synthétisée selon LINDLEY⁸ en couplant la CBZ (carbobenzoxy)-iodoéthylamine avec la L-cystéine. Le groupe carbobenzoxy a été enlevé par l'acide bromhydrique, puis l'acide aminé libre, préparé par passage du bromhydrate sur Amberlite IR 4, a été reconverti en chlorhydrate.

Pour préparer la glycyl-L-thiosine, l' ϵ -CBZ-L-thiosine a été estérifiée avec l'alcool benzylique en présence d'acide polyphosphorique, puis l'ester benzylique couplé avec la CBZ-glycine en présence d'isobutylchlorocarbonate selon la méthode des anhydrides mixtes. Par traitement du peptide protégé avec l'acide bromhydrique on obtient la glycyl-L-thiosine $\cdot 2\text{HBr}$, utilisée directement pour le test microbiologique. La L-thiosyl-glycine a été préparée d'une manière analogue, en couplant la α, ϵ -di-CBZ-L-thiosine avec l'ester benzylique de la glycine. Les détails de l'expérimentation paraîtront ailleurs⁹.

⁴ F. TIETZE, J. A. GLADNER et J. E. FOLK, *Biochim. Biophys. Acta* 26 (1957) 659.

⁵ T. SHIOTA, J. E. FOLK et F. TIETZE, *Arch. Biochem. Biophys.* 77 (1958) 372.

⁶ E. C. BARTON-WRIGHT, *Analyst* 71 (1946) 267.

⁷ M. S. DUNN, M. N. CAMIEN et S. SHANKMAN, *J. Biol. Chem.* 161 (1945) 657.

⁸ H. LINDLEY, *Austral. J. Chem.* 12 (1959) 296.

⁹ T. SHIOTA, J. MAURON et J. E. FOLK, *Biochim. Biophys. Acta*, sous presse.

* Note préliminaire. Communication présentée aux VI^{es} Journées Biochimiques Latines à Genève, 25-28 mai 1961.

¹ D. D. WOODS, *Brit. J. Exper. Pathol.* 21 (1940) 74.

² D. CAVALLINI, C. DE MARCO, B. MONDOVI et G. F. AZZONE, *Experientia* 11 (1955) 61.

³ H. LINDLEY, *Nature* 178 (1956) 647.

Résultats

1. Avec *Leuconostoc mesenteroïdes*

A des doses croissantes de lysine, glycyllsine et lysyl-glycine nous avons ajouté des doses croissantes de thiosine, glycyllthiosine et thiosylglycine. La concentration d'inhibiteur nécessaire à l'arrêt total de la croissance fut déterminée. L'index d'inhibition n'est alors rien d'autre que le rapport entre cette concentration de l'inhibiteur et la concentration en lysine ou peptides de lysine. Une valeur constante de cet index pour des concentrations variables de métabolite indique qu'il s'agit d'un antagonisme dit compétitif, où le métabolite et l'antimétabolite sont en compétition pour le même site actif d'un enzyme.

Les résultats mentionnés au tableau 1 montrent qu'il existe un antagonisme compétitif très net entre la lysine et la thiosine ainsi qu'entre les dipeptides de la lysine et de la thiosine. En effet, l'index d'inhibition reste constant pour des concentrations de métabolite allant de 1 à 50.

Tableau 1: Inhibition de la croissance de *Leuconostoc mesenteroïdes* par la thiosine

Concentration lysine ou peptides	Index d'inhibition			
	$\mu\text{m}/3 \text{ ml}$	L-thiosine	Glycyl-L-thiosine	L-thiosyl-glycine
L-lysine	0,5	2,0	1,0	0,80
	5,0	1,0	1,0	0,40
	10,0	1,0	1,0	0,20
	25,0	—	1,0	0,32
Glycyl-L-lysine	0,5	30,0	1,0	0,80
	5,0	20,0	1,0	0,80
	10,0	30,0	2,0	0,40
	25,0	—	3,0	0,32
L-lysyl-glycine	0,5	30,0	5,0	1,60
	5,0	20,0	2,0	0,80
	10,0	30,0	1,0	0,80
	25,0	—	1,0	0,80

Signalons, cependant, que l'index d'inhibition est plus élevé pour les peptides de la lysine que pour la lysine elle-même. En d'autres termes, en présence de thiosine, les dipeptides de la lysine sont une source plus efficace de lysine pour le *Leuconostoc mesenteroïdes* que la lysine libre et ceci quelle que soit la position de la lysine (N ou C-terminale) dans le dipeptide. C'est là une indication, que le mécanisme d'utilisation de l'acide aminé n'est pas exactement le même que celui des dipeptides, ce qui serait confirmé par le fait que les peptides de la lysine perdent leur supériorité en présence des peptides de la thiosine. Vu que les peptidases intracellulaires annuleraient assez vite l'effet «peptide», nous pensons que c'est au niveau de l'absorption dans la cellule que l'acide aminé et les dipeptides sont transportés soit par des mécanismes différents, soit à des vitesses différentes.

Tableau 2: Inhibition de la croissance de *Lactobacillus plantarum* par la thiosine

Concentration lysine ou peptides	Index d'inhibition			
	$\mu\text{m}/3 \text{ ml}$	L-thiosine	Glycyl-L-thiosine	L-thiosyl-glycine
L-lysine	0,5	2,0	10,0	1,6
	5,0	2,0	10,0	0,4
	10,0	5,0	5,0	0,2
	25,0	—	10,0	0,3
Glycyl-L-lysine	0,5	20,0	5,0	1,6
	5,0	> 40,0	10,0	0,4
	10,0	> 20,0	5,0	0,4
	25,0	—	10,0	0,3
L-lysyl-glycine	0,5	> 300	> 250	8,00
	5,0	—	—	4,00
	10,0	—	—	4,00
	25,0	—	—	4,00
Glycyl-L-lysyl-glycine	0,5	> 300	> 250	4,00
	5,0	—	—	0,40
	10,0	—	—	0,80
	25,0	—	—	0,32

2. Avec *Lactobacillus plantarum* (tableau 2)

Avec cet organisme, qui n'a pas besoin d'une source exogène de lysine, l'index d'inhibition est basé sur la quantité d'inhibiteur qui provoque une réduction de la croissance de 50%.

Nous retrouvons ici d'une manière générale l'inhibition de la lysine par la thiosine, mais l'effet «peptide» est encore plus prononcé. Ainsi la glycyllsine n'est que peu inhibée par la thiosine, mais environ quatre fois plus par la glycyllthiosine. Cette dernière est d'autre part moins efficace contre la lysine que la thiosine.

L'acide aminé inhibe donc de préférence l'acide aminé et le dipeptide le dipeptide.

Un fait nouveau apparaît cependant avec le *Lactobacillus plantarum*: la glycyllsine et la lysylglycine ne sont plus équivalentes. Ainsi la lysylglycine ne peut plus être inhibée du tout par la thiosine ou même par la glycyllthiosine, tandis que la glycyllsine l'est. Quant au tripeptide glycyll-lysyl-glycine il se comporte comme la lysylglycine, il semble donc être hydrolysé en glycine + lysylglycine.

Si nous comparons maintenant la glycyllthiosine et la thiosylglycine nous constatons qu'elles diffèrent aussi fondamentalement, puisque seule la thiosylglycine est capable d'inhiber tous les métabolites testés, tandis que la glycyllthiosine est inopérante sur la lysylglycine.

Ainsi, le peptide-métabolite avec la lysine en position N-terminale est le plus résistant aux inhibiteurs et le peptide antagoniste avec la thiosine en même position N-terminale est le plus puissant inhibiteur. De toute évidence la position N-terminale de la lysine et de son analogue est privilégiée dans les dipeptides.

Il semble donc bien que sous cette forme «lysyl» la lysine soit utilisée de préférence par le *Lactobacillus plantarum*. Ce ne sont là pour l'instant que des constatations qu'il n'est pas possible de grouper parfaitement en une hypothèse valable sur l'utilisation de la lysine par ces microorganismes. Signalons, cependant, que nos résultats sont compatibles avec la théorie assez bien étoffée de SNELL¹⁰, selon laquelle le transport des acides aminés libres et des peptides à travers la paroi cellulaire se fait par des mécanismes différenciés.

Il est possible que pour le *Lactobacillus plantarum* l'antagonisme constaté intervienne également au niveau intracellulaire, lors de l'incorporation de la lysine dans les protéines. On aboutirait ainsi au schéma représenté à la figure 2.

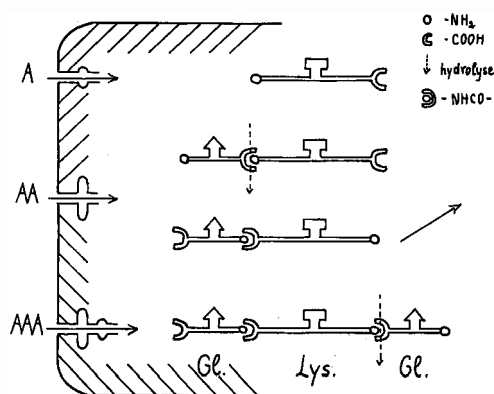


Fig. 2

La première phase de l'utilisation des acides aminés se situerait à l'entrée de la cellule, à travers laquelle le transport serait sélectif. Nous avons admis trois méca-

¹⁰ F. R. LEACH et E. E. SNELL, *J. Biol. Chem.* 235 (1960) 3523.

nismes différents pour le passage de la paroi cellulaire, un pour les acides aminés, A, un pour les dipeptides, AA, et un pour les tripeptides, AAA. Ceci expliquerait l'effet «peptide» général constaté tout au long de ce travail, effet qui ne dépend pas de la structure du dipeptide. Une fois à l'intérieur de la cellule, les liaisons peptidiques seraient rapidement hydrolysées par les peptidases intracellulaires, sauf certaines liaisons privilégiées, utilisées directement pour la synthèse protéique, selon un mécanisme de transpeptidation¹¹ par exemple. La liaison «lysyl» serait une telle liaison privilégiée dans le *Lactobacillus plantarum*. Rappelons qu'il s'agit là d'une simple hypothèse de travail et que des recherches beaucoup plus poussées devront être entreprises pour éclaircir ce problème de l'utilisation des peptides.

En ce qui concerne la première question soulevée, à savoir, l'antagonisme entre thiosine et lysine, nous pouvons être plus formels. Nos résultats montrent, que la thiosine et ses peptides sont des inhibiteurs compétitifs puissants de la lysine et de ses peptides. Ceci n'a rien de très surprenant, vu la très grande ressemblance de la lysine et de la thiosine, telle qu'elle ressort de la figure 1. Non seulement les groupes fonctionnels (COOH , $\alpha\text{-NH}_2$, $\epsilon\text{-NH}_2$) sont identiques, mais aussi la chaîne aliphatique est de nature très voisine, puisque l'angle des valences du carbone tétraédrique ($109,5^\circ$) est proche de celui du soufre (100°).

Ainsi la thiosine, de synthèse facile, pourra-t-elle servir d'outil pour étudier l'utilisation et le métabolisme de la lysine dans d'autres organismes.

¹¹ R. B. JOHNSTON, M. J. MYCEK et J. S. FRUTON, *J. Biol. Chem.* 187 (1950) 205.

J. MAURON, J. E. FOLK et T. SHIOTA

Laboratoires de Recherche des Produits Nestlé, Vevey (Suisse)
et National Institute of Dental Research,
National Institutes of Health, Bethesda, Md. (U. S. A.)

Purification et propriétés de la phosphatase alcaline rénale de cheval*

La phosphatase alcaline *intestinale*, préparée à l'état pur dans notre Institut montrait une activité spécifique correspondant à 450 000 γ P/min/mg N protéique. Cette protéine contenait environ 7% d'hexoses et 5% d'hexosamines. Comme il avait été très difficile de séparer la phosphatase des glycoprotéides présents en abondance dans la muqueuse intestinale, il nous a semblé intéressant et nécessaire d'isoler la phosphatase alcaline d'un autre organe qui, moins riche en glycoprotéides, permettrait de mieux séparer cet enzyme des glycoprotéides accompagnants. On espérait ainsi apporter une preuve supplémentaire à la question de savoir si la phosphatase

alcaline était un glycoprotéide ou non. En même temps, on pouvait, par ces études, aborder le problème de la parenté des phosphatases de différents organes, problème intéressant mais encore peu travaillé. Notre choix tomba sur la phosphatase *réinale* dont la purification n'avait donné de résultats appréciables que ces toutes dernières années. Les résultats des principaux travaux effectués sur la phosphatase rénale sont rassemblés dans le tableau 1.

* Note préliminaire. Communication présentée aux VI^{es} Journées Biochimiques Latines à Genève, 25-28 mai 1961.

Tableau 1: Résultats récents des essais de purification de la phosphatase alcaline rénale

Auteurs	Année	Activité spécifique	
		en unités Roche (γ P/min/mg N)	en unités King (mg de phénol/15 min/mg N)
R. K. MORTON ¹	1954	6 900	—
F. BINKLEY <i>et al.</i> ²	1957	146 000	—
E. F. ALVAREZ et M. LORA-TAMAYO ³	1958	166 000	—
J. C. MATHIES ⁴	1958	env. 250 000	10 500 (à 25°)
O. SCHALES et K. ARAI ⁵	1959	env. 200 000	11 600 (à 37°)
F. BINKLEY ⁶	1961	300 000	—
P. PORTMANN et G. GERFAUX	1961	440 000	env. 18 250 (à 25°) ou env. 26 200 (à 38°)

Notre préparation, citée en dernier lieu, possède une activité spécifique au moins deux fois plus grande que celle des autres préparations et atteint pratiquement l'activité de notre préparation de phosphatase intestinale. Pour le moment nous ne retenons pas la préparation de BINKLEY⁶ dont l'auteur prétend qu'il ne s'agit plus d'une protéine et dont le caractère enzymatique ne nous semble pas encore suffisamment établi.

Nous nous sommes efforcés de n'appliquer durant toute la purification que des procédés dont nous connaissons le caractère inoffensif pour la phosphatase. C'est à ce mode de purification et à la pureté de nos préparations que nous croyons devoir la très haute activité spécifique atteinte. Ayant d'abord essayé d'appliquer le mode de purification employé pour la phosphatase intestinale, nous avons constaté qu'il serait difficile d'arriver par ce chemin à une préparation pure. Deux modifications furent nécessaires qui tenaient compte de la nature du tissu d'où on voulait extraire la phosphatase. La première a été de faire l'extraction à partir du tissu rénal frais et non pas à partir d'une poudre séchée à l'acétone, la seconde d'introduire un nouveau mode de fractionne-

¹ R. K. MORTON, *Biochem. J.* 57 (1954) 595.

² F. BINKLEY, V. ALEXANDER, F. E. BELL et C. LEA, *J. Biol. Chem.* 228 (1957) 559.

³ E. F. ALVAREZ et M. LORA-TAMAYO, *Biochem. J.* 69 (1958) 312.

⁴ J. C. MATHIES, *J. Biol. Chem.* 233 (1958) 1121.

⁵ O. SCHALES et K. ARAI, *Arch. Biochem. Biophys.* 83 (1959) 152.

⁶ F. BINKLEY, *J. Biol. Chem.* 236 (1961) 735.

Tableau 2: Schéma d'extraction et de purification de la phosphatase rénale de cheval

Etape de purification	Fractions* (Vol.-%)	Activité	
		totale (γ P/min)	spécifique (γ P/min/mg N)
I Homogénéisation au butanol de 15 kg de reins frais			
II 2-3 extractions successives du résidu avec une solution d'acétate de Mg (0,01 M) et de Na (0,1 M) à pH 8,4		13,0 · 10 ⁶	—
III Précipitation à 65 Vol.-% d'alcool		11,9 · 10 ⁶	364
IV 1 ^{er} fractionnement à l'alcool	0-45% 45-80%	9,1 · 10 ⁶	3 000
V 2 ^e fractionnement à l'alcool	0-45% 45-75%	8,6 · 10 ⁶	9 470
VI 1 ^{er} fractionnement à l'acétone	0-35% 35-50% 50-60%	8,5 · 10 ⁶	15 200
VII 2 ^e fractionnement à l'acétone	0-40% 40-48% 48-60%	7,6 · 10 ⁶	23 000
VIII Relargage au sulfate de magnésium	filtrat précipité	3,7 · 10 ⁶	58 000
IX Fractionnement à l'alcool en solution saturée d'acétate de magnésium	0-72% 72-77% 77-85%	2,15 · 10 ⁶	196 000
X 3 ^e fractionnement à l'acétone	0-42% 42-46% 46-49%	1,2 · 10 ⁶	410 000
XI 4 ^e fractionnement à l'acétone d'une solution contenant deux préparations analogues (étape X)	0-44,2% 44,2-49% 49-65%		

* Les fractions encadrées sont celles qui contiennent la phosphatase de l'activité spécifique citée dans la dernière colonne.

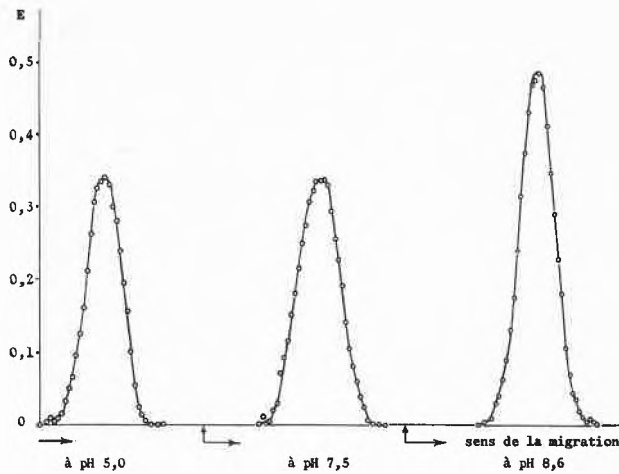


Fig. 1. Electrophorèse de la phosphatase rénale purifiée (activité: 440 000 γ P/min/mg N)

ment à l'alcool en solution saturée d'acétate de magnésium très pur (le seul qui convient est «l'Analar» BDH). Cela permet la séparation des protéines accompagnantes, tandis que dans les conditions employées pour la préparation de la phosphatase intestinale, c'est-à-dire: les fractionnements à l'alcool en présence d'acétate de magnésium 1N, ceux à l'acétone et le relargage au sulfate

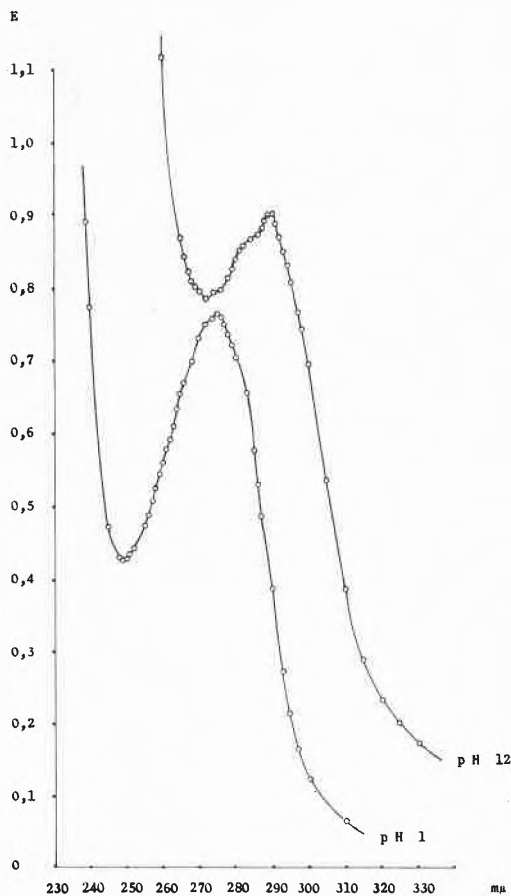


Fig. 2. Spectre d'absorption de la phosphatase rénale

de magnésium, la solubilité de la phosphatase était trop semblable à celle des protéines accompagnantes pour pouvoir en être séparée. Cette séparation une fois réalisée, il nous fut assez facile d'éliminer le reste des protéines étrangères par des fractionnements répétés à l'acétone. Le tableau 2 montre le schéma de purification finalement employé.

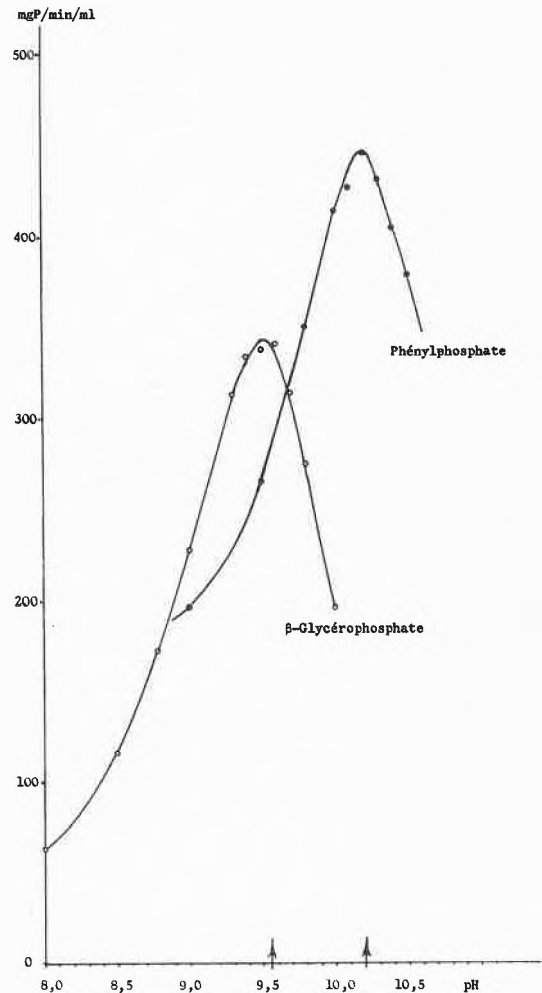


Fig. 3. pH-Optimum de la phosphatase alcaline rénale

L'homogénéité de la préparation pure de phosphatase a été démontrée par électrophorèse sur papier à différents pH (figure 1). Les électrophéogrammes aux pH 5,0, 7,5 et 8,6 mettent en évidence l'absence de fractions secondaires et, de plus, montrent des pics parfaitement symétriques. La teneur en azote, en hexoses et en hexosamines d'une de ces préparations pures a été déterminée après une dialyse de trois jours. On a alors trouvé les valeurs suivantes: 14% d'azote, 13,2% d'hexoses et 12,8% d'hexosamines, tandis que les valeurs correspondantes pour la phosphatase intestinale étaient: 14,6% d'azote, 7% d'hexoses et 5% d'hexosamines. Il est intéressant de constater que la phosphatase rénale, bien que tirée d'un organe relativement pauvre en glyco-

protéides, contient des quantités d'hexoses et d'hexosamines plus grandes que la phosphatase intestinale.

D'autre part on a analysé la composition en acides aminés de la phosphatase. A part la cystéine et l'hydroxyproline, tous les acides aminés habituels ont pu être décelés dans l'hydrolysate d'une préparation pure de phosphatase rénale. Les mêmes acides aminés avaient aussi été trouvés dans l'enzyme intestinal. De plus, les acides aspartique et glutamique, la thréonine, la sérine, la glycine, l'alanine, la leucine et l'isoleucine se retrouvent dans les deux enzymes à un pourcentage analogue et élevé.

Le spectre d'absorption (figure 2) est presque identique à celui de la préparation intestinale⁷. Pourtant il existe une très petite épaule située à 260 $m\mu$ que nous n'avons pas été en mesure de trouver dans le spectre de la phosphatase intestinale. Il faudrait une nouvelle étude approfondie pour déterminer exactement l'importance

et la signification de cette épaule. Bien que très faible, elle pourrait quand même confirmer l'affirmation d'ALVAREZ et LORA-TAMAYO³ reprise ensuite par BINKLEY⁶, suivant laquelle un dérivé de l'uridine ferait partie intégrante de la phosphatase rénale.

Enfin, nous avons comparé les propriétés enzymatiques des deux phosphatases et nous avons pu constater un parallélisme étroit entre les deux enzymes. C'est ainsi que la détermination du pH optimum de la phosphatase rénale a donné les résultats suivants: 9,55 pour le β -glycérophosphate et 10,2 pour le phénylphosphate comme substrat (figure 3). Nous avons trouvé pratiquement les mêmes valeurs (9,55 et 10,15) pour notre préparation pure de phosphatase intestinale. Cette comparaison nous a permis de constater qu'à l'état pur les phosphatases alcalines de différents organes montraient des activités spécifiques très voisines et des propriétés chimiques et enzymatiques très semblables.

P. PORTMANN et G. GERFAUX

Institut de chimie physiologique, Université, Fribourg

⁷ P. PORTMANN, R. ROSSIER et H. CHARDONNENS, *Helv. Physiol. Acta* 18 (1960) 414.

L'influence des rayons X sur l'activité enzymatique de la moelle osseuse du rat*

Le fait qu'une des suites les plus constantes d'une irradiation répétée ou excessive de l'homme par des rayons X ou par des radiations corpusculaires radioactives se manifeste sous forme d'une leucémie myéloïde nous a incités à étudier l'effet des rayons X sur la moelle osseuse du rat. Il nous a paru spécialement intéressant de suivre l'activité de quelques enzymes dès le premier jour après l'application d'une dose de 800 r ou de 1600 r et pendant les trente jours suivants. Dans les conditions techniques de: 60 kV, 3 mA, 0,5 mm de filtre d'Al, 23 r/min et à une distance focale de 25 cm les 800 r ont été appliqués en une seule séance de 35 minutes, les 1600 r en deux séances et en deux jours successifs. Dans ces conditions de travail et pour la durée de nos expériences ces doses étaient en dessous de la dose léthale. Aussi, aucun des 162 rats irradiés ne succombait-il avant son emploi pour l'expérience.

Notre méthode de travail a été la suivante: on a fait sortir la moelle osseuse des fémurs et des tibias par un jet de solution de NaCl à 1% refroidie à 0°. Après une légère homogénéisation, une partie de l'homogénat a été employée pour la mesure de la respiration dans du sérum homologué, tandis que l'autre partie fut homogénéisée à fond. Ce dernier homogénat a servi pour les dosages des activités enzymatiques. Nous avons choisi les enzymes de telle façon qu'ils puissent nous donner un aperçu général sur les métabolismes cellulaires. Ainsi nous avons dosé les phosphatases acide et alcaline à côté de la res-

piration pour l'appréciation générale du métabolisme, l'aldolase et la deshydrogénase lactique pour celle de la glycolyse, les transaminases GO (glutamique/oxaloacétique) et GP (glutamique/pyruvique) pour juger du métabolisme protéique, la deshydrogénase malique enfin comme représentant de l'oxydation finale. A part les deux phosphatases tous les autres enzymes ont été dosés par test optique. Nos résultats sont réunis dans la figure 1.

Le 100% représenté par les lignes de base, est égal à la moyenne des valeurs obtenues sur 30 rats de contrôle non irradiés. Les variations de la respiration et des activités enzymatiques des rats irradiés sont indiqués en pourcent de la moyenne normale correspondante. Les lignes continues indiquent les valeurs obtenues sur les rats irradiés une fois, les lignes pointillées celles des rats irradiés deux fois. Chaque point des courbes représente la moyenne des valeurs obtenues sur 9 rats irradiés. Ces dosages, dont les valeurs furent rapportées à 1 mg d'azote, ont été faits après un, deux, quatre, six, huit, dix, quatorze, vingt et trente jours après l'irradiation. Sur ces courbes, nous pouvons observer les variations suivantes: la respiration, après une légère diminution initiale s'étendant sur un ou deux jours, revient pratiquement à la valeur normale et y reste. Des sept enzymes étudiés, quatre, soit: l'aldolase, la transaminase GP, la phosphatase alca-

* Note préliminaire. Communication présentée aux VI^{es} Journées Biochimiques Latines à Genève, 25-28 mai 1961.

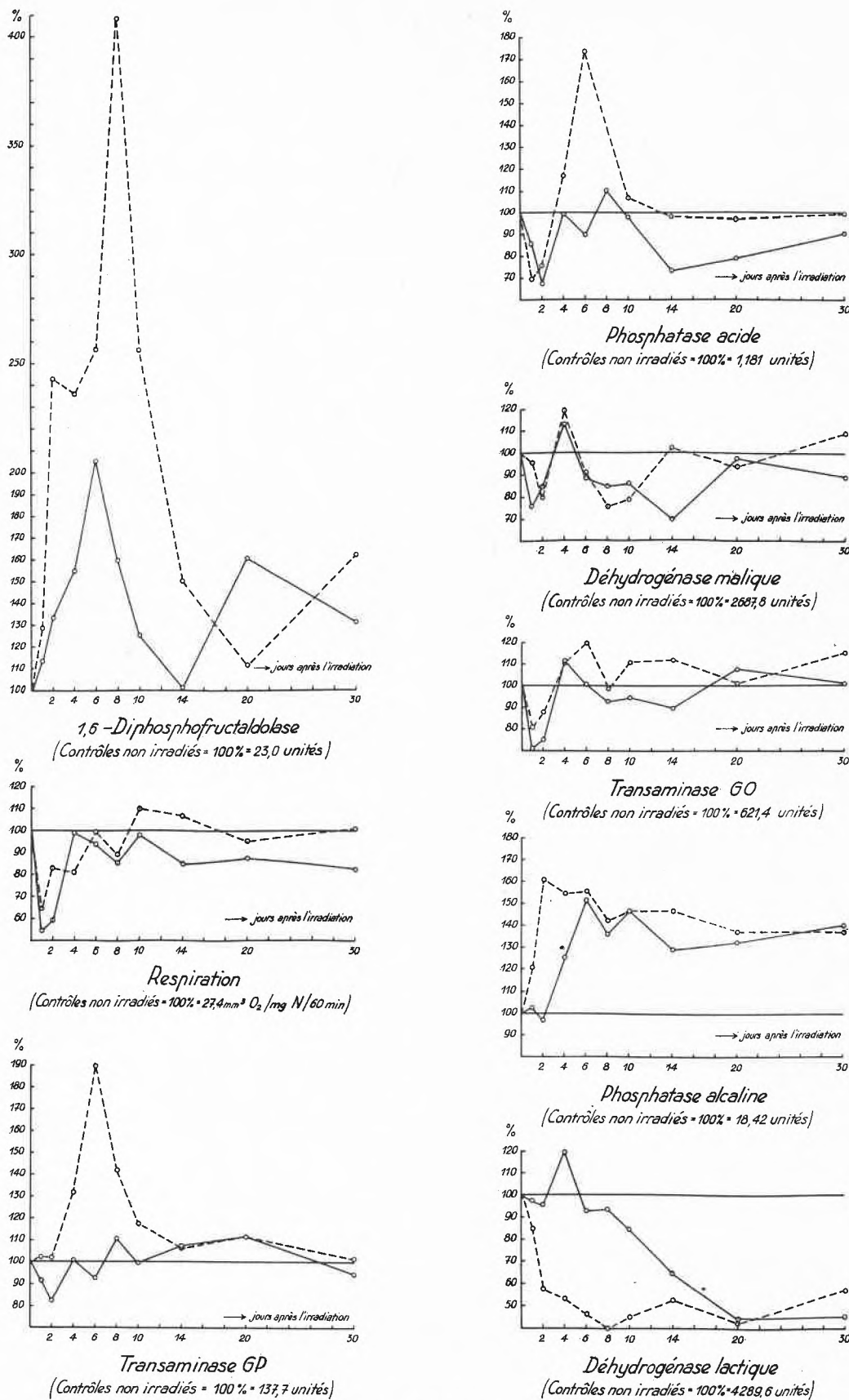


Fig. 1. Influences des rayons X sur la respiration et les activités enzymatiques de la moelle osseuse du rat
Doses appliquées: — 1 × 800 r - - - - - 2 × 800 r
Tests optiques: 1 unité = 0,001 ΔE²⁴⁰/min/mgN Phosphatase: 1 unité = 1 γ P/min/mgN

line et la phosphatase acide montrent en principe, pour une certaine période du moins, une *augmentation* de l'activité, précédée ou non d'une diminution initiale. La transaminase GP et la phosphatase alcaline reviennent à leurs valeurs de base au cours des trente jours. La phosphatase acide par contre se maintient à une valeur augmentée. Des trois autres enzymes, à savoir: la malicodéshydrogénase, la transaminase GO et la lactico-déshydrogénase, seul le dernier, le lactico-déshydrogénase, montre une *diminution* immédiate et persistante. La malicodéshydrogénase et la transaminase GO suivent en grande ligne les variations de la respiration, spécialement en ce qui concerne la diminution initiale.

Deux faits principaux ressortent de l'examen de ces variations:

- 1° Les changements en plus et en moins pour les rats irradiés une fois sont très semblables à ceux observés sur les rats irradiés deux fois. De plus, pour plusieurs enzymes l'effet de la double irradiation accentue encore ces changements. Nous y voyons un indice que les variations observées sont réellement dues à l'effet des rayons X.
- 2° En comparant le même jour après l'irradiation l'effet des rayons X sur l'activité de différents enzymes, on constate que quelques enzymes montrent une augmentation, d'autres une diminution d'activité. C'est ainsi que l'activité de l'aldolase est fortement augmentée du 2^e au 10^e jour tandis que celle de la dés-hydrogénase lactique est diminuée pendant la même période. Ceci exclut, à notre avis, la possibilité de rapporter ces changements à un facteur commun, comme l'a fait EICHEL¹ qui voulait expliquer l'effet

¹ H. J. EICHEL, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.* 95 (1957) 38.

des rayons X sur l'activité de la catalase par le seul changement de la teneur en azote de la fraction mitochondriale.

L'interprétation de ces courbes est difficile. Nous pouvons néanmoins envisager trois possibilités d'explication: la première serait que seulement certains enzymes soient lésés par l'irradiation. Cette destruction pourrait être accompagnée d'une augmentation compensatrice d'autres enzymes afin de permettre la bonne marche du métabolisme vital de la cellule par d'autres voies métaboliques. La seconde explication mettrait en jeu un changement de la fréquence de la population cellulaire sous l'effet de l'irradiation à laquelle, comme il est connu, certains types de cellules sont plus sensibles. Les activités enzymatiques trouvées seraient alors celles des cellules survivantes ou encore celles des cellules en régénération. Il est intéressant de comparer à ce sujet les travaux de BETZ² sur la régénération sélective des cellules myéloïdes et lymphatiques dans la moelle osseuse et la pulpe rouge splénique après irradiation aux rayons X à dose subléthale. La troisième explication serait la combinaison d'une diminution d'azote due à l'irradiation avec une lésion de certains enzymes seulement, d'où résulterait, suivant le cas, une augmentation ou une diminution de l'activité.

Il nous semble que, pour nous faire progresser dans l'appréciation du ou des facteurs qui sont à l'origine des changements enzymatiques observés, il faudrait combiner des dosages enzymatiques semblables aux nôtres à une étude morphologique de la moelle osseuse.

² H. BETZ, *C.R. Soc. Biol.* 147 (1953) 168, 171.

P. PORTMANN et C. D. SCHOELLER
Institut de chimie physiologique, Université, Fribourg

Recherches sur le Métabolisme de l'Apo-8'-caroténal*

Les expériences faites au cours de ces dernières années dans le domaine de la coloration artificielle des aliments ont amené d'importantes restrictions dans le choix des colorants autorisés.

Toutefois, pour des raisons multiples, on ne peut ou ne veut pas renoncer à la coloration de certains aliments. L'utilisation de colorants qui représentent des constituants naturels de notre nourriture permet la coloration alimentaire en même temps qu'une élimination de tout risque d'effets nuisibles pour le consommateur.

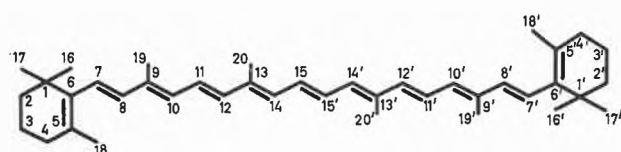
Les caroténoïdes liposolubles, largement distribués dans le règne animal et végétal, répondent aux exigences devant être remplies par un colorant alimentaire.

On a beaucoup utilisé des extraits naturels contenant une grande variété de substances diverses (en grande

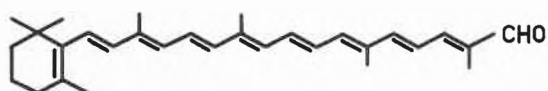
partie inconnues ou altérées). Aujourd'hui, ce sont les pigments de synthèse chimiquement purs, et dont le comportement dans l'organisme est plus ou moins connu, qui sont appliqués. La possibilité d'opérer la synthèse des caroténoïdes à l'échelle industrielle a permis l'utilisation du β -carotène, par exemple comme colorant alimentaire. Mentionnons également le lycopène, pigment rouge de la tomate, ou la torularhodine trouvée dans la levure. Une question importante est celle de la dose permettant d'obtenir l'intensité de coloration voulue. Il a été démontré récemment que le β -apo-8'-caroténal (C_{30}) et l'acide correspondant, l'acide β -apo-8'-caroténoïque (C_{30})

* Note préliminaire: Communication présentée aux VI^{es} Journées Biochimiques Latines à Genève, 25-28 mai 1961.

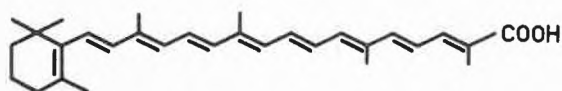
(figure 1) produisent en très petite concentration de hautes intensités de coloration. Le β -apo-8'-caroténal, possédant également une activité provitaminique A, est probablement un métabolite au cours de la dégradation du β -carotène. Le β -carotène peut en effet être transformé en vitamine A de deux manières. D'une part, une scission en deux molécules de vitamine A est possible, d'autre part, on peut assumer une oxydation partant de l'une des extrémités de la molécule et donnant naissance, entre autres, au β -apo-8'-caroténal. Celui-ci peut alors être transformé, ou bien en vitamine A par dégradation oxydative de la chaîne, ou bien en acide β -apo-8'-caroténoïque par oxydation directe de la fonction aldéhyde.



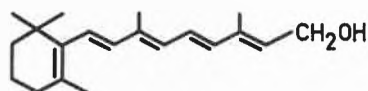
β - carotène



β - apo - 8' - caroténal (C₃₀)



acide - β - apo - 8' - caroténoïque (C₃₀)



vitamine A

Fig. 1

Nous nous sommes occupés spécialement de l'apo-8'-caroténal et de son comportement dans l'organisme du rat, de la poule et du singe au cours d'essais de toxicité, pour lesquels des doses de 50 mg/kg par jour avaient été choisies. On trouve dans le foie de rats, ayant reçu de l'apo-8'-caroténal comme seul caroténoïde dans leur nourriture, l'apo-8'-caroténal tel quel, ainsi qu'une quantité importante d'acide apo-8'-caroténoïque.

L'œuf de poule constitue, lui aussi, un objet d'étude très approprié. Nous avons donné à des poules nourries sans aucun apport de caroténoïdes une dose orale d'environ 1 mg d'apo-8'-caroténal par animal et par jour, et examiné ensuite le jaune de l'œuf. L'aldéhyde utilisé dans ces expériences était tritié stéréospécifiquement en 15-15', ce qui permettait de le déceler en quantités même infimes.

Il résulte de cette expérience que l'aldéhyde ainsi que l'acide correspondant sont responsables de la coloration du jaune d'œuf. En effet, la presque totalité de la radioactivité retrouvée était localisée dans l'acide apo-8'-caroténoïque dont les 9/10 étaient estérifiés, et le reste à l'état libre.

La quantité d'aldéhyde était insignifiante, elle put toutefois être décelée après condensation avec la rhodanine. L'administration prolongée de 1 mg d'apo-8'-caroténal par animal et par jour donne une concentration constante de 100-150 γ d'acide par jaune d'œuf. Une coloration décelable du jaune d'œuf peut toutefois être obtenue avec des doses d'environ 30 γ d'acide apo-8'-caroténoïque par jour.

Nous avons eu, par hasard, l'occasion de donner de l'apo-8'-caroténal à des singes rhésus. Après dissection, nous avons constaté que les graisses et le foie avaient une coloration orange qui manquait chez l'animal de contrôle, ce qui prouve une résorption partielle de l'aldéhyde.

Le foie contenait en plus de l'aldéhyde et de l'acide correspondant un métabolite dont le comportement chromatographique et spectrographique indique qu'il s'agit d'un caroténoïde acide de 24-25 atomes de carbone. En raison des quantités insuffisantes de cette substance il ne nous a pas encore été possible de l'isoler.

Nous avons également examiné des extraits de champignons et démontré l'existence d'un acide hydroxylé apparenté à l'acide β -apo-8'-caroténoïque (C₃₀). Des extraits de carottes et d'épinard contiennent également de petites quantités de caroténoïdes acides.

Nous avons lieu de croire que l'acide apo-caroténoïque ou des acides homologues sont des pigments naturels tout comme l'aldéhyde, ainsi que l'indiquent nos résultats spectrographiques et la chromatographie sur couche mince. Les très petites quantités trouvées jusqu'ici ont toutefois rendu impossible la préparation du corps cristallisé.

L'acide β -apo-8'-caroténoïque présente, comme colorant alimentaire, des qualités et propriétés intéressantes, et nous poursuivons nos recherches tendant à l'isoler d'un substratum naturel.

H. THOMMEN

Département de Recherches
sur les Vitamines et la Nutrition de la Maison
F. Hoffmann-La Roche & Cie. S. A., Bâle

Chronique Chronik Cronaca

Ehrungen

An der Jahresfeier des Philadelphia College of Textiles and Science wurde WERNER VON BERGEN, Leiter des Forschungsinstituts der Wollindustrie in Garfield (N. J.), zum Doktor *honoris causa* der Textilwissenschaft promoviert. Dr. VON BERGEN ist Bürger von Schattenhalb, in Bern geboren und hat seine Studien am Technikum Burgdorf als Diplomchemiker abgeschlossen. Nach mehrjähriger Arbeit in der schweizerischen Wollindustrie reiste er 1926 nach den USA, wo er auf seinem Fachgebiet eine reiche wissenschaftliche Forschungstätigkeit entfaltete.

Im Rahmen ihrer diesjährigen Generalversammlung verlieh der Schweizerische Verband für die Materialprüfungen der Technik den SVMT-Preis 1961 an Herrn Urs Wyss, Metallurge der Firma Maag Zahnräder AG, Zürich, in Anerkennung seiner Publikationen auf dem Gebiete der Metallurgie sowie für seine Verdienste als langjähriger Präsident der Schweizerischen Fachgruppe für Wärmebehandlung.

Prof. Dr. O. JAAG, Zürich, wurde zum Ehrenmitglied der Naturforschenden Gesellschaft Luzern ernannt.

Die Deutsche Akademie der Wissenschaften in Ostberlin hat Nobelpreisträger NIELS BOHR die Helmholtz-Medaille verliehen, die in früheren Jahren OTTO HAHN, MAX VON LAUE und GUSTAV HERTZ zuerkannt wurde.

Die US-Atomenergiekommission hat den Enrico-Fermi-Preis für 1961, der aus einer Medaille sowie 50 000 \$ besteht, an Dr. H. BETHE, Professor für Physik an der Cornell University, Laboratory of Nuclear Studies, Ithaca (N. Y.), verliehen. Dr. BETHE ist in Straßburg geboren und Schüler von A. SOMMERFELD. 1933 emigrierte er nach den USA.

3. *Paul-Karrer-Vorlesung*. Zum drittenmal wurde dieses Jahr die von der schweizerischen chemischen Industrie gestiftete Paul-Karrer-Medaille verliehen. Sie wurde vom Rektor der Universität Zürich, Professor H. STRAUMANN, dem schwedischen Nobelpreisträger Professor ARNE TISELIUS überreicht. In der mit der Verleihung der Medaille verbundenen Paul-Karrer-Vorlesung sprach Professor TISELIUS über seine an der Universität Uppsala entwickelten Trennmethoden und ihre Anwendung auf biochemische und organisch-chemische Probleme.

Eidgenössische Technische Hochschule. Die Konferenz der ordentlichen und außerordentlichen Professoren der ETH hat zum neuen Rektor für die am 1. Oktober 1961 beginnende zweijährige Amtszeit Prof. Dr. sc. techn. WALTER TRAUPEL gewählt.

– Dr. HEINI GRÄNICH, zurzeit Associate Professor of Physics and Ceramic Engineering an der Universität von Illinois (USA), wurde auf den 1. Juli 1961 zum außerordentlichen Professor für Experimentalphysik, insbesondere Festkörperphysik, gewählt. – Auf Beginn des Wintersemesters 1961/62 haben sich an der Abteilung für Naturwissenschaften als Privatdozenten habilitiert: Dr. sc. nat. MARC GRÜNENFELDER für das Gebiet Petrographie und Lagerstättenkunde und Dr. sc. nat. HANS-ULRICH BAMBAUER für das Gebiet der Mineralogie.

Universität Bern. Mit Hilfe eines persönlichen Beitrages des schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung ist an der medizinischen Fakultät ein vollamtliches Extraordinariat *ad personam* geschaffen worden. An diese Stelle wurde Dr. phil. ERNST FRIEDRICH LÜSCHER, zurzeit Abteilungsleiter beim Blutspendedienst des Schweizerischen Roten Kreuzes in Bern und Privatdozent an der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät, gewählt. Professor LÜSCHER wird Vorlesungen über Anwendung der Biochemie auf medizinische Fragestellungen halten. – Es haben sich habilitiert: Dr. med. ALFRED HÄSSIG, Direktor des Zentrallaboratoriums des Blutspendedienstes, für Immunpathologie, Transfusionswesen und forensische Serologie, und Dr. med. et phil. IRMA TSCHUDI-STEINER für pharmazeutische Spezialgebiete (Umhabilitierung von der Universität Basel).

Universität Zürich. Dr. med. HANS CARL SOMOGYI hat sich für das Gebiet der Hygiene mit besonderer Berücksichtigung der Ernährungsforschung habilitiert.

Verleger H. R. Sauerländer †. In Aarau ist Verleger HEINRICH REMIGIUS SAUERLÄNDER im Alter von 79 Jahren gestorben. Der Verstorbene war der Urenkel des Begründers der heutigen Verlagsanstalt, die ihren Betrieb im Jahre 1805 aufgenommen hat. Er präsidierte auch den Schweizerischen Buchhändler- und Verlegerverein.

J. H. Northrop, Professor für physiologische Chemie an der Universität von California, Berkeley (USA), Nobelpreisträger für Chemie 1946, vollendete am 5. Juli 1961 das 70. Lebensjahr.

Informations Informationen Notizie

Tagung des internationalen Komitees für elektronische Thermodynamik und Kinetik (CITCE). Die 13. CITCE-Tagung wird vom 24. bis 29. September 1962 in Rom stattfinden. Es sind Sitzungen der folgenden Kommissionen vorgesehen: Elektrochemische Nomenklatur; Experimentelle Methoden der Elektrochemie; Batterien und Akkumulatoren; Korrosion; Elektrochemische Kinetik; Elektrochemie der hohen Temperaturen. Hauptthema der Tagung: «Neuere Methoden zur Untersuchung der Elektrodenkinetik und ihre Anwendungen (z. B. neue Aspekte der Methodik und der Anwendungen der oszillographischen Polarographie; der rotierenden Scheibe; von potentiostatischen und potentiometrischen Messungen; von Wechselstrommessungen). Korrespondenz betreffend die Teilnahme an dieser Tagung kann an den Generalsekretär, PD Dr. N. IBL, Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Universitätsstraße 6, Zürich, geschickt werden. Titel von Vorträgen sind vor dem 1. Mai 1962, Zusammenfassungen vor dem 1. Juni 1962, einzureichen.

Chemikertreffen in Wien 1961. Die Gesellschaft Deutscher Chemiker und der Verein Österreichischer Chemiker veranstalten gemeinsam vom 12. bis 14. Oktober 1961 in Wien das Chemikertreffen 1961. Neben zwei Plenarvorträgen von Professor H. J. EMELÉUS, Cambridge (England), und Professor R. HUISGEN, München, sind zahlreiche Kurzreferate in drei Parallelsitzungen auf dem Programm sowie gesellschaftliche Veranstaltungen. Programm und Anmeldevordrucke sind zu beziehen durch das Sekretariat des Vereins Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, Wien V.

Mostra delle Apparecchiature Chimiche – Convegno dei Chimici d'Italia. In Verbindung mit der 1. Mostra delle Apparecchiature Chimiche (MAC-61) wird in Mailand vom 2. bis 5. Oktober 1961 ein Kongreß veranstaltet mit dem Thema: Il Chimico nella Vita Moderna. Adresse: Convegno-Mostra MAC-61, Via Desiderio da Settignano 13, Milano.

13. Pittsburger Kongreß über analytische Chemie und angewandte Spektroskopie. Dieser Kongreß findet vom 5. bis 9. März

1962 im Penn-Sheraton Hotel in Pittsburgh statt. Vortrag-anmeldungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie und der Spektroskopie nimmt bis zum 16. Oktober 1961 entgegen: Dr. CHARLES F. GLICK, Program Chairman, The Thirteenth Pittsburgh Conference, Applied Research Laboratory, United States Steel Corporation, Monroeville, Pennsylvania (USA).

Internationale Kunststofftagung. Als Auftakt zur 3. Internationalen Kunststoffmesse «macro Plastic», welche vom 18. bis 25. Oktober 1962 in Utrecht stattfindet, wird vom 15. bis 17. Oktober 1962 eine Tagung über «Auswahlprobleme auf dem Gebiete der Kunststoffe» in Amsterdam veranstaltet. Folgende Themen sind vorgesehen: Auswahl des Materials; Auswahl der Formgebungstechnik; Auswahl der Maschine und der Hilfsgeräte; Auswahl des Umfangs der Automatisierung, Organisation und Sekretariat: N. V. t' Raedthuys, Tesselschade-straat 5, Amsterdam (W).

6. Internationaler Kongreß für die Aufbereitung von Erzen und anderen mineralischen Rohstoffen. Dieser Kongreß soll in der Zeit vom 26. Mai bis zum 2. Juni 1963 in Cannes (Südfrankreich) stattfinden. Im Anschluß daran werden technische Exkursionen in Frankreich und anderen Mittelmeerländern durchgeführt. Fachkollegen, welche in der Lage wären, einen Kongreßbeitrag in deutscher Sprache zu liefern, werden gebeten, sich sobald wie möglich in Verbindung zu setzen mit der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute, Fachausschuß für Erzaufbereitung, Clausthal-Zellerfeld, Schließfach 51, oder mit Direktor Dr.-Ing. E. PUFFE, Ibbenbüren (Westfalen), Voßhügel 8.

IUPAC-Kongreß 1961. Auszüge aus allen registrierten Referaten, die anlässlich des 18. Internationalen Kongresses für Reine und Angewandte Chemie in Montreal gehalten werden, werden in Buchform veröffentlicht und allen registrierten Tagungsteilnehmern unentgeltlich zur Verfügung gestellt. Weitere Interessenten können das Buch zum Preise von \$ 6.00 beziehen durch: Book Department, University of Toronto Press, Toronto 5, Kanada.

Englische Ausgabe der «Angewandten Chemie». Wie der Verlag Academic Press, New York/London, mitteilt, wird er vom Januar 1962 an in Verbindung mit dem Verlag Chemie, Weinheim, eine internationale Ausgabe der *Angewandten Chemie* in englischer Sprache herausgeben. Diese wird monatlich erscheinen und eine Auswahl von Artikeln, kurzen Mitteilungen, Kongreßberichten und Buchbesprechungen aus der halbmonatlich erscheinenden deutschen Ausgabe bringen. Der Redaktor der deutschen Ausgabe, Dr. W. FÖRST, hat ebenfalls die Oberaufsicht über die internationale Ausgabe inne.

Journal of Medicinal and Pharmaceutical Chemistry. Die American Chemical Society wird im Januar 1962 von Interscience Publishers, Inc., die Herausgabe des 1959 von Dr. BURGER und Dr. BECKETT, London, gegründeten *Journal of Medicinal and Pharmaceutical Chemistry* übernehmen. Dr. BURGER und Dr. BECKETT werden weiterhin mit der Redaktion betraut. Im Jahre 1963 soll der Titel der Zeitschrift abgeändert werden in *Journal of Medicinal Chemistry*.

Neue Zeitschriften. Pergamon Press, Oxford, kündigt mit Beginn diesen Sommer die Herausgabe von zwei neuen internationalen Zeitschriften an: *Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* und *Corrosion Science*.

Neues Laboratorium für Anwendungstechnik von Kunststoffen. Ende Juni wurde in Versoix (Genf) das erste Laboratorium der Union Carbide für technische Beratung offiziell eingeweiht. In diesem neuen Laboratorium sollen vor allem Fragen der Anwendungstechnik behandelt und neue Möglichkeiten für die europäische Kunststoffindustrie entwickelt werden. Das neue Laboratorium wird sich unter anderem mit Polyäthylen, Polystyrol, PVC-Kopolymeren und Phenolpreßmassen befassen. Es ist nicht nur mit Apparaten zur Prüfung von Kunststoffen und Fertigprodukten eingerichtet, sondern auch mit einem kom-

pletten Maschinenpark ausgerüstet, um unter denselben Bedingungen wie in der Praxis arbeiten zu können.

ICI und Emser Werke. Die ICI (England) haben für ihr Interessengebiet die technischen Grundlagen und die Patentrechte für das neue Emser Verfahren zur Herstellung von Caprolactam und Nylon-6-Polymerisat erworben.

Kautschuk-Daten Ausgabe 1961. Nebst einigen technischen Angaben enthält dieses kleine Heft 18 graphisch-tabellarische Darstellungen über Erzeugung und Verbrauch von Natur- und Synthesekautschuk, Produktionsgebiete, Weltvorräte, Preis, Verbrauch usw. Es kann kostenlos bezogen werden durch den Herausgeber: Internationales Kautschukbüro, Sektion Schweiz, Badenerstraße 29, Zürich 4, Bestellnummer: IKS 344.

Tätigkeitsberichte 1960 der Dechema. Die Tätigkeitsberichte 1960 der Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, bringen auf 76 Seiten einen umfassenden Überblick über die Arbeiten und Ergebnisse dieses gemeinnützigen technisch-wissenschaftlichen Vereins. Die Druckschrift ist kostenlos erhältlich bei der Dechema, Frankfurt am Main, Postfach 7746.

Der Jahresbericht 1960 der Arbeitsgemeinschaft Korrosion, der in Heft 5, Mai 1961, Seite 333-345 der Zeitschrift *Werkstoffe und Korrosion* veröffentlicht wurde, ist als Sonderdruck erschienen und kann, soweit die Auflage ausreicht, bei der Dechema, Frankfurt am Main, Postfach 7746, kostenlos bezogen werden.

Natural Rubber, Annual Report 1960. Diese soeben herausgekommene Druckschrift im Umfang von 35 Seiten kann von Interessenten kostenlos bezogen werden bei The Natural Rubber Bureau, 19, Buckingham Street, London, WC 2.

Versammlungen, Kongresse

Tagung über Abwasserreinigung

Am 23. Juni 1961 trafen sich die Mitglieder des Verbandes Schweizerischer Abwasserfachleute in Luzern zu einer Tagung, welche dem Thema «Abwasserreinigung in Luzern und in den Nachbargemeinden» gewidmet war. Stadtgenieur J. JAKOB berichtete über Planungsarbeiten, die in der Nachkriegszeit für die Region Luzern von einem Zweckverband geleistet wurden. Sie sind in einem im Jahre 1956 verfaßten Bericht zusammengestellt und betreffen die Verkehrssanierung, den Schutz des Landschaftsbildes, die Gestaltung von Sportplätzen und Anlagen sowie die Abwasserbeseitigung. Das Problem der Abwasserreinigung mußte aber noch eingehender studiert werden. Es war ein Kostenvergleich zwischen sechs Projektvarianten aufzustellen. Von den geprüften Vorschlägen erhielt derjenige den Vorzug, bei welchem die gemeinsame Behandlung aller Abwässer der in Frage kommenden Gemeinden vorgesehen ist. Beim heutigen Stande der Planung sollen die Abwässer der Stadt Luzern mit denjenigen der Gemeinden Kriens, Horw, Meggen, Littau und Emmen einer Sammelreinigungsanlage im Schiltwald an der Reuß zugeführt und daselbst gemeinsam behandelt werden. – Im zweiten Referat berichtete Herr H. SCHLAPFER, Luzern, über eine Reihe interessanter Einzelheiten der Projekte sowie über die Entlastungsbauwerke im Sammelkanal am rechten Reußufer in der Stadt Luzern. – Hierauf referierte Dr. H. MEIER-CATTANI, Sekretär des Staatswirtschaftsdepartements des Kantons Luzern, über den «Stand der Planung im Kanton Luzern auf dem Gebiete des Gewässerschutzes» und legte dar, an welchen Orten im Kanton die dringlichen Abwasserprobleme liegen und wie sie gelöst werden sollen. – Den Abschluß der Tagung bildete eine Besichtigung von Entlastungsbauwerken des Kanalisationsnetzes der Stadt Luzern. Die bei prächtigem Wetter abgehaltene Versammlung bot den Teilnehmern viel Wissenswertes und neue Anregungen.

F. Zehender

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie
Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Mai 1961, verglichen mit Mai des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export				Import				
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Mai 1961	Total Jan.-Mai 1961	Mai 1960	Total Jan.-Mai 1960	Mai 1961	Total Jan.-Mai 1961	Mai 1960	Total Jan.-Mai 1960
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	2846	12365	2889	13459	11376	50142	9670	44100
Organische chemische Erzeugnisse	29	32591	184099	32559	169042	32536	153828	28805	135000
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	30566	148577	28513	135435	4646	23231	3834	19884
Düngemittel	31	274	709	297	645	2917	12040	2387	12613
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinten	32	37916	185011	35270	172999	7459	33731	5925	27260
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	4592	22678	4995	21403	3323	11788	2288	8954
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	3504	16768	3586	16857	2223	10165	1589	6883
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	763	3300	707	3018	1179	5061	589	3532
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegerungen; leicht entzündliche Stoffe	36a	82	1525	117	373	178	841	117	517
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37b	19	73	13	62	250	1096	184	804
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	7207	47833	10240	55450	4562	22752	4132	17495
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktivmassen und Kautschukwaren	39	9861	38831	9630	45211	19873	92460	14905	74129
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div. c	2552	13358	2199	11706	13041	47953	9646	40456
Total		132773	675127	131015	645660	103563	465088	84071	391627

Die gesamtschweizerische Ausfuhr/Einfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen für den Monat Mai 1961, kumulativ für Januar bis Mai 1961, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	Mai 1961	Total Jan.-Mai 1961	Mai 1960	Total Jan.-Mai 1960	Mai 1961	Total Jan.-Mai 1961	Mai 1960	Total Jan.-Mai 1960
Maschinen und Apparate	160721	812131	153700	701928	110183	499144	79865	345410
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	45535	198026	39522	175217	37894	179346	26512	128037
Optische, medizinische Instrumente und Apparate	30003	134698	23175	119958	15200	70377	11916	50564
Diverse Fahrzeuge	3074	21983	5887	26063	98610	514911	88935	390773
Diverse Metalle	37536	183074	35705	167585	142399	676072	104966	479646
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	19555	95135	15843	74883	20943	125234	26832	92043
Uhren	104893	471102	98404	442500	3305	15589	2944	10737
Chemische Erzeugnisse	132773	682436	131020	645665	103563	465088	84071	391627
Textilien	78314	425903	79870	421145	77287	460791	73893	384137
Erzeugnisse übriger Industrien	80619	399008	80608	376522	358048	1649561	321471	1479137
Total	693023	3423496	663734	3151466	967432	4656113	821405	3752131

a Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10. - b Nur Position 3708.01. - c Die Rubrik «Diverse Kapitel» bezieht sich auf Waren der folgenden Kapitel und Positionen: 5 0508.10, 0514. - 7 0706. - 11 1108, 1109. - 12 1201.30, 1207, 1208. - 13 1301, 1302, 1303. - 15 1502.01, 1503.01, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. - 19 1901, 1902. - 21 2107.10. - 22 2208.20. - 23 2305.01. - 25 2501.40, 2502, 2503, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2519, 2529, 2530, 2531. - 27 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40, 2711, 2712, 2713, 2714.10. - 40 4006.10/20/30. - 48 4812.01. - 59 5910.01.

Indien

Die neue Verordnung über die Herkunftsbezeichnungen, die ursprünglich am 1. Juli 1961 in Kraft treten sollte, wird voraussichtlich erst am 1. Oktober 1961 wirksam werden.

Japan

Im Zuge der Liberalisierung der Einfuhr wird in japanischen Handelskreisen damit gerechnet, daß die Regierung in Kürze u. a. auch die Einfuhr von Benzol und Toluol freigeben wird.

Taiwan

Die Regierung von Taiwan hat den Taiwan-\$ mit Wirkung vom 1. Juni 1961 an von 36,08 auf 40 neue Taiwan-\$ je US-\$ abgewertet. Die Bank von Taiwan wird auch weiterhin sämtliche Devisengeschäfte mit einer Abgabe von 0,25 % belasten.

Kolumbien

Vor kurzem wurde mit einem Anfangskapital von 21 Millionen Pesos die Compañia Organizadora de Abonos y Productos Químicos (Aproqui) gegründet. Die Gesellschaft beabsichtigt, in Kartagena eine Fabrik zu errichten, die täglich 400 Tonnen Mischdünger und 200 Tonnen Harnstoff herstellen soll. Die Produktion soll allenfalls auf andere Produkte erweitert werden. Man erwartet, daß die Gesellschaft, zusammen mit der Industria Colombiana de Fertilizantes in Barrancabermeja, den gesamten Bedarf des Landes decken wird.

Paraguay

Die paraguayische Zentralbank hat mit Wirkung ab 29. Juni 1961 die Einfuhrabgaben von bisher 20 % um 4 % auf 24 % des cif-Wertes erhöht.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Die Flammenspektalanalyse. Von W. SCHUHNECHT. «Die chemische Analyse», Band 48. VIII + 258 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1961. Gebunden DM 69.-. – Das vorliegende von einem Pionier und aktiven Bearbeiter der Flammenspektalanalyse geschaffene Buch über Flammenphotometrie stellt eine Anleitung zum Gebrauch dieses analytischen Hilfsmittels dar. Indem die physikalischen Grundlagen nur kurz erwähnt, die praktischen Gesichtspunkte aber eingehend behandelt werden, ist das Buch von SCHUHNECHT für einen weiten Kreis von Chemikern, Biologen, Medizinern, Geologen, Petrographen u. a. nützlich; die elementare Darstellung prädestiniert es hauptsächlich zum Laboratoriumshilfswerk. – Nach detaillierter Beschreibung der experimentellen Hilfsmittel (Brenner, Flammen, Filter, Detektoren usw.) gibt der Verfasser eine Übersicht über die mannigfachen Beeinflussungsmöglichkeiten flammenphotometrischer Analysen durch Versuchsbedingungen und vor allem durch die anwesenden Elemente und Verbindungen. In dieser für die Flammenphotometrie wichtigen Kritik liegt u. E. der Wert des Buches, zusammen mit der Sammlung von etwa 20 erprobten und detailliert besprochenen Analysenverfahren. – Erwähnenswert ist ferner die reichhaltige Liste von Literaturzitaten aus den Jahren 1929 bis 1959. Zweifellos wird das Buch SCHUHNECHTS der Zielsetzung seines Verfassers gerecht, und man kann nur bedauern, daß dessen Preis so hoch ist.

H. H. Günthard

Isotope Effects on Reaction Rates. Von L. MELANDER. VI + 181 Seiten. The Ronald Press Company, New York 1960. Gebunden \$ 6.00. – Dieses Werk beginnt mit einer sehr klaren Einführung in die Theorie der Isotopeneffekte bei chemischen Gleichgewichten und Reaktionsgeschwindigkeiten auf statistischer Grundlage. Es wird deutlich darauf hingewiesen, daß man bei der Berechnung kinetischer Isotopeneffekte entweder die direkte Methode oder das Verfahren von BIGEISEN anwenden kann. Die einzuführenden Vereinfachungen sowie die Vor- und Nachteile beider Methoden werden ausführlich behandelt. Darauf folgt ein Kapitel, das auf die Auswertung von Tracer-Experimenten zur Ermittlung der Isotopeneffekte (Verhältnisse von Geschwindigkeitskonstanten) eingeht. Die weiteren Kapitel fassen die wichtigsten Resultate experimenteller Bestimmungen kinetischer Isotopeneffekte auf organische Reaktionen zusammen unter Berücksichtigung der Literatur bis Mitte 1959. Für einfache Beispiele werden numerische Berechnungen unter Einsatz gemessener IR-Frequenzen durchgeführt und mit den experimentellen Daten verglichen. Weiterhin wird die Untersuchung von Reaktionsmechanismen mit Hilfe von H- und C-Isotopeneffekten an einigen wichtigen Beispielen behandelt. – Die Darstellung ist trotz der Kürze in bezug auf das Wesentliche eingehend und gründlich und sehr gut lesbar. Das Werk kann allen Interessenten sowohl für das Gebiet der Isotopeneffekte an sich als auch für deren Anwendung auf Reaktionsmechanismen bestens empfohlen werden.

A. V. Willi

Biological Activities of Steroids in Relation to Cancer. Von G. PINCUS und E. P. VOLLMER. XVI + 530 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden 107s 6d. – Im Jahre 1956 begann im «Cancer Chemotherapy National Service Center» ein endokrinologi-

sches Forschungsprogramm zu laufen, das die Rolle der Steroide in der Carcinogenese und bei der Behandlung von experimentellen und klinischen Tumoren abklären sollte. Eine große Anzahl von Verbindungen, insbesondere von Steroiden, wurde in diesem Sinne geprüft. Im Oktober 1959 fand eine Konferenz über die biologische Aktivität der Steroide in bezug auf das Krebsproblem statt mit dem Ziel, die erreichten Resultate auszuwerten und die Situation zu überprüfen. Es wurden insgesamt 32 Vorträge gehalten, denen jeweils eine Diskussion folgte. Das vorliegende Werk ist der Bericht über diese Tagung. Die Diskussionsthemen gliedern sich in vier Hauptgruppen, nämlich: 1. Struktur der Steroide und ihre Funktion, 2. Metabolismus der Steroide und Biochemie, 3. Steroide und experimentelle Tumoren und 4. Hormone und menschlicher Krebs. Es würde zu weit führen, an dieser Stelle auf die Einzelheiten der Referate und die Problematik eines derartigen Forschungsprojekts einzugehen. Von den mehr chemischen Themen des sehr komplexen Gebietes seien immerhin der schöne Artikel von J. FRIED (Recent Advances in Steroid Chemistry) und derjenige von LEWIS L. ENGEL (Recent Studies on Estrogen Metabolism) hervorgehoben. Das Ende 1960 erschienene Buch gibt einen guten Überblick über den Stand der Kenntnisse im Jahre 1959. Es wird dem Spezialisten viele interessante Hinweise und Anregungen vermittelt.

Ch. Tamm

Applied Thermodynamics. Von S. H. BRANSOM. IX + 230 Seiten. Van Nostrand Company, London/Toronto/New York 1961. Broschiert 30s.-. Von den zahlreichen Lehrbüchern der chemischen Thermodynamik unterscheidet sich die vorliegende Einführung dadurch, daß sie auf die besonderen Bedürfnisse der Verfahrenstechnik zugeschnitten ist. So enthält sie z. B. einen Abschnitt über Gasströmungen sowie ein ausführliches Kapitel über die Thermodynamik der Destillation, Gebiete, die in Thermodynamik-Büchern ähnlichen Umfangs sonst nur kurz oder gar nicht behandelt werden. – Im übrigen kommen nach einer Einführung der Grundbegriffe und der wichtigsten Gesetzmäßigkeiten der Thermodynamik vor allem zur Sprache: die Zustandsdiagramme (H-S-, T-S-Diagramme usw.); die Eigenschaften realer Stoffe, einschließlich der reduzierten Zustandsgleichungen; die chemischen und physikalischen Gleichgewichte. Im allgemeinen ist die Darstellung des Stoffes wesentlich weniger ausführlich als im Standardwerk der *Verfahrenstechnischen Thermodynamik* von B. F. DODGE. Das Buch bringt aber eine wohl ausgewogene Übersicht des gesamten Gebietes. Die Anwendungsbeispiele sind gut gewählt, und die Sprache ist präzise und klar. Auf S. 163 ist allerdings die Aussage nicht richtig, daß die von einer elektrochemischen Zelle geleistete reversible Arbeit nur einem Teil der Wärmetönung der in der Zelle ablaufenden chemischen Reaktion entspricht und daß ein Teil dieser Wärme stets als solche an die Umgebung abgegeben wird. In der Gleichung $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ kann nämlich ΔS sowohl negativ wie auch positiv sein, und es ist somit möglich, daß die von der Zelle gelieferte elektrische Energie, welche ΔG entspricht, größer als die Wärmetönung ist. Diese Bemerkung soll aber den Wert des Buches keineswegs schmälern. Es kann dem Studierenden sowie jedem, der sich in die physikalisch-chemischen Grundlagen der chemischen Technologie einarbeiten will, bestens empfohlen werden.

N. Ibl

Chemie und Technologie der Silikone. Von W. NOLL. XVI + 460 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1960. Gebunden DM 39.80. – Das vorliegende Buch gliedert sich in zwei Hauptabschnitte. Der erste Teil (Kapitel 1 bis 7) widmet sich der Chemie der Silicone. Er umfaßt Chemismus und molekularen Aufbau, Geschichtliches und Wirtschaftliches. Es folgt die Beschreibung der Herstellung organosubstituierter Silane mit nicht funktionellen und funktionellen Gruppen und die Darstellungsmethoden der Organopolysiloxane. Die folgenden, sehr ausführlichen Abhandlungen über die Moleküleigenschaften und das physikalisch-chemische Verhalten der Polysiloxane stellen wohl den wichtigsten Teil des Buches dar. In einem weiteren Kapitel werden die Organosiloxane mit anderen Komponenten, wie etwa Bor, Aluminium und Titan, sowie Verbindungen mit Kohlenstoff-Silicium-Konfiguration und die sich daraus ergebenden hochpolymeren Produkte beschrieben. – Der zweite Teil behandelt vorwiegend anwendungstechnische Belange der Siliconprodukte wie etwa die Weiterverarbeitung der Polysiloxane zu den technischen Produkten, deren Eigenschaften, Verarbeitungs- und Applikationsmöglichkeiten als Werkstoffe sowie Methoden zur Identifizierung und Analyse siliciumorganischer Verbindungen. – Die gründliche Sachkenntnis des Verfassers auf dem Silicongebiet ließen hier ein Buch entstehen, das in seiner klaren, übersichtlichen und anschaulichen Konzeption den umfangreichen Stoff über die Chemie und Technologie der Silicone in hervorragender Weise zusammenfaßt. Zahlreiche Tabellen und Abbildungen ergänzen den Text, und die vielen Literatur- und Patenzitate erleichtern Studien der Originalarbeiten. Das Buch ist sowohl für den in der Forschung wie in der Industrie tätigen, aber auch für den Studierenden ein Standardwerk von großem Wert und kann in jeder Beziehung bestens empfohlen werden. F. Held

The Periodic Table. 2nd Edition. Von D. G. COOPER. X + 93 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1960. Broschiert 7 s 6 d. – Der Studierende hat in den ersten Semestern oft den Eindruck, daß die organische Chemie um vieles systematischer sei als die anorganische Chemie. Dieser Eindruck besteht zu Recht, solange der angehende Chemiker keine eingehendere Kenntnis der Atomtheorie und ihrer Anwendung im Periodischen System hat. Das vorliegende Taschenbuch will eine erste Bekanntschaft vermitteln. Der Verfasser hat sich bemüht, vorab die *chemische Ähnlichkeit* der in Gruppen und Untergruppen zusammengefaßten Elemente zu demonstrieren, ohne sämtliche Eigenschaften vom Atombau aus « abzuleiten ». Dadurch bleibt die ganze Darstellung auf dem Boden der chemischen Realität. Man möchte das Buch jedem, der sich um das Verständnis der anorganischen Chemie bemüht, warm empfehlen. P. Schindler

Cahiers de synthèse organique. Par J. MATHIEU, A. ALLAIS et J. VALLS. Masson et Cie, Paris 1961. Volume VII, 309 pages, relié 110 NF. Volume VIII, 234 pages, relié 85 NF. – Nous avons déjà eu l'occasion de dire et de répéter ici tout le bien que nous pensions de cette très intéressante collection des *Cahiers de synthèse organique*. Les volumes VII et VIII qui viennent de paraître et qui contiennent les cahiers 18 et 19 ne le cèdent en rien à leurs prédécesseurs ni dans la qualité du texte ni dans l'élégance de la présentation. Ces deux cahiers traitent du thème général des carbocyclisations: le premier, des carbocyclisations monomoléculaires ou intramoléculaires c'est-à-dire des transformations qui permettent de créer des systèmes carbocycliques ou hétérocycliques par condensation intramoléculaire entre deux atomes de carbone et le second, des carbocyclisations polymoléculaires ou intermoléculaires, autrement dit de la formation de carbocycles ou d'hétérocycles par condensation simultanée au niveau d'atomes de carbone de deux ou plusieurs tronçons carbonés ou mixtes (exemple typique: la condensation diénique). – Le plan de l'ouvrage est identique à celui des volumes précédents: principes, mécanismes de réaction et applications, les méthodes étant groupées par type de condensation. Le chapitre des mécanismes de réaction est très peu développé, car l'on retrouve ici, appliquées à la cyclisation, la plupart des réactions de condensation intermoléculaire déjà étudiées dans les volumes précédents. Les tableaux sont riches et d'une lecture aisée et nous avons particulièrement apprécié la table finale qui récapitule tous les systèmes cycliques étudiés et permet de retrouver très facilement dans l'ouvrage toutes les méthodes capables de les créer. – L'importance des structures cycliques en chimie organique est évidente. Les ouvrages soumis, qui seront complétés par d'autres traitant des « hétérocyclisations », donnent une vue d'ensemble très complète du problème soit au point de vue théorique soit au point de vue des applications pratiques; ils seront donc extrêmement utiles et même précieux pour tout chimiste. H. Chardonnens

Rechnen in der Chemie. 2. Teil: *Chemisch-technisches und physikalisch-chemisches Rechnen unter Berücksichtigung der höheren Mathe-*

matik. Von W. WITTENBERGER. Zweite, neubearbeitete Auflage. X + 498 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1960. Gebunden Fr. 50.20. – Es hilft nicht viel, physikalisch-chemisch-technische Gesetze bloß zu kennen. Man muß sie auch anzuwenden verstehen, und das wird nur durch Üben erreicht. Diese Einsicht hat sich in neuerer Zeit ziemlich allgemein durchgesetzt, erschien doch in den letzten Jahren eine ganze Reihe entsprechender Anleitungen (z. B. WOLFENDEN, SILLÉN-LANGE-GABRIELSON, GUGGENHEIM, FROMHERZ, ASMUS). Zu ihnen gesellt sich das Buch von WITTENBERGER. – Auf den ersten 144 Seiten gibt der Verfasser zunächst einen Abriss der mathematischen Grundlagen, der sehr dienlich sein dürfte, nicht nur für den Zweck des Buches selbst, sondern für physikalisch-chemische Arbeiten überhaupt (einige Stichworte: Determinanten, Funktionen und ihre Darstellung, Differential- und Integralrechnung und ihre Anwendung auf physikalisch-chemische Probleme, Auswertung und Darstellung von Meßergebnissen, Näherungsverfahren, graphische Papiere, Nomogramme, Ausgleichsrechnung, Fehlerrechnung). – Den Hauptteil des Buches nehmen kurze Erörterungen physikalisch-chemischer Gesetze ein, die jeweils durch Zahlenbeispiele illustriert werden. Daran schließen meist einige verwandte Aufgaben an, deren Lösungen am Schluß des Buches zu finden sind. Der Autor war dabei offensichtlich bestrebt, seinen Ausführungen eine möglichst breite Basis zu geben. Das hat zur Folge, daß neben anspruchsvollen Beispielen und Aufgaben auch solche stehen, die eher der Mittelschulstufe entsprechen (z. B. Berechnung von Flaschenzügen), neben interessanteren, bei denen es bei geringem Rechenaufwand auf das « gewußt wie » ankommt, auch solche, bei denen nicht viel mehr zu tun bleibt als Zahlenwerte in eine gegebene Formel einzusetzen, neben Literaturbeispielen (bei denen die Zitierung der Originalliteratur erwünscht wäre!) auch konstruierte Beispiele. Die vom Autor gewählte Gestaltung hat den Vorteil, daß für sehr verschiedenartige Probleme Modellrechnungen vorliegen, die gegebenenfalls nur übertragen werden müssen. – Einige Punkte, die bei der Durchsicht aufgefallen sind: S. 70: Watt. 1 W. = 1,986 calgrad⁻¹. S. 203: Abb. 93. Die Kurven für die flüssige und die gasförmige Phase haben in den Extremen eine gemeinsame horizontale Tangente. In schematischen Zeichnungen sollten typische Eigenschaften deutlich hervortreten. S. 214–5: Interessanter als die Frage, ob die Langmuirsche oder die Freundlichsche Isotherme die N₂-Adsorption bei tiefen Temperaturen richtiger wiedergibt, wäre ein Beispiel für die BET-Isotherme, die heute meistens verwendet wird. Schließlich wäre zu wünschen, daß man sich endlich über die Symbole thermodynamischer Größen einigt; speziell für die Enthalpie ist *H* international so gebräuchlich, daß die Verwendung von *J* nicht verständlich ist. – Das Buch enthält eine reiche Fülle von Übungsstoff und kann für Unterricht und Selbststudium empfohlen werden. K. Huber

Arbeits Erinnerungen. Von H. STAUDINGER. XII + 335 Seiten. Verlag Hüthig, Heidelberg 1961. Gebunden DM 28.–. – Seit dem Erscheinen der ersten Monographie über *Die hochmolekularen organischen Verbindungen* von HERMANN STAUDINGER im Jahre 1932 ist kein weiteres zusammenfassendes Werk über seine späteren bedeutenden Arbeiten erschienen. Diese Lücke wird mit den soeben erschienenen *Arbeits Erinnerungen* teilweise geschlossen. Der Inhalt des vorzüglich ausgestatteten Buches entspricht völlig seinem Titel: Es ist eine Schilderung der Entwicklung der gesamten Arbeiten des großen Forschers, wobei Persönliches in den Hintergrund tritt. In dieser Hinsicht unterscheidet sich das vorliegende Werk vorteilhaft von vielen Autographen. – Das Buch, an dem die Gattin H. STAUDINGERS tatkräftig mitgearbeitet hat, ist ungemein fesselnd geschrieben. Man erlebt bei seiner Lektüre den Werdegang eines Forschers, der sich ursprünglich der Botanik verschrieben hatte, aber von der Chemie so mächtig angezogen wurde, daß er nicht mehr davon loskam. Hervorragende Lehrer wie VORLÄNDER, DÖBNER und THIELE haben dazu beigetragen. Man erfährt, wie STAUDINGER 1905 die neue Gruppe der Ketene entdeckte, deren Umsetzungen in 65 Veröffentlichungen und größtenteils in dem Buch über *Die Ketene* (1912) niedergelegt sind. Eine Reihe weiterer Arbeiten auf dem Gebiet der klassischen organischen Chemie ziehen an dem Leser vorüber: über aliphatische Diazoverbindungen, organische Phosphorverbindungen, über Reaktionen des Methylens, die Autoxydation organischer Verbindungen, über Oxalylchlorid, die Herstellung von Isopren, synthetischem Pfeffer, das Kaffeearoma, Insektizide usw. – Besonders eindrucksvoll sind die Kapitel des Buches, die sich mit der Entwicklung der makromolekularen Chemie beschäftigen. Der Leser erlebt das Ringen um die Aufklärung der Struktur der Cellulose, des Kautschuks, der Stärke und der synthetischen Polymeren. Wie jeder Forscher, der eine große neue Idee gebiert, Kritik und Ablehnung erfährt, wurde auch HERMANN STAUDINGER in dieser Beziehung nichts

erspart. Er mußte Stein um Stein zusammentragen, bis das heute so festgefügte Gebäude der makromolekularen Chemie auf festem Fundament stand. – Alle die Beweise für die Existenz von Makromolekülen und die Charakterisierung makromolekularer Stoffe werden in dem Buch wieder in Erinnerung gebracht. Die Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung von makromolekularen Verbindungen und die Entwicklung des Viskositätsgesetzes erlebte der Leser wieder mit. Die Auswirkungen der STAUDINGERSchen Arbeiten auf die Entwicklung der modernen Kunststoffindustrie sind – für den auf diesem Gebiet vertrauten Leser – aus den Kapiteln über die Polymerisation ungesättigter Verbindungen vor allem Polystyrol, die Polyäthylenoxyde, die Polyäthylene, Polyamide, Polyester, Polyoxymethylene zu erkennen. Man liest bewundernd diese Ausführungen, die zu dem heutigen hohen Stand der Kunststoffchemie viel beigetragen haben. Das Buch schließt mit dem Vortrag ab, den H. STAUDINGER anlässlich der Verleihung des Nobelpreises in Stockholm gehalten hat. – Die *Arbeiterinnerungen* gehören in die Hand eines jeden, vor allem jüngeren Chemikers. Sie atmen den Geist, der den Chemiestudenten beseelen sollte, der sein Fach aus Neigung und Idealismus gewählt hat und der heute leider selten geworden ist. Auch der erfahrene Leser wird aus dem Buch viele Anregungen schöpfen. Darüber hinaus sind die *Arbeiterinnerungen* ein Stück Geschichte der Chemie über eine Periode, in der ein neues Gebiet der Organischen Chemie erschlossen wurde, das die Technik maßgebend beeinflusst und gefördert hat.

H. Hopff

X-Ray Analysis of Organic Structures. Von C. S. NYBURG. XIV + 434 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 13.00. – In dem Buche ist von total 434 Seiten etwa ein Drittel den allgemeinen Methoden der röntgenographischen Kristall- und Molekularstrukturbestimmung gewidmet. Wenn auch die Röntgenmethoden in der Chemie noch lange nicht die ihnen gebührende Anerkennung und Anwendung gefunden haben, so muß man sich doch fragen, ob es heutzutage noch angebracht ist, einen so großen Teil eines Buches über Kristallstrukturen organischer Verbindungen diesen Methoden einzuräumen. Es gibt jetzt genügend viele und gute Bücher, in denen sich jeder interessierte organische Chemiker darüber orientieren kann. Hingegen wäre es höchst wünschenswert, wenn die zahlreichen Strukturen organischer Verbindungen systematisch durchgearbeitet und vergleichend-systematische, spezifisch kristallchemische Untersuchungen angestellt würden. Diese fehlen im Buch leider fast ganz. Was gegeben wird, ist eine detaillierte Beschreibung vieler Strukturen in der Reihenfolge aliphatische, aromatische, alizyklische, heterozyklische, metallorganische und molekulare Verbindungen, kristallisierte und faserige makromolekulare Substanzen. Diese Beschreibungen werden sorgfältig ausgeführt und sind durch viele gute Abbildungen sowie Literaturzitate ergänzt, so daß das Buch sehr geeignet ist, sich rasch über die wesentlichen Strukturen zu orientieren. Ausstattung und Preis haben das hohe amerikanische Niveau.

W. Nowacki

Introduction to Solids. Von L. V. AZÁROFF. XIV + 460 Seiten. McGraw-Hill, London 1960. Gebunden 74s. – Bei der Durchsicht dieses Textes drängt sich ein Vergleich mit den bekannten Darstellungen von KITTEL, DEKKER u. a. auf. Wie in diesen Büchern wird hier ein Stoffgebiet behandelt – in erster Linie für fortgeschrittene Studierende –, das die wesentlichen Eigenschaften anorganischer fester Körper umfaßt. Charakteristisch für AZÁROFFS Einführung ist jedoch, daß das Schwergewicht eindeutig auf einer geometrisch anschaulichen Beschreibung des Kristalles in seinen verschiedenen Formen liegt. Die ersten Kapitel sind allgemeinen kristallographischen Begriffen, der Periodizität, der Symmetrie und der Struktur gewidmet. Aber auch die späteren Abschnitte über Metalle, Halbleiter und Isolatoren werden je von einem Kapitel über die strukturellen Verhältnisse gefolgt. Durchwegs wird nur ein Minimum an mathematischem Rüstzeug vorausgesetzt, die Anschaulichkeit der Darstellung jedoch durch ausgezeichnete, plastisch wirkende Figuren gefördert. Nach einer Besprechung der Defekte in den Realkristallen, der mechanischen Eigenschaften, der Kristallbildung und ihrer Umwandlungen führt die Beschreibung der Bindung, unter Verwendung elementarer Wellenmechanik, zur Vorstellung der Energiebänder in Metallen und Halbleitern. – Der ausgesprochenen Betonung kristallographischer und struktureller Gesichtspunkte entspricht andererseits eine gewisse Vernachlässigung gewisser physikalischer Aspekte. So wird beispielsweise auf die Supraleitung in einer Fußnote hingewiesen und die Oberfläche nebst anderen speziellen Problemen nicht behandelt. Dafür finden sich am Schluß jedes Kapitels ausgewählte Hinweise zu vertieftem Studium. AZÁROFFS Darstellung dürfte weiten Kreisen als gute Einführung in ein an Bedeutung zunehmendes Gebiet der Naturwissenschaft dienen.

J. Müller

An Introduction to Co-ordination Chemistry. Von D. P. GRADDON. International Series of Monographs on Inorganic Chemistry, Vol. 3. VIII + 112 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden 25s. – Der Autor des vorliegenden Büchleins nimmt den Leser in beruhigender Weise auf einen Rundgang durch das Gebiet der Komplexchemie mit: Er läßt eine Reihe geschickt ausgewählter Verbindungen an ihm vorüberziehen, deren Strukturen bekannt sind, und stellt ihm dabei in den Grundzügen auch Interpretationen vor, welche diese Verbindungen auf den Plan gerufen haben. Nach einem Rückblick auf die WERNERSchen Pionierarbeiten werden die Grundgedanken der PAULINGSchen und der Ligandfeld-Theorie deskriptiv vorgestellt. Mit wenigen gut gewählten Beispielen wird dann überzeugend auf das wichtige Phänomen der polynuklearen Komplexbildung («polymerisation») hingewiesen. Nach einigen summarischen Betrachtungen über Gleichgewichtskomplexe wird der Zusammenhang zwischen Redoxpotential und Stabilisierung der Valenzstufen aufgezeigt. Darnach kommt die ganze Vielfalt der Carbonyl- und π -Komplexe durch wenige Vertreter dieser Verbindungsklasse zum Wort. Einige Beispiele praktischer Verwendung von Komplexverbindungen schließen den Rundgang in verhaltener Bescheidenheit ab. Die angegebenen Literaturstellen betreffen konsequenterweise vorwiegend zusammenfassende Artikel neueren Datums. Die Besprechung schwierigerer Probleme, wie Beziehung zwischen Farbe und Bindungsverhältnissen in Übergangsmetallkomplexen, Reaktionsmechanismen und Rolle der Koordination in Naturprodukten, hat der Autor bewußt nicht miteinbezogen. Das Buch richtet sich in erster Linie an Studierende der Chemie, dürfte aber für «Studierende der Chemie» im weitesten Sinne eine anregende Lektüre sein!

W. Schneider

Organic Analysis, Vol. IV. Von J. MITCHELL jr., I. M. KOLTHOFF, E. S. PROSKAUER und A. WEISSBERGER. VIII + 429 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1960. Gebunden \$ 13.50. – Der nun vorliegende Band IV der längst bewährten Reihe «Organic Analysis» enthält neben vier recht speziellen Kapiteln – Determination of Organic Peroxides (A. J. MARTIN), Enzyme Analytical Reactions (J. B. NEILANDS), Crystallographic Methods of Analysis: X-Ray Diffraction and Microscopy (J. KRC jr.), Application of Differential Thermal Analysis to High Polymers (B. KE) – vor allem zwei ausführliche Kapitel über Themen allgemeinen Interesses: Gaschromatographie (von ST. DAL NOGARE und L. W. SAFRANSKI) und Application of Nuclear Magnetic Resonance to Organic Analysis (von H. FOSTER). – Der Aufsatz über Gas-Chromatographie stellt einen sehr sorgfältig vom Standpunkt des Praktikers für den organischen Chemiker zusammengestellten Überblick dar. Die wichtigsten theoretischen Beziehungen und praktischen Schwierigkeiten werden diskutiert und ergänzt durch eine wohl einzigartige Tabelle mit Literaturhinweisen auf die Anwendung in den verschiedenartigsten Arbeitsgebieten. Das Kernresonanz-Kapitel läßt trotz einer guten Einführung befriedigende Spektrenbeispiele und die Behandlung der Integration und daraus folgenden exakten Protonenzählung vermissen. Obgleich diese wichtigste Verbesserung der Methode besondere Bedeutung für die quantitative Analyse besitzt, ist doch ein Schritt halten mit der Entwicklung eines so aktuellen Gebietes naturgemäß sehr schwierig.

W. v. Philipsborn

Physical Chemistry of High Polymers. Von M. L. HUGGINS. XIV + 175 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1958. Gebunden \$ 6.50. – Das Buch ist aus einer Reihe von Vorlesungen entstanden, die der Autor als «Fulbright Visiting Professor» in Osaka und Kyoto hielt. Der wohlbekannte, ideenreiche Verfasser flicht in den Text seine eigenen Gedanken und Ergebnisse ein und erreicht damit eine besonders lebendige und anregende Darstellung.

R. Signer

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions, Part I.* Von S. L. FRIESS, E. S. LEWIS und A. WEISSBERGER. Techniques of Organic Chemistry, Vol. VIII. Herausgegeben von A. WEISSBERGER. XII + 702 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1961. Gebunden \$ 23.50.
- Biochemists' Handbook.* Herausgegeben von C. LONG. XX + 1192 Seiten. Verlag Spon, London 1961. Gebunden 168s.
- Name Reactions in Organic Chemistry.* Second revised and enlarged Edition. Von A. R. SURREY. X + 278 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 8.00.
- Medicinal Chemistry.* Second Edition. Von A. BURGER. XIV + 1243 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1960. Gebunden \$ 37.50.

- Lehrbuch der organischen Chemie.* Von W. LANGENBECK. 18., neubearbeitete Auflage. XVIII + 561 Seiten. Verlag Steinkopff, Dresden/Leipzig 1961. Gebunden DM 16.00.
- Handbook of Chemistry.* Von N. A. LANGE. 10. Auflage. XIV + 1969 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1961. Gebunden 70s.
- Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse.* Von MEDICUS-GOEHRING. 28., erweiterte und verbesserte Auflage. Einleitung in die chemische Analyse, Band I. Herausgegeben von L. MEDICUS. VIII + 150 Seiten. Verlag Steinkopff, Dresden/Leipzig 1961. Gebunden DM 10.70.
- Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden für die Textilindustrie.* 2. Auflage. Herausgegeben von E. Merck AG, Darmstadt. XXXVI + 572 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1961. Gebunden DM 45.-.
- Diazo and Azo Chemistry: Aliphatic and Aromatic Compounds.* Von H. ZOLLINGER. Übersetzt von H. E. NURSTEN. 444 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1961. Gebunden \$ 16.50.
- Fortschritte der Verfahrenstechnik, Band 4, 1958/59.* Von H. MIESSNER und U. GRIGULL. XX + 982 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1961. Gebunden DM 99.-.
- Praktikum der qualitativen Analyse.* Von S. W. SOUCI unter Mitwirkung von H. THIES. 6., völlig neu bearbeitete Auflage. X + 260 Seiten. Verlag J. F. Bergmann, München 1960. Kartoniert DM 19.80.
- Ausführung qualitativer Analysen.* Von S. W. SOUCI unter Mitwirkung von H. THIES. 7., völlig neu bearbeitete Auflage. VIII + 118 Seiten. Verlag J. F. Bergmann, München 1960. Kartoniert DM 9.80.
- Fatty Acids, Part 2: Their Chemistry, Properties, Production and Uses.* Von K. S. MARKLEY. 2., neu bearbeitete und erweiterte Auflage. 771 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1961. Gebunden \$ 27.50.
- Advances in Fluorine Chemistry, Vol. 2.* Von M. STACEY, J. C. TATLOW und A. G. SHARPE. 220 Seiten. Butterworths, London 1961. Gebunden 45s.
- Organische Chemie.* Ein Lehrbuch für Naturwissenschaftler, Mediziner und Techniker. Von F. NERDEL, unter Mitarbeit von B. SCHRADER. XII + 181 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1961. Gebunden DM 16.80.
- Leitertafeln.* Einfacher Aufbau und praktische Anwendung von Fluchtlinientafeln. Von H. BOCK. 250 Seiten. Verlag Hanser, München 1961. Kartoniert DM 29.-.
- The Science of Adhesive Joints.* Von J. J. BIKERMAN. VIII + 258 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 8.00.
- Quantum Theory, I: Elements.* Von D. R. BATES. XVI + 447 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 10.00.
- Dissoziationskonstanten organischer Säuren in wässriger Lösung.* Von W. KORTÜM, W. VOGEL und K. ANDRUSSOW. Herausgegeben im Auftrag der IUPAC. XII + 347 Seiten. Verlag Butterworths, London 1961. Gebunden 50s.
- Einführung in die organische Chemie.* Von F. KLACES. XVI + 571 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1961. Gebunden DM 28.-.
- Erdöl und Erdölzeugnisse.* Von G. SCHÖNWÄLDER. 71 Seiten. Herausgegeben von der Shell Switzerland, Zürich 1961. Kartoniert.
- Ageratochromene, a Heterocyclic Compound from the Essential Oil of Ageratum houstonianum Mill.* Von A. R. ALERTSEN. Acta Polytechnica Scandinavica, Chemistry including Metallurgy Series, Oslo 1961. 66 Seiten. Norwegian Contribution No 10. Broschiert Sw. Kr. 7.00.
- Nuclear Science Series.* Herausgegeben von der National Academy of Sciences. National Research Council, Washington 1961.
- Nr. 3030: *The Radiochemistry of Selenium.* Von G. W. LEDDICOTTE. 38 Seiten. Broschiert \$ 0.50.
- Nr. 3031: *The Radiochemistry of the Transcurium Elements.* Von G. H. HIGGINS. 35 Seiten. Broschiert \$ 0.50.
- Nr. 3032: *The Radiochemistry of Aluminium and Gallium.* Von J. E. LEWIS. VI + 46 Seiten. Broschiert \$ 0.50.
- Nr. 3033: *The Radiochemistry of Antimony.* Von W. J. MAECK. VI + 54 Seiten. Broschiert \$ 0.50.
- Nr. 3034: *The Radiochemistry of Titanium.* Von C. K. KIM. VI + 23 Seiten. Broschiert \$ 0.50.
- Nr. 3035: *The Radiochemistry of Cesium.* Von H. L. FINSTON und M. T. KINSLEY. VI + 68 Seiten. Broschiert \$ 0.75.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Mikrofixbrillantorange GN Teig* ergibt nach dem Mikrofix-Färverfahren ein klares Orange von hervorragenden Gesamteigenschaften. Der Farbstoff findet allein oder, als Kombinationskomponente, besonders für Rot- und Beigenuancen, Verwendung. Mikrofixbrillantorange GN Teig eignet sich zum Färben von Cellulosefaserstoffen, Acetat- und Triacetatkunstseide sowie von Chemiefasern.

® *Phobotex CRL* ist ein konzentriertes, chromhaltiges Hydrophobiermittel, mit dem sich die meisten Hydrophobier- und Imprägnierprobleme auf Leder aller Art, insbesondere aber auf Veloursleder, lösen lassen. Phobotex CRL zeichnet sich durch einfache Arbeitsweise und -zufolge leichten Eindringens ins Leder - große Tiefenwirkung aus. Die Effekte mit Phobotex CRL sind wasch- und trockenreinigungsbeständig.

® *Cibacronschwarz RP*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein für den Druck bestimmter Reaktivfarbstoff für Cellulosefasern zur Herstellung von Schwarz- und Graudrucken von sehr guter Licht-, Wasser-, Wasch- und Schweißechtheit. Sie sind überdies trockenreinigungsbeständig und trubenizingecht sowie für PVC-Beschichtungen und Kunstharzausrüstungen geeignet. Cibacronschwarz RP ist sehr gut löslich, gibt sehr beständige Druckpasten, und die Drucke lassen sich leicht von nichtfixierten Farbstoffanteilen auswaschen, ohne daß Weißpartien angeschmutzt werden. Die Fixierung erfolgt vornehmlich durch Dämpfen. Cibacronschwarz RP wird in erster Linie verwendet als Grau auf natürlichen und regenerierten Cellulosefasern, daneben auch als Schwarz auf natürlichen Cellulosefasern. Für den Schwarzdruck auf regenerierten Cellulosefaserstoffen ist ein verlängertes Dämpfen notwendig. Der Farbstoff kann als Grau für die Buntreservierung von ® *Cibantin-Klotzfärbungen* und Anilinschwarz eingesetzt werden.

® *Cibacronbrillantröt BD*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein ausschließlich für den Druck bestimmter Reaktivfarbstoff für Cellu-

losefasern, der brillante Rottöne oder, in Kombination mit Cibacron-Gelbmarken, lebhafte Scharlachnuancen liefert. Die Drucke sind gut licht- und sehr gut wasser-, wasch- und schweißecht. Der Farbstoff ist sehr gut löslich, ausgiebig, sehr gut aufbauend, und die Druckpasten weisen eine sehr gute Beständigkeit auf. Nichtfixierte Farbstoffanteile sind sehr leicht auswaschbar, Weißpartien werden nicht angeschmutzt. Die Fixierung erfolgt durch Dämpfen oder durch Thermofixierung. Helle Färbungen sind mit Küpenätze weiß ätzbar. Die Drucke sind für Gummierungszwecke, PVC-Beschichtungen und Kunstharzausrüstungen geeignet. Der Farbstoff eignet sich für den Direktdruck auf natürlichen und regenerierten Cellulosefasern sowie für Buntreserven unter Klotzfärbungen mit ® *Cibantin-Farbstoffen*, Anilinschwarz und Naphtholblau mit Bleisalz CIBA V.

Drei neue ® *Oremasin-Farbstoffe*, Oremasingelb 5GLT, Oremasingelb GLT und Oremasinbraun BRLT, Originalprodukte der CIBA. Die drei neuen Farbstoffe bilden eine wertvolle Ergänzung des Oremasin-T-Sortimentes, dessen Vertreter, in Kombination mit Oremasin-Binder PLT, die Herstellung von weitgehend trockenreinigungs- und detachiererechten Drucken von höchstem Echtheitsstandard ermöglichen.

® *Oremasingelb 5GLT* ersetzt, als grünstichiges Gelb, die frühere Marke Oremasingelb 10GLT. Der neue Farbstoff ist besonders in Grünkombinationen bedeutend grünstichiger, er gibt homogenere, besser laufende Druckfarben und ermöglicht Drucke mit deutlich besserer Trocken- und Naßreibechtheit. Auch in der Kochreißwäsche verhält er sich günstiger.

® *Oremasingelb GLT* besitzt eine brillante, etwas grünstichige, zwischen Oremasingelb GL und Oremasingelb 10GL liegende Nuance und ergänzt das Oremasin-Sortiment dank seiner vorzüglichen Bügel-, Trockenreinigungs-, Wasch- und Lichtecheit in vorteilhafter Weise.

® *Oremasinbraun BRLT* ersetzt die in der Nuance praktisch gleiche Marke Oremasinbraun RLT und zeichnet sich als vorzüglich reib-, trockenreinigungs-, wasch- und gut lichtechter Pigmentfarbstoff aus. Der neue Farbstoff gibt homogene Druckpasten und zeigt wesentlich bessere Laufeigenschaften als Oremasinbraun RLT.

Les métaux d'actualité

Les espoirs et les déceptions qu'ils suscitent *

Par RENE PÂRIS

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon
Conseiller Scientifique permanent de la Compagnie Pechiney

Sur la centaine d'éléments connus, les trois quarts sont des éléments métalliques. Une dizaine de ces métaux, faciles à extraire de leurs minerais ont été utilisés depuis l'Antiquité (Fe, Cu, Hg, Zn, Ag, Sn, Pb, Au, Pt); il fallut attendre les moyens de la première moitié du XX^e siècle pour qu'on put développer la métallurgie et les emplois d'une dizaine d'autres (p. ex. Al, Mg, Ca, Na, Cr, Mn, Mo, W, V). A partir de la seconde guerre mondiale, le début de l'âge nucléaire commence, l'industrie chimique connaît un essor prodigieux, les missiles et engins spatiaux se développent à une cadence vertigineuse: l'arsenal des matériaux classiques apparaît insuffisant pour résoudre les problèmes sans cesse plus difficiles que pose la technologie de ces nouvelles conquêtes. De nouveaux matériaux de structure sont recherchés, qui présentent suivant les cas une plus grande réfractairité, une meilleure résistance aux agents d'oxydation, aux agents chimiques, une plus faible section de capture pour les neutrons, une plus faible densité. Et l'on se tourne alors vers certains métaux baptisés jusqu'alors « métaux rares » soit parce qu'ils sont effectivement parcimonieusement dispensés par la nature, soit parce que leur obtention difficile et coûteuse en a freiné le développement. Les qualités particulières qu'ils présentent sont cependant suffisamment intéressantes et satisfont suffisamment bien aux exigences nouvelles pour que leur métallurgie soit abordée; de gros moyens financiers sont nécessaires pour faire passer ces nouveaux métaux du stade curiosité de laboratoire à celui de l'application technologique mais ces moyens existent: les crédits alloués principalement par les gouvernements pour le développement de l'énergie nucléaire et pour la conquête de l'espace permettent de financer des programmes ambitieux dont profitent naturellement ces nouvelles métallurgies. L'industrie privée de son côté n'hésite pas à s'associer à cet effort dans l'espoir que certains au moins de ces nouveaux matériaux se développeront suffisamment pour compenser à terme les investissements parfois considérables qu'il a fallu consentir pour leur mise au point.

Parmi ces métaux dits « rares » nous retiendrons plus spécialement ceux dont l'actualité est la plus brûlante, c'est-à-dire ceux dont les propriétés intéressantes ont suscité au cours de ces toutes dernières années une étude particulièrement active ayant abouti généralement à des tonnages fabriqués qui permettent de juger à la fois de leurs qualités technologiques et leur prix de revient. Le béryllium, le titane et le zirconium sont les trois principaux métaux d'actualité, mais nous y ajouterons aussi le tantale et le niobium sur lesquels on est en droit de fonder des espoirs sérieux.

Le béryllium

Numéro atomique: 4. Poids atomique: 9,013. Densité: 1,85 (20°C). Point de fusion: 1283°C – point d'ébullition: 2970°C.

Il y a vingt ans ce métal n'était commercialisé que sous forme de « bronze au béryllium » (alliage Cu-Be à 2% Be). C'est encore sous cette forme d'alliage très intéressant par sa dureté et son élasticité que l'on utilise les trois quarts du béryllium extrait de ses minerais.

L'intérêt du métal pur apparaît avec l'âge nucléaire. Comme métal de gainage pour les combustibles nucléaires, il présente en effet les caractéristiques essentielles suivantes:

- très faible section de capture pour les neutrons thermiques (0,009 barns: double seulement de celle du graphite mais inférieure à celle du Mg (0,059); du Zr (0,18); de Al (0,22),
- modérateur excellent pour les neutrons en vertu de son très faible poids atomique,
- résistance aux gaz tels que CO₂ sec jusqu'à des températures de l'ordre de 600° (grâce à son point de fusion relativement élevé pour un métal léger et à sa bonne résistance à l'oxydation en dessous de 700°),
- structure et forme non altérées lorsque dans les piles le Be sera soumis aux irradiations les plus intenses.

Ces quatre qualités essentielles, qui ne sont réunies dans aucun autre métal à ce degré justifient les espoirs que l'on fonde actuellement sur l'utilisation du Be dans l'industrie nucléaire et les demandes croissantes de métal très pur pour la construction de réacteurs de certains types (en particulier les transportables).

* Conférence présentée le 29 juin 1961 à la Société Vaudoise des Sciences Naturelles à Lausanne.

On peut ajouter à ces débouchés manifestes du métal d'autres applications déjà bien connues comme la fabrication des fenêtres transparentes aux rayons X (faible numéro atomique).

Mais d'autres applications d'avenir dans la construction aéronautique, les turbo-réacteurs, certaines parties des missiles et rockets se fondent sur son extrême légèreté ($d = 1,85$) alliée à une résistance très élevée (3 à 8 t/cm²) et une très grande rigidité qui dépasse celle de la plupart des métaux (module d'élasticité : 30 000 kg/mm²). De plus, il est doué d'une forte chaleur spécifique (0,425 cal/g°C) et d'une conductivité thermique qui n'est surpassée que par celle de Au, Cu et Ag. Résiste bien à l'air et aux atmosphères oxydantes à la température ordinaire (couche superficielle adhérente et étanche de BeO) comme l'aluminium, « passivé » comme ce dernier par HNO₃ concentré. Résiste bien au sodium fondu à 500°C.

Toutes ces belles qualités à porter à l'actif de ce nouveau métal léger lui auraient certes déjà procuré un développement spectaculaire dans les vingt dernières années, s'il n'y avait, à l'envers de la médaille, des raisons sérieuses à envisager son avenir avec prudence.

Essentiellement ces réserves nous sont imposées par son *prix*, sa *toxicité* et certaines *propriétés structurales* qui compliquent singulièrement sa mise en œuvre.

1° – Le *prix* de ce métal est élevé : il a déjà baissé au cours de ces dernières années, il baissera probablement encore dans les années qui viennent, mais il est facile de comprendre pourquoi ce métal aura probablement plus de mal à se vulgariser que l'aluminium dont on sait qu'il a mis une trentaine d'années pour passer de l'état de métal précieux à celui du métal courant.

Peu répandu à la surface du globe (0,001% – 27^e en abondance) le Be ne peut être extrait jusqu'à présent que d'un seul minerai : le *béryl* (silicate double d'Al et de Be) qui est en fait une pierre précieuse, l'émeraude, contenant au maximum 4% Be. La production annuelle mondiale de béryl ne dépasse pas 10 000 t. C'est un minerai cher car très disséminé. (Nous sommes loin des possibilités offertes par les bauxites pour la production d'Al!) Le traitement du béryl est long et pénible (silicate inattaquable aux acides sauf HF), donc coûteux : parmi les diverses techniques possibles, retenons le procédé Copaux le plus couramment utilisé : chauffage du minerai broyé avec Na₂SiF₆ conduisant à une solution de BeF₂. NaF qu'on sépare des impuretés insolubles et qu'on transforme en Be(OH)₂ par traitement à NaOH. La calcination de ce dernier conduit à l'oxyde BeO, point de départ des composés du Be et du métal. Ce traitement, en apparence simple, se complique par les opérations nécessitées pour une séparation complète des impuretés, déjà importantes pour l'obtention d'une glucine technique mais encore beaucoup plus naturellement pour l'obtention de la glucine de pureté nucléaire.

Deux procédés essentiels permettent de passer de la glucine au métal ; ils consistent tous deux à réduire un

halogénure ; soit le BeCl₂ (obtenu par traitement de BeO par C + Cl₂), soit le BeF₂.

La Compagnie Pechiney a monté en France la réduction électrolytique du mélange fondu de BeCl₂ et NaCl (50% en poids environ) : creuset-cathode en Ni et anode centrale de graphite. Les paillettes obtenues titrent directement 99,5% Be (impuretés principales O-Cl). L'industrie américaine préfère un procédé plus économique : la réduction de BeF₂ à 800° par Mg qui conduit à de petits « cailloux » de métal dont la pureté ne dépasse pas 99% Be. Ces métaux, surtout le métal américain, doivent encore subir un raffinage pour les usages nucléaires (fusion sous vide en creuset de glucine ou raffinage électrolytique). Que de tels procédés, surtout aux échelles encore relativement modestes où ils sont pratiqués, conduisent à un métal cher, cela ne peut étonner, d'autant plus qu'ils partent d'une matière première déjà onéreuse :

Prix de la glucine technique : 70 NF/kg.

Prix de la glucine nucléaire : 135 NF/kg.

Prix du Be en poudre : 790 NF/kg.

2° – La *toxicité* du métal et de ses composés constitue également un élément de complication dans toutes les opérations précédentes, donc d'augmentation du prix de revient. Les solides à la température ordinaire peuvent être manipulés sans risque mais dès que sous forme de poudre ou de vapeur, ces produits pénètrent dans les poumons, ils donnent lieu (plus ou moins facilement suivant les individus) à une irritation aiguë des voies respiratoires mais surtout à de graves lésions du tissu pulmonaire (la « béryllose ») qui peuvent entraîner la mort. Jusque vers 1940, méconnaissant les dangers du Be, on a travaillé sans précautions particulières et il y a eu en fait quelques accidents attribués par erreur à d'autres causes ; depuis vingt ans, les atmosphères des ateliers où s'élaborent Be et composés sont très soigneusement contrôlées (en continu, on ne tolère pas plus de 2 µg/m³ et 25 µg/m³ est la limite pour une exposition brève), et pour maintenir de tels seuils il faut munir toutes les machines et appareils de dispositifs spéciaux, filtrer l'air sortant des ateliers, imposer les vêtements spéciaux et les masques pour beaucoup d'opérations.

3° – Certaines *propriétés structurales* enfin compliquent notablement le travail du métal. Bien que présentant indubitablement presque tous les caractères d'un métal vrai (lustre – conductibilités électrique et thermique) le béryllium se distingue des autres métaux par une *malleabilité anormale*. Possédant le même système hexagonal compact que le Ti (p. ex.) et avec un rapport d'axes très voisin ($c/a = 1,568$ pour Be et 1,633 pour Ti), on ne voit pas ce qui du point de vue structural interdirait au Be d'être aussi ductile que Ti. En fait, le béryllium coulé (fusion sous vide au four à induction dans creuset de glucine) n'est pas ductile à la température ordinaire, c'est pourquoi on est obligé de lui conférer une structure granulométrique suffisamment fine

en frittant p. ex. vers 1200°C sous vide la poudre de métal préalablement comprimée.

Même sous forme de métal à grain fin le Be n'est pas encore assez malléable à la température ordinaire (allongement linéaire de 3 à 5%) pour qu'on puisse le travailler à froid. On choisira alors de préférence des températures de l'ordre de 400°C ou de 800°C qui correspondent aux maxima de la courbe : allongement en fonction de la température (fig. 1). Cette courbe indique

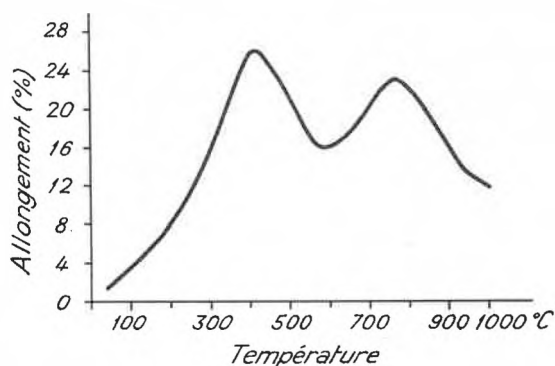


Fig. 1. Ductilité du béryllium en fonction de la température

assez la nécessité de travailler le métal à des températures bien réglées ce qui, une nouvelle fois, nous fait toucher du doigt la difficulté de mise en œuvre de ce métal. On ne s'étonnera pas du nombre des recherches effectuées pour améliorer cette situation, c'est-à-dire essayer de conférer au métal une ductilité appréciable et uniforme (c'est-à-dire dans tous les sens) à température ordinaire et de simplifier les conditions de travail à chaud en supprimant le minimum de ductilité vers 600°. Les deux voies dans lesquelles on s'est engagé n'ont pu jusqu'à présent que fournir des espoirs : 1) s'il s'agit d'une propriété intrinsèque du cristal, on devrait pouvoir le modifier par dissolution d'un autre métal (solution solide) ; en changeant la structure électronique du Be, on modifierait le caractère des liaisons unissant entre eux les cristaux et peut-être même la structure du réseau cristallin. Mais dans cette voie, on se heurte à la petitesse du rayon atomique de Be (1,125 Å) et à sa forte électropositivité (composés intermétalliques avec les éléments plus électronégatifs). Seuls Cu, Pd, Ni, Co, Ag sont un peu solubles dans Be mais trop peu pour influencer efficacement la structure du cristal. 2) il se peut aussi que les impuretés soient en cause (H, O, N, Fe, Si, Al) ; jusqu'ici les méthodes de purification (distillation - fusion de zone - électrolyse) n'ont pu conduire à un métal de ductilité normale ; pourra-t-on obtenir de meilleurs résultats en précipitant ces impuretés par des additions convenables ? on ne le sait pas encore.

En conclusion, le béryllium est un métal fascinant par l'attrait de certaines propriétés exceptionnelles et par les difficultés qui restent à vaincre pour en favoriser le développement.

Le titane

Numéro atomique : 22. Poids atomique : 47,90. Densité : 4,505 (25°C). Point de fusion : 1670°C - point d'ébullition : 3230°C.

Les connaissances que l'on possède sur le métal et ses alliages sont vraiment récentes. En 1925, on a pu obtenir le métal assez pur pour que ses propriétés fussent étudiées correctement mais il fallut attendre la fin de la deuxième guerre mondiale pour assister à son développement extrêmement rapide puisque sa production mondiale passe de 3 tonnes en 1948 à 25 000 tonnes en 1957 ! Cette brusque montée de la consommation du titane s'explique par un engouement subit de l'industrie aéronautique, aux Etats-Unis d'abord, puis en Europe et tout spécialement de l'aviation militaire, engouement provoqué par les qualités exceptionnelles de ce métal et de ses alliages, qualités que l'on peut grossièrement résumer, en disant que mécaniquement il tend à se rapprocher des aciers tout en conservant la faible densité des alliages légers. Si les moyens de production qui se sont alors développés en Amérique et en Europe pendant cette décennie (1948-1957) avaient permis de livrer ce métal à un prix raisonnable, il est certain que la demande de l'aéronautique eut été croissante : en fait le passage du prototype à la série n'a vraiment pu se faire pour des raisons économiques et le principal débouché du titane s'est rapidement fermé au cours de ces dernières années, entraînant la fermeture de nombreux ateliers de production (production ramenée à 8000 t en 1958).

Le titane possède cependant de remarquables propriétés qui justifient, encore aujourd'hui un espoir tenace dans son développement futur. Sa densité intermédiaire entre celle des métaux très légers (Al, Mg, Be) et des aciers se conjugue à un point de fusion relativement élevé, à un ensemble de propriétés mécaniques très satisfaisantes (résistance, ductilité) et à une résistance à la corrosion tout à fait remarquable (en particulier à l'eau de mer et au brouillard salin).

Le métal pur est ductile (allongement : 20%) mais peu résistant (40 kg/mm²) aussi est-ce surtout à l'état d'alliage d'une ténacité suffisante qu'il sera utilisé en particulier dans l'industrie aéronautique. Le tableau 1 donne la composition des quatre alliages les plus couramment commercialisés en France.

Tableau 1

Nom symbolique	Composition en %						Charge de rupture de l'alliage forgé kg/mm ²
	Al	Cr	Fe	Mn	Sn	V	
TC ₃ Fe		2,8	1,5				96
TA ₄ M	4			4			107
TA ₆ V	6					4	103
TA ₅ E	5				2,5		100

La résistance de ces alliages diminue à chaud mais conserve encore des valeurs acceptables jusque vers 450°C alors que les alliages d'aluminium ne peuvent guère être employés au delà de 250°C.

Jusqu'à 882° la forme allotropique stable du Ti est la structure hexagonale appelée α .

Au delà de 882° la forme allotropique stable du Ti est la structure cubique appelée β .

Certains éléments d'addition (Fe, Cr, Mn, Mo) abaissent la température de transformation donc stabilisent la phase β , d'autres au contraire l'élèvent, donc stabilisent la phase α . Par conséquent, en choisissant l'alliage et en lui faisant subir un traitement thermique approprié, on peut obtenir à volonté des matériaux uniquement de structure α , ou uniquement de structure β , ou un mélange des deux structures. Or, les alliages α sont résistants mais difficiles à travailler (à laminer surtout); les alliages β au contraire sont faciles à travailler mais de résistance nettement moindre et les alliages $\alpha + \beta$ ont un caractère intermédiaire. Quand on les trempe, ils peuvent allier une grande résistance à une ductilité meilleure que celle d'autres alliages de même résistance: c'est p. ex. le cas des TA_4M et TA_6V où l'Al se dissout dans la phase α et la renforce, tandis que Mn ou V stabilisent la phase β . On voit toute la souplesse que peut présenter le choix des éléments d'addition et les traitements thermiques pour régler la structure et par conséquent les propriétés mécaniques d'un alliage de titane: le volume considérable de travaux déjà effectués dans ce domaine n'épuise pas la question et la mise au point de nouveaux alliages, plus intéressants encore que ceux qu'on connaît, est un espoir parfaitement légitime.

En outre, nous avons dit que le titane présentait une résistance exceptionnelle à la corrosion. Comme pour l'Al et les aciers riches en Cr, cette résistance provient d'un film tenace d'oxyde qui se répare très vite quand il est endommagé. La supériorité du Ti sur les aciers au Cr et Ni est surtout marquée vis-à-vis de l'eau de mer: des milliers d'heures d'action d'une eau de mer polluée, en aération différentielle, laissent le titane inaltéré et sa résistance à la fatigue n'est pas modifiée. D'autre part, on peut le recouvrir comme l'aluminium, d'un film protecteur d'oxyde épais (jusqu'à 0,4 μ) par oxydation anodique en milieu H_2SO_4 ou H_3PO_4 : ceci pourra permettre d'utiliser le Ti dans des milieux corrosifs auxquels il ne résiste normalement pas; p. ex., on utilisera ce phénomène de polarisation anodique en reliant le métal à une source de potentiel externe ou, plus commodément, en l'accouplant avec un métal plus noble avec lequel il forme une pile dans le milieu corrosif; une fois le film anodique formé, le courant s'arrête mais il se rétablit immédiatement pour réparer le film si ce dernier est rompu.

On conçoit le développement que pourrait rencontrer un tel métal dans l'industrie chimique le jour où son prix le rendrait compétitif vis-à-vis des aciers inoxydables.

Ceci nous amène donc à examiner les raisons pour lesquelles le titane est demeuré jusqu'à présent un métal d'un prix de revient trop élevé pour que ses applications aient pu se généraliser comme on l'avait espéré il y a une dizaine d'années.

Abondamment répandu dans la croûte terrestre (8^e rang - 0,63 % en poids) le titane peut être extrait de ses deux principaux minerais riches et que les pays industriels peuvent se procurer facilement: le *rutile* (95-98% TiO_2) (Australie, U.S.A., Inde, Cameroun) et l'*ilménite* (titanate de fer à 55% TiO_2) (U.S.A., Inde, Norvège, Australie). Le problème de la production économique du titane n'est donc absolument pas un problème de minerai (différence avec Be). On sait obtenir le dioxyde TiO_2 pur (on en prépare effectivement d'importants tonnages comme pigment) à partir de ces minerais: ce qu'on ne sait pas faire jusqu'à présent, c'est la réduction de ce TiO_2 en métal. La raison en est simple: aux températures où l'on doit opérer, le titane extrêmement réactif se combine à O_2 , N_2 , H_2 , C, et attaque tous les réfractaires connus! Pour fabriquer un métal pur, c'est-à-dire exempt de carbure, d'oxyde, de nitrure, on doit faire appel au procédé Kroll de réduction du $TiCl_4$ par le Mg ou à sa variante plus ancienne de réduction du même $TiCl_4$ par le sodium déjà appliqué en 1855 par STE-CLAIRE DEVILLE. On ne peut s'empêcher en prononçant ce nom de penser au procédé de fabrication de l'aluminium qu'une jeune Société (l'embryon de la Cie Pechiney) démarrait en 1860 dans son Usine de Salindres: la réduction du chlorure double d'Al et de Na par le Na qu'avait mis au point STE-CLAIRE DEVILLE dans son Usine de Nanterre. Ce métal valait alors 200 frs-or le kg. Connaissant l'histoire de l'aluminium et le développement spectaculaire que lui a procuré la substitution du procédé électrolytique Héroult-Hall au procédé Ste-Claire Deville, on peut se demander pourquoi l'obtention électrolytique du titane n'est pas encore au point: en fait TiO_2 n'étant pas soluble dans les bains fondus, on ne peut songer à une électrolyse ignée comparable à celle de l'alumine; les électrolyses de bains contenant K_2TiF_6 sont possibles mais n'ont jamais pu conduire jusqu'à présent à un métal ductile. Seules des techniques de raffinage électrolytique de déchets de titane ou de ses alliages sont pratiquées à l'heure actuelle mais la production directe du métal par voie électrolytique demeure jusqu'à présent un espoir déçu.

Il nous suffira de décrire brièvement le procédé Kroll, seule voie industrielle actuelle de production du titane, pour comprendre qu'à partir d'une matière première abondante et relativement bon marché, TiO_2 , on aboutira à un métal de pureté convenable mais obligatoirement coûteux. Trois opérations sont en effet nécessaires:

- 1) La transformation du dioxyde en tétrachlorure (méthode classique de chloruration par Cl_2 en présence de C, sur laquelle nous n'insisterons pas).
- 2) Réduction du $TiCl_4$ en métal spongieux.
- 3) Refusion du métal.

La réduction s'effectue dans un réacteur en acier où l'on commence par fondre le Mg sous argon et où l'on introduit progressivement $TiCl_4$; la réaction s'effectue entre 800 et 900°C et le titane apparaît sous forme d'éponge. On coule périodiquement $MgCl_2$ (point de fusion 708°C), et on débarrasse ensuite l'éponge de $MgCl_2$ et Mg en excès, par distillation de ces derniers à 900–1000°C sous un vide de l'ordre du micron. L'éponge ainsi purifiée est refroidie sous argon, puis découpée et broyée en grains de 1 à 10 mm. Ces grains sont comprimés en barreaux qu'on soumet à une première fusion dans l'arc sous argon de façon à obtenir des rondins de métal de 100 mm de diamètre et de 1 m de longueur. On assemble ensuite ces rondins en une colonne de 5 m de longueur et on les refond à nouveau dans le four à arc, sous vide ou sous argon, pour obtenir des lingots de métal dont le poids peut atteindre de 1 à 5 tonnes.

La figure 2 donne un schéma de ces fours à arc à électrode consommable sous vide. Leur fonctionnement n'est pas exempt de dangers : si la paroi du creuset de cuivre vient à se percer, l'eau entre en contact avec le Ti à 1700°, ce qui entraîne fatalement une explosion. Aussi

ces fours sont-ils construits à l'intérieur de blockhaus en béton et entièrement commandés à distance.

Nous voici donc renseignés sur les difficultés d'une métallurgie qui n'apparaît nullement facile à simplifier dans l'immédiat. Qu'on soit déjà arrivé à industrialiser le procédé Kroll jusqu'à lui faire produire de façon courante des lingots d'une tonne de métal à plus de 99,5% Ti, c'est déjà très beau, mais malheureusement nettement insuffisant pour que ce métal, qui vaut actuellement 17,50 NF le kg à l'état de grenaille et de l'ordre de 100 NF/kg à l'état ouvré puisse vraiment donner lieu à des applications massives.

Que demain sorte d'un des nombreux laboratoires travaillant activement sur le titane un procédé plus simple et partant plus économique que le procédé Kroll, et l'on peut être certain que ce métal connaîtra un développement fulgurant, probablement plus rapide encore que celui de l'aluminium, à condition bien entendu que son prix s'en rapproche suffisamment.

Le zirconium

Numéro atomique : 40. Poids atomique : 91,22. Densité = 6,49 (20°C). Point de fusion : 1845°C – point d'ébullition : 3577°C.

Métal que l'on peut encore qualifier de « nouveau » en ce sens que sa métallurgie et ses emplois industriels sont assez récents :

Premier pilote de 7 t/an aux U.S.A. en 1943 – 250 t en 1956 – 3000 à 4000 t/an aujourd'hui.

Les applications qui justifient ce développement sont les suivantes :

- 1) *Chirurgie* (outillage et appareils de prothèse) en raison de l'inertie chimique et de la non toxicité du métal comparable au Ta à ce point de vue, mais nettement moins cher.
- 2) *Electronique*. Absorbant pratiquement tous les gaz (sauf gaz rares) entre 300–1500° suivant les cas, le zirconium (qui n'a pas à être plus pur que 95–98%) constitue un excellent getter.
- 3) *Industrie chimique*. Particulièrement résistant aux acides et aux bases ainsi qu'à un certain nombre de solutions salines et de métaux liquides (vers 300°), ce matériau intéressera certainement de plus en plus l'industrie chimique. Peut-être moins inerte que le Ta vis-à-vis des produits le plus agressifs, il a l'avantage sur ce dernier de coûter 5 fois moins cher et d'être 2 fois $\frac{1}{2}$ plus léger.
- 4) *Industrie nucléaire*. Le véritable moteur qui a permis de développer la métallurgie du zirconium, a été et demeure, comme dans le cas du Be, l'énergie nucléaire. C'est en effet un excellent « métal de structure » pour réacteurs atomiques dont on se servira avantageusement pour toutes les parties du réacteur autres que le combustible et le ralentisseur (canalisations de refroidissement et de récupération de chaleur, assemblage des éléments combustibles, gaî-

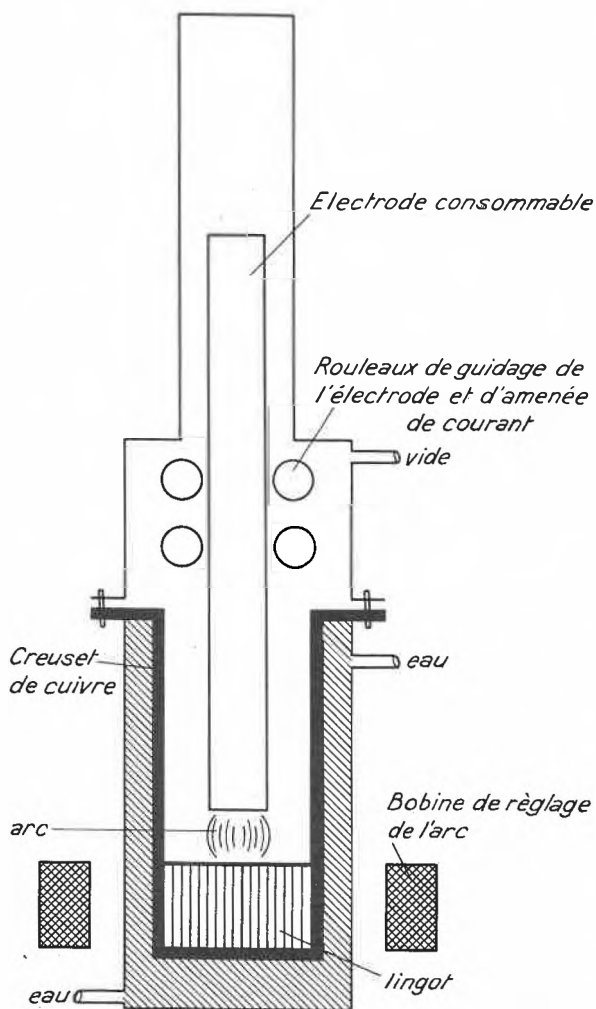


Fig. 2. Four de fusion du titane

nage des barres d'uranium, etc.) et ceci parce que le zirconium possède : 1) une grande résistance mécanique, même à température élevée ; 2) une excellente étanchéité à haute température, à haute pression, et une très bonne résistance à la corrosion ; 3) une excellente tenue aux rayonnements (pas de déformation – très faible radioactivité sous l'effet des neutrons) ; 4) enfin, une très faible section de capture vis-à-vis des neutrons thermiques (0,18 barns).

Cette dernière caractéristique si importante pour l'utilisation de ce métal dans l'industrie nucléaire impose une purification spéciale : le hafnium, congénère du zirconium accompagne toujours ce dernier dans ses minerais (2,5–3% en poids). Or, le Hf est un puissant « neutrophage » (section de capture 115 barns) utilisable d'ailleurs comme tel pour construire des barres de contrôle ; c'est donc un zirconium « nucléaire », c'est-à-dire déhafnié qu'il faudra fabriquer pour les usages précédents et cette opération délicate impose obligatoirement un supplément de prix au métal.

Les domaines d'emploi du zirconium diffèrent ainsi notablement de ceux du titane mais il y a cependant un parallélisme assez remarquable dans les considérations économiques qui freinent le développement de ces deux métaux : il n'est pas interdit de penser qu'un perfectionnement important dans leurs techniques d'élaboration aboutissant à un notable abaissement de leur prix de revient entraînerait pour ces deux congénères simultanément une rapide progression de leurs utilisations.

Comme pour ceux du titane, les minerais du zirconium sont assez abondants et la teneur en métal des deux principaux ne crée aucun obstacle majeure à un traitement économique : le *Zircon* (silicate $ZrO_2 \cdot SiO_2$ à 55–60% ZrO_2) et la *baddeleyite* (agrégat d'oxydes à 80% de ZrO_2) se rencontrent principalement en Australie, aux U.S.A. et au Brésil. A partir du ZrO_2 que l'on extrait facilement de ces minerais (traitements acides ou alcalins) il n'est guère plus aisé d'aboutir au métal pur que dans le cas du Ti à partir de TiO_2 .

A part le faible tonnage de zirconium getter (à 95–98%) que l'on fabrique par réduction sous argon de ZrO_2 par Ca ou Mg, la majeure partie du métal ductile s'obtient comme dans le cas du Ti par un procédé Kroll ; ici encore l'électrolyse (possible avec K_2ZrF_6) n'a pu s'imposer pour l'obtention directe bien qu'elle demeure intéressante, comme dans le cas de Ti, pour le raffinage des déchets.

L'obtention de la qualité « nucléaire » impose, nous l'avons dit, l'opération supplémentaire du *déhafniage* : quel que soit le procédé (cristallisation fractionnée de fluosels ou mieux extraction liquide-liquide : $HfCl_4$ extrait de la solution aqueuse par la méthylisobutylcétone en présence d'acide thiocyanique), on aboutit finalement à un métal dont la grenaille vaut actuellement 72 NF/kg, contre 60 NF pour le métal non déhafnié.

Quand on songe qu'un tel métal de structure doit être mis en balance, dans la construction nucléaire, avec l'acier inoxydable, l'aluminium ou le magnésium, on imagine assez bien que ses qualités remarquables ne réussiront vraiment à l'imposer qu'à partir du moment où son prix aura pu être ramené à des valeurs plus raisonnables : les considérations économiques n'étant pas primordiales dans la construction de la plupart des réacteurs expérimentaux, le zirconium et ses alliages y ont largement déjà trouvé place (en particulier dans ceux des sous-marins et navires) ; lorsqu'il s'agira dans l'avenir de retenir les types de réacteurs dont l'exploitation fournira vraiment une énergie compétitive avec les autres sources, les métaux tels que Be et Zr ne pourront être pris en considération que si des progrès importants ont pu être apportés d'ici là, à leur métallurgie.

Le tantale

Numéro atomique : 73. Poids atomique : 180,88. Densité = 16,65. Point de fusion : 3000°C – point d'ébullition : 5430°C

et

le niobium

Numéro atomique : 41. Poids atomique : 92,91. Densité = 8,57. Point de fusion : 2468°C – point d'ébullition : 5000°C.

Il y a tout intérêt à étudier simultanément ces deux métaux congénères que la nature nous offre ensemble, dont les métallurgies sont très semblables comme beaucoup de leurs propriétés. Les prix de revient sont également du même ordre ; seules les applications diffèrent.

L'Afrique (Congo ex-Belge – Nigéria – Rhodésie) et l'Amérique latine (Brésil) peuvent fournir très largement les minerais nécessaires à la demande de ces métaux pour le présent et l'avenir. Ces minerais étant essentiellement la *tantalite* (60–65% Ta_2O_5 ; 15–20% Nb_2O_5) et la *colombotantalite* (30–40% Ta_2O_5 ; 25–30% Nb_2O_5).

L'obtention des ferro-alliages à partir de ces minerais est une opération électrothermique courante conduisant à du ferro-tantale (180 NF le kg de Nb + Ta contenu) et à du ferro-niobium (30 NF le kg de Nb + Ta contenu) servant à fabriquer des aciers spéciaux et qui représentent en gros la moitié du tonnage consommé pour ces métaux.

L'obtention des métaux purs est infiniment plus complexe et coûteuse puisqu'elle conduit à des prix de vente qui sont actuellement de l'ordre de 400 NF/kg pour Ta et 500 NF/kg pour Nb.

Indiquons brièvement les opérations essentielles de cette double métallurgie :

1. – Attaque du minerai et séparation Ta-Nb

A la méthode ancienne de fusion alcaline conduisant d'abord au mélange d'oxydes purs qu'on transforme en fluosels K_2TaF_7 et K_2NbOF_5 sur lesquels on effectue une cristallisation fractionnée (le premier étant 10 fois moins soluble que le second), on préfère actuellement une méthode de traitement acide suivie d'une sépara-

tion liquide-liquide qu'on peut effectuer en continu. Le minerai est attaqué par $\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{TaF}_6$ et H_2NbOF_5 qui, en solution $\text{HF} + \text{HCl}$ est traité dans une colonne pulsée à plateaux par un solvant organique (méthylisobutylcétone) le tantale passe alors quantitativement dans la phase organique.

2. - Réduction des oxydes

Une fois en possession des deux oxydes séparés et purs Ta_2O_5 et Nb_2O_5 , on les réduit par voie chimique ou électrochimique. Pour le tantale, on obtient d'excellents résultats (c'est-à-dire un métal très pur) en réduisant Ta_2O_5 dissous dans un bain fondu de 15% $\text{K}_2\text{TaF}_6 + 80\% \text{KCl} + \text{KF}$; Ta_2O_5 étant alimenté en continu, comme pour le procédé Héroult d'électrolyse de l'alumine (creuset métal cathode; anode centrale graphite).

Dans le cas du niobium, l'électrolyse est jusqu'à présent impraticable et on réduit alors Nb_2O_5 soit par Ca, soit par C à 1800° sous vide (cette dernière technique convient aussi pour Ta). En Allemagne, on pratique également la réduction de K_2NbF_7 par Na à 800° sous argon.

3. - Métallurgie proprement dite

Les métaux obtenus dans les opérations précédentes se présentent soit sous forme de dendrites (électrolyse), soit sous forme de poudre (calcio ou carbothermie). L'agglomération de ces métaux divisés en barres, fils, tôles, lingots, sans les souiller par des impuretés est une opération délicate. Etant donné leur point de fusion extrêmement élevé, on ne peut envisager la fusion en lingots que pour Nb et en opérant sous vide ou sous argon comme pour Ti dans un four à arc à électrode consommable ou par bombardement électronique. La pratique la plus courante consiste à procéder par frittage, c'est-à-dire qu'on applique les procédés dits de la métallurgie des poudres.

La poudre suffisamment fine ($< 35 \mu$) est comprimée sous 60-80 kg/mm², puis frittée sous vide de 10^{-5} pendant 4 heures à 2600°C (effet Joule). Ce frittage est suivi d'un laminage de consolidation, d'un deuxième frittage identique au premier, d'un laminage encore ou d'un tréfilage suivant les besoins et enfin d'un recuit entre 1200 et 1400°C.

De telles complications dans l'élaboration de ces deux métaux à partir de leurs minerais n'ont pas permis encore de dépasser le stade semi-industriel: aussi bien aux U.S.A., où la capacité de production atteint à peine 225 t/an pour chacun d'eux, qu'en Europe où ce potentiel demeure encore plus faible, l'industrie en est encore au stade des mises au point et de la prospection des débouchés.

Dans le cas du Ta, son inertie chimique remarquable (sensible à HF seulement) inciterait à l'utiliser comme revêtement d'appareillage (industrie alimentaire ou pharmaceutique) mais son prix effraie à juste titre les constructeurs. Seules les applications en chirurgie et en électronique s'accroissent de sa valeur de métal pré-

cieux. Un débouché relativement important qui absorbe déjà en France une cinquantaine de kg de tantale par mois est la fabrication des condensateurs électrolytiques (anodes en Ta oxydé anodiquement).

Quant au Niobium, on l'a utilisé dans certains réacteurs (type à neutrons rapides, Dounreay, p. ex.). Comme matériau de gainage: il résiste mieux que les autres métaux à haute température. D'autre part, comme élément d'alliage avec l'uranium, il accroît notablement la résistance de ce dernier à la corrosion par l'eau chaude (facteur de sécurité utilisé dans le « Nautilus »). Suivant le succès de telles applications, la consommation du niobium pourrait atteindre de 5 à 30 t chaque année en industrie nucléaire.

Mais c'est surtout dans le domaine de l'aéronautique et des missiles que le niobium et ses alliages semblent devoir s'imposer par leurs qualités exceptionnelles de résistance aux températures élevées. Ces alliages font l'objet de recherches actives mais il ne faut pas se dissimuler que le prix actuel du niobium demeure l'obstacle principal à leur diffusion.

Conclusion

Cette brève revue de cinq métaux qui constituent certainement les plus représentatifs de la métallurgie de pointe, a été principalement axée, comme l'annonçait notre titre, sur les espoirs et les déceptions qu'ils suscitent. Les chercheurs eux sont les partisans de l'espoir, sans cette attitude, ils ne seraient pas des chercheurs; les industriels responsables de la production sont souvent parmi les déçus car les sommes à investir sont lourdes et la rentabilité des investissements très aléatoire, du moins à échéance faible.

Mais ces deux aspects complémentaires du problème ont toujours été à la base d'un développement raisonnable des produits et des procédés nouveaux. Sans pouvoir fixer avec précision ce que sera la situation de ces cinq métaux dans vingt ans, sans avoir la naïveté de penser que l'un ou l'autre aura acquis la place de l'aluminium dans notre économie actuelle, il est certain que beaucoup des problèmes que nous avons évoqués à propos de leur travail ou de leur élaboration seront résolus; les prix auront été améliorés, mais dans quelle mesure? Or, c'est essentiellement l'évolution de leur prix qui conditionnera leur développement.

Bibliographie sommaire

- G. E. DARWIN et J. H. BUDDERY, *Beryllium*, Butterworths Scientific Publications (1960).
 D. W. WHITE et J. E. BURKE, *The Metal Beryllium*, Amer. Soc. of Metals (1955).
 G. L. MILLER, *Zirconium*, Butterworths Scientific Publications (1954).
 A. D. MCQUILLAN et M. K. MCQUILLAN, *Titanium*, Butterworths Scientific Publications (1956).
 G. L. MILLER, *Tantalum and Niobium*, Butterworths Scientific Publications (1959).
 R. GADEAU, *Métaux nouveaux et métaux rares*, Collection Armand Colin (1960).
 E. PRUVOT, L'Industrie de quelques métaux nouveaux, *Bull. Soc. Franç. Electriciens IX* (1959) N° 97.

Der heutige Stand der Waschmittelchemie

Von E. JAAG

Seifenfabrik Schnyder Biel

Zweimal schon erschienen in der *Chimia* zusammenfassende Darstellungen über Fortschritte und Probleme auf dem Gebiet der Waschmittelchemie. Zum erstenmal von CH. SCHWEIZER und E. JAAG¹, zum zweitenmal von H. STÜPEL². Besonders die letztere Arbeit enthält derartig umfangreiche Hinweise auf frühere einschlägige Literatur, daß hier eine Beschränkung auf neuere Veröffentlichungen durchaus angebracht ist. Immerhin sei auf die zusammenfassenden Arbeiten von LINDNER und Mitarbeiter³ und STÜPEL⁴ hingewiesen. LINDNER legt in seinem Buch das Schwergewicht auf die Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe, STÜPEL andererseits auf die synthetischen Wasch- und Reinigungsmittel. In den nachfolgenden Ausführungen sollen neben der Chemie der Waschmittel auch einige wirtschaftliche sowie anwendungstechnische Fragen zur Sprache kommen.

Wirtschaftliches

Daß das Waschen der Wäsche von beachtenswerter volkswirtschaftlicher Bedeutung ist, mögen vorerst folgende Zahlen illustrieren:

Nach statistischen Erhebungen werden in der Schweiz pro Jahr etwa 300 Millionen Arbeitsstunden (zu 2 Franken Stundenlohn = 600 Millionen Franken) aufgewendet, um lediglich im Haushalt Wäsche zu waschen. Für die Waschmittel werden jährlich über 100 Millionen Franken ausgegeben; die Kosten für Kraft und Wärme liegen in der gleichen Größenordnung. Neuanschaffungen und Ersatz von Haushaltwäsche erfordern etwa 300 bis 400 Millionen Franken pro Jahr.

Bis vor wenigen Jahrzehnten beherrschten die traditionellen Seifenprodukte, wie Kernseife, Schmierseife

und Waschlauge (letztere bestehend aus Seife, Soda, Wasserglas und Perborat), den Waschmittelmarkt. Betrachten wir die Gegenwart, so stellen wir fest, daß sich das Waschmittelangebot seither ganz gewaltig verändert hat. Die synthetischen grenzflächenaktiven Stoffe, die wir nachfolgend als Detergentien bezeichnen wollen, sind auf verschiedenen Gebieten an die Stelle der klassischen Seifenwaschmittel getreten, allerdings sehr unterschiedlich von Land zu Land⁵.

Tabelle 1 zeigt die Produktion der Seifen- und Waschmittelindustrie verschiedener Länder für das Jahr 1959. Die erste Kolonne umfaßt die jeweilige Gesamtproduktion, während in den fünf nachfolgenden Kolonnen einzelne Produktengruppen herausgegriffen sind.

Der Verbrauch an Reinseifenprodukten wie Haushaltseife (Kernseife), Schmierseife und Seifenflocken für die Haushaltwäsche ist mit dem Einzug des Waschautomaten ganz gewaltig zurückgegangen, zum Teil bis auf einen Zehntel des Vorkriegsbedarfes. Von einem modernen Waschmittel, insbesondere, wenn es für Waschautomaten bestimmt ist, verlangt man nämlich größte Einfachheit in der Anwendung, Unempfindlichkeit gegenüber der Wasserhärte, rasche Löslichkeit, ein Minimum an Sonderzusätzen usw. Diesen Anforderungen genügen die Reinseifenprodukte nicht, hingegen geeignete Kombinationen von Seifen oder synthetischen oberflächenaktiven Verbindungen mit sogenannten *builders* (kon-

Tabelle 1: Die Produktion der Seifen- und Waschmittelindustrie im internationalen Spiegelbild 1959 (in Tonnen)

	Gesamtproduktion	Davon einige wichtige Vertreter				
		Feinseife	Haushaltseife	Schmierseife	Seifenwaschlauge	Synthetische Waschlauge
Belgien	124 878	6 094	5 557	25 273	8 653	50 257
Dänemark	49 104	4 281	4 200	6 324	13 600	20 000
Deutschland	510 362	47 195	22 794	12 626	12 673	230 000
England	765 000	78 000	139 000	?	185 000	320 000
Frankreich	530 013	26 027	121 935	12 173	29 881	220 473
Italien	351 487	25 536	210 078	3 012	2 026	102 804
Niederlande	137 220	9 182	7 719	12 106	36 798	26 528
Norwegen	28 440	2 606	2 204	3 806	9 678	7 108
Österreich	57 322	2 573	5 706	927	12 725	19 970
Spanien	126 050	6 000	92 000	1 600	850	15 000
Schweden	61 370	6 800	140	5 800	12 700	33 400
Schweiz	64 140	1 982	4 837	2 013	18 650	13 790
USA	1 936 800	254 805	71 600	?	76 450	1 192 170

¹ CH. SCHWEIZER und E. JAAG, *Chimia* 4 (1950) 252.

² H. STÜPEL, *Chimia* 9 (1955) 175.

³ K. LINDNER und Mitarbeiter, *Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe*, 976 Seiten, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1954.

⁴ H. STÜPEL, *Synthetische Wasch- und Reinigungsmittel*, 568 Seiten, Konradin-Verlag, Stuttgart 1954.

⁵ C. HARZ, *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 86 (1960) 699.

densierte Phosphate, Soda, Silikate, Carboxy-Methylcellulose usw.), Mischungen also, die möglichst alle für den Waschprozeß notwendigen Komponenten enthalten; solche Kombinationen stellen die modernen Waschpulver dar. Sie verkörpern den Hauptanteil der heutigen Waschmittelproduktion und sind in Tabelle 1 in den letzten beiden Kolonnen aufgeführt. Aus den entsprechenden Zahlen ist ersichtlich, daß das Verhältnis von Seifen- zu synthetischen Waschpulvern je nach Land sehr verschieden ist. In Italien beispielsweise haben die synthetischen Waschpulver diejenigen auf Seifenbasis

gleich sei in Tabelle 4 der entsprechende Pro-Kopf-Verbrauch anderer Länder aufgeführt.

Für die Behandlung der Kochwäsche ist in der Schweiz der Einsatz von Seifenwaschmitteln auch heute noch rund doppelt so groß (18650 t) wie derjenige von synthetischen Produkten (9230 t *heavy duties*). Hingegen haben die Detergentien auf andern Gebieten der Reinigung einen gewaltigen Aufschwung genommen, z. B. als Einweich-, Vorwasch- und Geschirrspülmittel, wo früher in der Regel Soda, Schmierseife, detergentienfreie Putzpulver und ähnliches verwendet wurden.

Tabelle 2: Verbrauch an Seifenprodukten in der Schweiz (1959)

			Total	Pro Kopf
Kernseifen (Haushaltseifen)	mit durchschnittlich	65 % Fettsäure	3 735 t	747 g
Feinseife (Toiletteseife)	„	75 % „	1 925 t	385 g
Rasierseife und Rasiercrème	„	48 % „	210 t	42 g
Industrieseifen (Textilseifen)	„	65 % „	500 t	100 g
Schmierseifen	„	40 % „	2 010 t	402 g
Flüssige Seifen	„	24 % „	1 130 t	226 g
Seifenflocken und -späne	„	80 % „	1 700 t	340 g
Seifenwaschpulver	„	35 % „	18 650 t	3730 g
Total			29 860 t	5972 g

Tabelle 3: Verbrauch an synthetischen Wasch- und Reinigungsmitteln in der Schweiz (1959)

			Total	Pro Kopf
Synthetische Waschpulver (<i>heavy duties</i> *)	mit durchschnittlich	18 % WAS**	9 230 t	1846 g
Synthetische Waschpulver (<i>light duties</i> ***)	„	30 % „	4 560 t	912 g
Flüssige und pastenförmige Produkte	„	35 % „	1 545 t	309 g
Einweich- und Enthärtungsmittel	„	5 % „	9 660 t	1932 g
Waschhilfs- und diverse Reinigungsmittel	„	2 % „	3 320 t	664 g
Scheuerpulver und ähnliches	„	5 % „	5 965 t	1193 g
Total			34 280 t	6856 g

* Vorwiegend Waschpulver für die sogenannte Kochwäsche (Baumwolle, Leinen)

** Synthetische waschaktive Substanzen

*** Waschpulver für die Feinwäsche (Wolle, Seide, Kunstfasern)

fast völlig verdrängt, in Deutschland erreichen die Seifenwaschpulver noch 5 bis 6%, in den USA 6 bis 7% der synthetischen, während andererseits in den Niederlanden, in Norwegen und der Schweiz die Seifenwaschpulver noch eindeutig überwiegen. Diese Tatsachen sind im Zusammenhang mit dem Gewässerschutz von ganz besonderer Bedeutung.

Während die Tabelle 1 sich auf internationale Verhältnisse bezieht, dürfte es von Interesse sein, noch einige detaillierte Angaben über unsere schweizerischen Verhältnisse zu erfahren. Darüber geben die Tabellen 2 und 3 Auskunft, die sich ebenfalls auf das Jahr 1959 beziehen.

Aus den Tabellen 1 und 2 geht hervor, daß der schweizerische Gesamtverbrauch an Wasch- und Reinigungsmitteln im Jahr 1959 64140 Tonnen betrug, was einem Pro-Kopf-Verbrauch von 12,8 kg entspricht. Als Ver-

Tabelle 4: Rangordnung des Pro-Kopf-Verbrauchs von Wasch- und Reinigungsmitteln (1959)

Dänemark	13,2 kg	Schweden	8,7 kg
Großbritannien	13,0 kg	Österreich	8,4 kg
USA	12,8 kg	Norwegen	7,9 kg
Schweiz	12,8 kg	Italien	7,2 kg
Belgien	12,6 kg	Portugal	6,9 kg
Niederlande	11,8 kg	Irland	4,9 kg
Frankreich	10,5 kg	Spanien	3,8 kg
Deutschland	9,7 kg		

Ebenfalls grundlegend verändert haben sich die Verhältnisse bei der Behandlung der Feinwäsche. Bis zum letzten Weltkrieg wurden zum Waschen dieser Art Textilien vorwiegend Seifenflocken verwendet. Diese eignen sich zwar auch heute noch sehr gut und werden für diesen Zweck weiterverwendet; sie wurden jedoch schon verhältnismäßig früh durch die kalkunempfindlichen

Fettalkoholsulfate zurückgedrängt; heute steht einem jährlichen Verbrauch von 1700 t Seifenflocken und -spänen ein Verbrauch von 4560 t *light duties* gegenüber.

Was die Haushaltstückseife und Schmierseife angeht, ging, wie bereits oben angedeutet, deren Verbrauch mit dem Aufkommen des Waschautomaten sehr stark zurück. An Stelle des Vorwaschens der Wäsche mit Stückseife und Schmierseife ist das maschinelle Vorwaschen mit geeigneten pulverförmigen, vorwiegend synthetischen Produkten getreten, die es erlauben, die Wäsche in trockenem Zustand der Waschmaschine zu übergeben, so daß die mühsame Vorbehandlung mit Bürste und Waschbrett oder das Einweichen über Nacht, wie das früher üblich war, hinfällig geworden ist.

Rohstoffe für die Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln

a) Grenzflächenaktive Stoffe

Die grenzflächenaktiven Verbindungen nehmen zweifellos den wichtigsten Platz unter den verschiedenen Komponenten eines Fertigwaschmittels ein. Während die Seife bis vor wenigen Jahrzehnten praktisch alleinherrschend war, hat eine knapp zwanzigjährige Epoche der Forschung und Entwicklung, in der die heute so bedeutenden, ihrer Konstitution nach sehr heterogenen synthetischen oberflächenaktiven Verbindungsgruppen gefunden wurden, eine unerwartete Umwälzung gebracht. In diesem Zusammenhang sei auf die Publikation von W. HAGGE⁶ über die Entwicklung und Bedeutung der Industrie der grenzflächenaktiven Stoffe hingewiesen. Während für die Seifenherstellung pflanzliche und tierische Fette und Öle verwendet werden, die man durch alkalische Verseifung in die fettsauren Alkalisalze der allgemeinen Formel R-COOME überführt, sind die modernen synthetischen Waschrohstoffe überwiegend Produkte der Erdölchemie.

Die chemischen Grundlagen zur Herstellung unserer heutigen Detergentien wurden keineswegs erst in den letzten Jahren geschaffen. Bereits im Jahr 1917 wurden von der IG-Farbenindustrie die Alkyl-naphthalinsulfonate in den Handel gebracht, deren Schergewicht allerdings weniger im Wasch- als vielmehr im großen Netzvermögen lag. Als erste, auch kommerziell erfolgreiche Vertreter der grenzflächenaktiven Verbindungen für Waschzwecke dürfen die Fettalkoholsulfate angesprochen werden, die 1928 vor allem auf Grund von Arbeiten von BERTSCH und KLING bei der Böhme-Fettchemie entwickelt worden sind. 1929 erschienen die Monoglyceridsulfate auf dem Markt, gleichzeitig die Fettsäurekondensationsprodukte vom Typus der Igepone, 1930 die ersten Polyglykolkondensationsprodukte von Fettalkoholen, Fettsäuren und Fettaminen, 1933 die Alkylbenzolsulfonate, die heute eine so bedeutende Rolle spielen, im gleichen Jahr die Sulfobernsteinsäureester

und 1935 schließlich die Polyglykoläther von Alkylphenolen, die zusammen mit den Fettalkoholpolyglykoläthern die wichtigste Gruppe der modernen nichtionischen Detergentien darstellen (englisch: *nonionics*). Die überragende Bedeutung dieser seit längerer Zeit bekannten Typen oberflächenaktiver Verbindungen hat sich, sowohl was ihre Eigenschaften als auch ihre wirtschaftliche Herstellung betrifft, langsam herauskristallisiert, und man darf wohl behaupten, daß die Zeit vorbei ist, wo fast täglich neue Typen auf den Markt geworfen werden; andererseits aber wurden auf dem Gebiet der Fabrikations- und Anwendungstechnik sehr große Fortschritte erzielt⁷. So sind neuerdings gradkettige Olefine im Bereich von C₁₂ bis C₁₈ durch die Polymerisation von Äthylen nach dem Ziegler-Verfahren zugänglich geworden, Rohstoffe also, die sowohl waschtechnisch als auch hinsichtlich der Möglichkeit des biologischen Abbaus in Kläranlagen von größtem Interesse sind.

Auch in der Beschaffung genügender Mengen Benzol ist eine wesentliche Erleichterung eingetreten. Bis vor kurzem war man diesbezüglich auf die Kokereien angewiesen; in jüngster Zeit sind moderne Verfahren der Aromatisierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu Benzol und seinen Homologen in die Lücke gesprungen; in den USA wird schon die Hälfte des Benzols nach diesem neuen Verfahren fabriziert. Benzol bildet einen wichtigen Rohstoff zur Herstellung der Alkylbenzolsulfonate, welche die heute weitaus am meisten verwendeten Detergentien darstellen.

Was den Sulfonierungsprozeß angeht, ist durch Verwendung von SO₃ als Sulfonierungsmittel ebenfalls ein wichtiges Problem gelöst worden. Das SO₃ kann auf zweierlei Weise angewendet werden; entweder arbeitet man mit der stabilisierten flüssigen Form, aus der es für die Umsetzung mit der nötigen Vorsicht verdampft werden muß, oder man verwendet SO₃-haltige Gase, wobei man das SO₃ nicht zuerst zu isolieren braucht; diese Möglichkeit ergibt sich z. B. im Zusammenhang mit der Schwefelsäurefabrikation⁸. Die SO₃-Sulfonation bietet gegenüber der konventionellen Sulfonation bzw. Sulfatation mit Monohydrat und Oleum ganz wesentliche Vorteile; ein sehr wichtiges Problem, nämlich das der lästigen Abfallschwefelsäure, wurde damit gelöst. Die erhaltenen Produkte sind frei von freier Schwefelsäure, so daß bei der Neutralisation erheblich geringere Mengen an Na-Sulfat anfallen, die Endprodukte lassen sich also sehr salzarm gewinnen und sollen sowohl geruchlich wie hinsichtlich Farbe Vorteile zeigen.

Die Erfolge, die man mit der SO₃-Sulfonierung erzielt hat, lassen erwarten, daß man diese Arbeitsweise in steigendem Maße auch für die Sulfatierung von Fettalkoholen, Fettalkoholpolyglykoläthern und Alkylphenolpolyglykoläthern anwenden wird.

⁶ W. HAGGE, *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 63 (1961) 221.

⁷ J. AMENDE, Vortrag am Internationalen Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe in Köln 1960, Band I (S. 88), Verlag der Universitätsdruckerei Mainz.

⁸ A. DAVIDSOHN, *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 86 (1960) 853.

Neben der heute umfangreichsten Detergentengruppe, den Alkylbenzolsulfonaten, haben in den letzten Jahren die nichtionogenen Waschrohstoffe vom Typ der Polyglykoläther wegen ihrer vielseitigen Verwendbarkeit zunehmende Bedeutung erlangt. Ihr Aufbau wird grundsätzlich gekennzeichnet durch den hydrophoben Rest und die variierbare Polyoxyäthylenkette, deren Hydratation zu einer mehr oder weniger großen Wasserlöslichkeit führt. Die Herstellung erfolgt durch Umsetzung von Äthylenoxyd mit geeigneten hydrophoben Ausgangsmaterialien. Grundsätzlich können alle organischen Verbindungen mit einem aktiven Wasserstoffatom mit Äthylenoxyd in Reaktion treten, d.h. äthoxiliert werden, wobei ein Hydroxyläthylderivat mit einem neuen aktiven Wasserstoffatom entsteht, so daß immer neue Äthoxylierungen eintreten können, unter Bildung von Polyoxyäthylenverbindungen.

Voraussetzung für die starke Entwicklung der *non-ionics* aber war ein modernes Verfahren für die wirtschaftliche Herstellung von Äthylenoxyd. Ein solches beruht auf der Direktoxydation von Äthylen unter Zuhilfenahme spezieller Katalysatoren. Dadurch ist die Großfabrikation der verschiedenen Oxäthylate wirtschaftlich möglich geworden, beispielsweise der Oxäthylate höherer aliphatischer Alkohole, von Nonylphenol, Oxo-Alkoholen usw.

Als weitere nichtionogene Waschrohstoffe sind neuerdings die Fettsäureamidoxäthylate, insbesondere die Oxäthylate von Fettsäure-monoäthanolamiden, als solche schon längst bekannt, wieder in den Vordergrund getreten. Auch die Mischkondensate von Propylenoxyd und Polyäthylenoxyd (*plurionics*) sind zu nennen, die grenzflächenaktive Stoffe mit geringer Schäumwirkung ergeben und sich deshalb zur Herstellung schaumarmer Waschmittel eignen.

Eine ordentliche Verbreitung haben schließlich in den letzten Jahren auch die Fettsäuremonoäthanolamide erfahren, die als Schaumverbesserer den Waschmitteln in geringer Menge beigelegt werden; sie besitzen allerdings keine oberflächenaktiven Eigenschaften im üblichen Sinne.

Trotz ihrem sehr heterogenen chemischen Aufbau zeigen die oberflächenaktiven Verbindungen stets dasselbe Grundprinzip. Sie enthalten eine hydrationsfähige hydrophile Gruppe, die wasseraffin ist, und einen wasserabweisenden, hydrophoben Teil in ihrem Molekül. Die hydrophilen Eigenschaften bewirken beispielsweise Carboxylgruppen (Seife), Sulfatgruppen (Fettalkoholsulfate), Sulfonatgruppen (Alkylbenzolsulfonate) und Äthersauerstoffbrücken (Oxyäthylate), während andererseits die Hydrophobie eine Eigenschaft aller Kohlenwasserstoffreste ist, seien sie aliphatischer oder zyklischer Natur.

Die Einteilung der oberflächenaktiven Verbindungen erfolgt üblicherweise in die drei Gruppen:

anionaktive Produkte,
kationaktive Produkte,
nichtionogene Produkte,

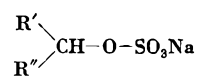
wobei die ersten beiden Gruppen Kolloidelektrolyte, die dritte Gruppe hingegen Micellkolloide darstellen. Eigentlich wären als vierte Gruppe noch die amphoterer Verbindungen von der Art der Ampholytseifen aufzuführen, die in wässriger Lösung derart ionisiert sind, daß sie den Bedingungen der Lösung entsprechend entweder anionaktive (in alkalischer Lösung) oder kationaktive (in saurerer Lösung) Eigenschaften aufweisen; die Konzentration der Anionen bzw. Kationen ist also durch den pH-Wert der Lösung gegeben. Die Ampholytseifen eignen sich sehr gut als Körperreinigungsmittel mit einem hohen Schmutztragevermögen; ihr spezifisches Anwendungsgebiet liegt jedoch dort, wo gleichzeitig ein Desinfektionseffekt gewünscht wird, beispielsweise bei der Händedesinfektion. Ampholytseifen sind farb- und geruchlos, ungiftig, nicht-hautreizend und unbegrenzt haltbar. Gegenüber den kationaktiven Verbindungen vom Typ der quarternären Ammoniumverbindungen zeigen die Ampholytseifen den Vorteil, daß sie keine Eiweißfällungen ergeben.

Verbrauchsmäßig stehen die anionaktiven Verbindungen, zu denen übrigens auch die Seife zählt, mit Abstand an der Spitze. Die kationaktiven Produkte spielen als Waschmittel praktisch keine Rolle, sie werden jedoch auf Spezialgebieten eingesetzt, beispielsweise in der Textil- und Lederveredelung oder dort, wo sie in Reinigungsprozessen dank ihrer bakteriziden und germiziden Eigenschaften, deren Entdeckung wir DOMAGK verdanken, hygienische Forderungen zu erfüllen haben; eine Einschränkung ihres Einsatzes auf dem Waschmittelsektor ist durch die Tatsache bedingt, daß sie mit anionaktiven Verbindungen schwerlösliche Salze geben und somit nicht kombinierbar sind. Mit nichtionogenen Stoffen lassen sie sich dagegen gut kombinieren.

Wir wollen nachfolgend einige Beispiele wichtiger Vertreter der obenerwähnten Detergentengruppen herausgreifen.

Anionaktive oberflächenaktive Verbindungen

Fettalkoholsulfate. Der wichtigste Vertreter dieser Gruppe ist das Na-Salz des Schwefelsäureesters des Cocosfett- bzw. Lauryl-Alkohols ($C_{12}H_{25}-O-SO_3Na$), das die Basis bewährter Feinwaschmittel bildet. Auch die Ester sekundärer Alkohole vom Typ des Teepols



spielen eine gewisse Rolle auf dem Reinigungsmittelsektor, erreichen aber die Wascheigenschaften des Lauryltyps nicht. Man erhält sie durch Anlagerung von Schwefelsäure an die Doppelbindungen von Olefinen, die aus Erdöl hergestellt werden.

Wachsende Bedeutung gewinnen in neuerer Zeit die *Schwefelsäureester der Oxäthylate* von aliphatischen Alkoholen und Alkylphenolen

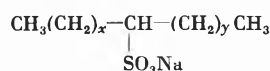


sie sollen ein gutes Kalkseifendispergiervermögen aufweisen, was bei Anwesenheit von Seife unter Umständen wünschbar ist.

Zur Gruppe der anionaktiven Körper gehören ferner die *Ester der Fettsäurealkylolamide*, beispielsweise des Äthanolamids



sowie die *Alkylsulfonate* vom Typ der Mersolate



die durch Sulfochlorierung von Paraffinkohlenwasserstoffen und anschließender Verseifung gewonnen werden; während des letzten Weltkrieges haben sie eine wichtige Rolle gespielt, heute ist ihr Einsatz beschränkt.

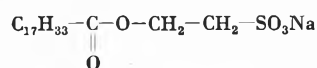
Die heute bedeutendsten Vertreter der anionaktiven Detergentien sind zweifellos die *Alkylarylsulfonate* von der allgemeinen Formel $R-Ar-SO_3$, wobei seit etwa acht Jahren an erster Stelle das Tetrapropylbenzolsulfonat steht, welches die Hauptkomponente der meisten *heavy duties* darstellt.

Propylengas, das bei der Erdölcrackung anfällt, wird katalytisch zum Tetrapropyl (Dodecyl) polymerisiert und unter der katalytischen Wirkung von beispielsweise Fluorwasserstoff mit Benzol zum Dodecylbenzol umgesetzt. Durch anschließende Sulfonierung, sei es mit Schwefelsäure oder SO_3 -Gas und Neutralisation, gelangt man zum fertigen Waschrohstoff, einem Gemisch von *o*- und *p*-Dodecyl- bzw. Tetrapropylbenzolsulfonat von der Formel

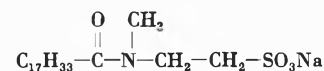


Auf Grund der enormen Verbrauchsmengen sind Großbetriebe zur kontinuierlichen, vollautomatischen Fabrikation übergegangen.

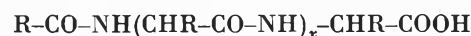
Fettsäurekondensationsprodukte sind vornehmlich Alkylsulfonate mit endständiger Sulfonsäuregruppe, wobei sie sich von den Fettsäuren derart ableiten, daß die Maskierung der Carboxylgruppe in den meisten Fällen durch Veresterung oder Amidierung erfolgt. Die klassischen Vertreter dieser Gruppe sind die Igepone. Igepon A z. B., besonders geeignet als Wollwaschmittel, ist ein Fettsäurekondensationsprodukt aus Fettsäurechlorid und Oxyäthylsulfosäure ($HO-CH_2-CH_2-SO_3H$) und hat die Formel



während das Igepon T aus Ölsäurechlorid und N-Methyltaurid ($CH_3-NH-CH_2-CH_2-SO_3Na$) gewonnen wird und folgende Formel hat:



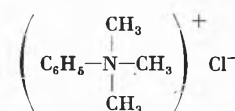
Eiweiß-Fettsäurekondensationsprodukte vom Typ der Lamepone, z. B.



haben nur beschränkte Bedeutung erlangt.

Kationaktive Verbindungen

Wie bereits früher erwähnt, können diese Produkte nicht zu den synthetischen Waschmitteln im engeren Sinn gezählt werden. Chemisch leiten sie sich von den *quaternären Ammoniumsalzen* ab, bei denen der Wasserstoff durch Alkyl, Aryl oder Aralkyl ersetzt ist, wie z. B. beim Trimethylphenylammoniumchlorid



Nach J. PH. VALLÉE sind die bakteriziden und bakteriostatischen Eigenschaften dieser Verbindungen dem Cl^- bzw. Br^- zu verdanken⁹.

Nichtionogene Produkte

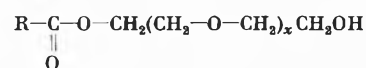
Diese Gruppe synthetischer waschaktiver Rohstoffe, bei der es sich vorwiegend um Kondensationsprodukte mit Äthylenoxyd handelt, hat sich in den letzten Jahren für verschiedene Einsatzzwecke rasch durchgesetzt. Es sind meist zähflüssige bis wachsartige Substanzen, deren Eigenschaften entsprechend der Äthylenoxyd-Kettenlänge sehr variabel sind.

Wichtige Vertreter dieser Art Detergentien sind die

Fettalkoholpolyglykoläther, also Anlagerungsprodukte von mehr oder weniger Äthylenoxyd an Fettalkohole:



Fettsäurepolyglykolester



sind in Waschmitteln weniger gebräuchlich, da sie gegenüber alkalischen Laugen eine beschränkte Beständigkeit aufweisen.

Die *Alkylphenolpolyglykoläther* hingegen, besonders die Nonylphenoloxäthylate, von der Formel



schieben sich je länger je mehr in den Vordergrund. Während solche, die nur wenige (zwei bis vier) Äthylenoxydgruppen enthalten, noch ausgesprochen öllöslich

⁹ J. PH. VALLÉE, Vortrag V. 1961 an der Sitzung des Chemisch-Technischen Arbeitsausschusses des Verbandes Deutscher Seifenfabrikanten und der Ausschüsse VI und VII der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft in Rothenburg ob der Tauber.

sind oder gerade an der untern Grenze der Wasserlöslichkeit liegen, sind solche, die mit höhern Mengen Äthylenoxyd kondensiert sind, ausgesprochene Netz- und Dispergiermittel. Mit mehr als 20 Mol Äthylenoxyd kondensierte Alkylphenole zieht man neuerdings gerne für die Herstellung pulverförmiger Waschmittel heran; die häufigst verwendeten Typen liegen jedoch im Kondensationsbereich von 8 bis 12.

Noch vor wenigen Jahren setzte man große Hoffnungen auf Zuckerester als waschaktive Stoffe. Nach amerikanischen Angaben werden die Fettsäureester so hergestellt, daß man Zucker und Fettsäure-Methylester in Anwesenheit von Dimethylformamid und Kaliumcarbonat unter bestimmten Bedingungen mischt. Die erhaltenen Zuckerester, die feste Körper darstellen, ergeben eine kräftige Erniedrigung der Oberflächenspannung. Die kurzkettigen Fettsäureester zeigen gutes Schaumvermögen, das bei längerkettigen rasch abfällt. Diese Stoffe haben zweifellos den großen Vorteil, geruchlos, geschmacklos, nichtreizend und biologisch leicht abbaubar zu sein. Sie haben jedoch sowohl aus preislichen wie auch waschtechnischen Gründen nicht Eingang in die üblichen Waschmittel gefunden, hingegen eignen sie sich wegen ihrer Unschädlichkeit vor allem in der Nahrungsmittelindustrie zum Waschen von Früchten, Gemüse, Maschinen usw.

Als weitere Vertreter nichtionogener waschaktiver Verbindungen haben die *Tallölpolyglykolester* Eingang in den Waschmittelsektor gefunden. Der hydrophobe Teil besteht hier aus einem Gemisch von Harzsäuren, die mit der Abietinsäure zusammenhängen, und von Fettsäuren, die sich von der Ölsäure ableiten lassen. Durch Oxäthylierung gelangt man zu Waschrohstoffen, die zur Herstellung schaumarmer Waschmittel geeignet sind.

b) Builders

In ihren Gesamteigenschaften als Waschmittel steht die Seife auch heute noch an erster Stelle. Wohl ist sie in Teileigenschaften, wie z. B. im Netz- und Dispergiervermögen, von synthetischen oberflächenaktiven Verbindungen überholt worden, nicht erreicht hingegen in ihrer ausgezeichneten Waschkraft, ihrem hohen Schmutztragevermögen und ihrer günstigen Beeinflussung des Griffes der gewaschenen Textilien. Das ist denn auch der Grund dafür, daß Großwäschereien (gewerbliche Wäschereien, Spitäler, Anstalten) in allen Ländern zum weitaus größten Teil den eigentlichen Waschprozeß auch heute noch mit Seifenprodukten durchführen.

Aus den Qualitätsmängeln synthetischer Waschrohstoffe im Vergleich zu Seife ergeben sich die Eigenschaften, über welche die *builders* verfügen müssen, um den Detergentien den geforderten Gebrauchswert zu verleihen; unter *builders* versteht man also Stoffe, welche den synthetischen Waschrohstoffen beigelegt werden, um deren Wascheigenschaften zu erhöhen und zu verbreitern. Einzelne dieser Zusätze, so vor allem die polymeren Phosphate, sind auch in Seifenwaschpulvern ent-

halten. Sie dienen hier aber in erster Linie der Wasserenthärtung.

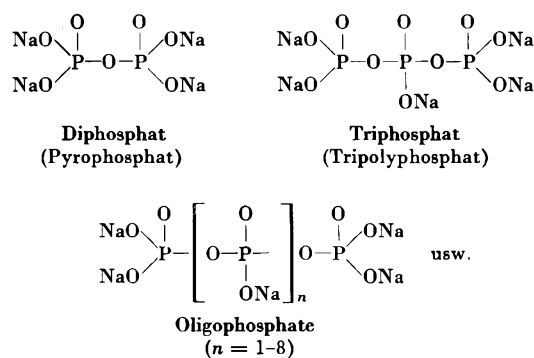
Schon die Tatsache, daß Seife in wäßriger Lösung hydrolysiert, während die meisten synthetischen oberflächenaktiven Verbindungen als Salze starker Säuren dies nicht tun, ergibt in der Regel die Notwendigkeit, sie mit Alkalien zu kombinieren, da ein alkalisches pH die Wasch- und Reinigungsvorgänge eindeutig fördert.

Im weitem bildet das hohe Dispergiervermögen und das dadurch bedingte Wiederaufziehen des abgelösten Schmutzes oft überraschend schwierige Probleme. Um dieses Wiederaufziehen des Schmutzes und damit ein Vergrauen der Fasern (Resorption, Redeposition) zu verhindern, macht man sich die Kolloideigenschaften der Carboxy-Methylcellulose (CMC) zunutze; diese ist heute praktisch in allen synthetischen Waschmitteln in einer Menge von 1 bis 2% enthalten.

Eine weitere Folge der anwendungstechnischen Arbeiten über die Verwertung grenzflächenaktiver Verbindungen ist der Einsatz der kondensierten (anhydrischen) Phosphate; sie stellen die wichtigsten *builders* unserer heutigen synthetischen Waschmittel dar und sind in den Handelsprodukten zu 15 bis 50% enthalten.

Kondensierte Phosphate

Der Begriff «kondensierte Phosphate»¹⁰ umfaßt nach THILO die zyklischen Metaphosphate, die linearen Polyphosphate und die vernetzten Polyphosphate (Ultra-phosphate). Alle kondensierten Phosphate sind aus einer mehr oder weniger großen Zahl von PO₄-Tetraedern aufgebaut, die über Sauerstoffatome miteinander verknüpft sind, z. B.:



Polyphosphate mit kettenförmigen Anionen können Kondensationsgrade von 1 bis etwa 1 Million aufweisen.

Um 1930 herum wurde in den USA die wissenschaftliche Grundlage für die Anwendung kondensierter Phosphate geschaffen. R. E. HALL und Mitarbeiter fanden, daß Ca-, Mg- und andere Kationen durch «Hexamethaphosphat», wie das Produkt damals irrtümlicherweise genannt wurde, so stark komplex gebunden werden, daß sie nicht mehr nachweisbar sind und beispielsweise von

¹⁰ H. RUDY, *Altes und Neues über kondensierte Phosphate*, 93 Seiten, herausgegeben von der Firma Joh. A. Benkiser, Ludwigshafen 1960.

Carbonationen, Fettsäureionen usw. nicht mehr ausgefällt werden. Die Amerikaner haben sich aber darauf beschränkt, diese «Hexamethaphosphate» als Wasserenthärtungsmittel zu empfehlen. Der Einbau kondensierter Phosphate in die Waschmittel erfolgte erst später, und zwar vor allem auf Grund der umfangreichen Arbeiten von O. LIND (Lind-Patente der Firma Henkel, Düsseldorf¹¹) im Jahre 1933. Damit war der Anfang gegeben zu der heute großtechnischen Produktion kondensierter Phosphate auf dem Waschmittelsektor, wobei als Hauptvertreter Pyrophosphat, Tripolyphosphat und für speziellere Zwecke auch langkettige Kondensate von der Art des Grahamsalzes zu nennen sind. Der Weltverbrauch an kondensierten Phosphaten wird für das Jahr 1959 auf rund eine Million Tonnen geschätzt.

Für die pulverförmigen Waschmittel kommen fast ausschließlich die Na-Salze der kondensierten Phosphate zur Anwendung. Die Kalisalze dürften jedoch mit dem Aufkommen flüssiger Waschmittel an Bedeutung gewinnen, da sie wesentlich löslicher sind und entsprechend höhere Lösungskonzentrationen ermöglichen.

Alle technisch hergestellten kondensierten Phosphate fallen primär in kristallwasserfreier Form an. Sie sind mehr oder weniger hygroskopisch, wobei weniger die Wasseraufnahme als solche stört als vielmehr das Zusammenbacken; bei Pyro- und Tripolyphosphat tritt diese Erscheinung praktisch nicht auf, was weitgehend ihren großen Einsatz ermöglicht hat.

Wie wir bereits gesehen haben, ist die hervorragendste Eigenschaft der kondensierten Phosphate für waschtechnische Zwecke ihre Fähigkeit, Ca- und Mg-Ionen komplex zu binden, so daß man damit die Unschädlichmachung der Härtebildner des Wassers erreicht. Dieser Vorgang ist also grundsätzlich verschieden von der Wasserenthärtung durch Ausfällung mit Soda, Trinatrium-*ortho*-phosphat usw., wie dies früher allgemein üblich war. Die kondensierten Phosphate haben sogar die Fähigkeit, Niederschläge von Kalkseife und Ca-Carbonat wieder aufzulösen, und zwar in zunehmendem Maße mit der Kettenlänge.

Zur Enthärtung von 1 Liter Wasser mit einer Härte von beispielsweise 18 französischen Härtegraden (= 10 deutschen) sind notwendig: etwa 7,0 g Pyrophosphat, 1,9 g Tripolyphosphat oder 1,0 g Grahamsalz.

Der Einsatz kondensierter Phosphate ist keineswegs einheitlich; in der Schweiz, wie übrigens auch in den USA, wird vornehmlich Tripolyphosphat verwendet, während in andern Ländern neben Tripolyphosphat auch Pyrophosphat in größeren Mengen zur Anwendung gelangt.

Im heutigen Zeitalter des Waschautomaten und der damit verbundenen Vereinfachungsbestrebungen im Waschprozeß sind die polymeren Phosphate sowohl aus Seifen- wie aus synthetischen Waschmitteln nicht mehr

wegzudenken. Bei genügendem Gehalt derselben an geeigneten kondensierten Phosphaten ist es ohne weiteres möglich, selbst in kalkreichem Wasser zu einer praktisch kalkfreien Wäsche zu kommen.

Außer der Verhütung von Kalkkrustationen haben die kondensierten Phosphate in gewissem Grade auch die Fähigkeit, die Adsorption anderer unerwünschter Komponenten an die Faser zu verhindern, indem sie in Kombination mit waschaktiven Substanzen dispersions- und emulsionsstabilisierend wirken, also eine Verbesserung des Schmutztragevermögens ergeben. Was die emulsionsstabilisierende Wirkung anbelangt, verläuft diese übrigens eigenartigerweise gerade umgekehrt wie das Kalkbindevermögen, d. h. bei hochkondensierten Phosphaten ist es sehr gering, ganz beträchtlich hingegen bei Tripoly- bzw. Pyrophosphat.

Einen wesentlichen Faktor bei der Verwendung der kondensierten Phosphate spielt deren Stabilität. Es soll weder beim Lagern noch beim Sprühen¹² (Herstellung von Waschpulvern nach dem Sprühverfahren) eine namhafte Zersetzung eintreten. Bekanntlich können die kondensierten Phosphate durch Einwirkung von Wasser über verschiedene Zwischenstufen wieder in das ursprüngliche *ortho*-Phosphat zurückverwandelt werden. Die Geschwindigkeit dieser Hydrolyse hängt von verschiedenen Faktoren ab, vor allem vom pH-Wert und der Temperatur der Lösung. THILO und Mitarbeiter haben festgestellt, daß die Aufspaltung in nicht zu saurem Medium stets vom Ende der Kette aus erfolgt, in stärker saurem Medium aber auch im Innern der Kette. Am beständigsten sind Lösungen kondensierter Phosphate im pH-Bereich von 7 bis 10.

Neben den kondensierten Phosphaten, die wir wegen ihrer überragenden Bedeutung vorweggenommen haben, zählen noch eine Reihe anderer anorganischer Elektrolyte zu den *builders*, welche die Wirkung von Wasch- und Reinigungsmitteln günstig beeinflussen und auch praktisch verwendet werden. Es handelt sich um einfach aufgebaute Salze, wie Soda, Silikate, Bicarbonat, *ortho*-Phosphate usw.

Soda dient vornehmlich der alkalischen Einstellung der Waschmittel, wodurch allgemein eine Waschkraftserhöhung erreicht wird. Seit dem Großeinsatz der kondensierten Phosphate ist aber der Sodaverbrauch sehr stark zurückgegangen.

Silikate, hauptsächlich in Form von Wasserglas eingearbeitet, erhöhen die Korrosionsfestigkeit der Waschmittel gegenüber Metallen (vor allem Aluminium) und verhindern die Vergilbung der Gewebe durch eisenhaltiges Wasser; der Gehalt der Waschlauge an Silikaten liegt bei 4 bis 8%.

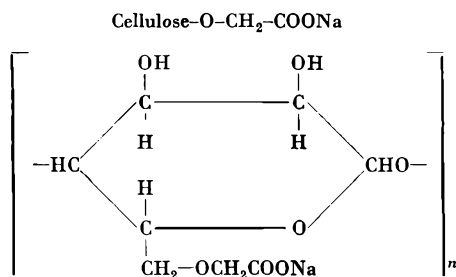
Orthophosphate spielen als *builders* in Waschlauge keine nennenswerte Rolle, hingegen wird z. B. Trinatriumphosphat für Reinigungsmittel aller Art noch oft verwendet.

¹¹ DRP 752462 (1933) und 757891 (1933). – Schweiz. Pat. 179075 (1935) und 179414 (1935). – Amer. Pat. 2141189 (1938) und 2396278 (1946).

¹² O. PFRENGLE, *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 61 (1959) 934.

Carboxy-Methyl-Cellulose (abgekürzt CMC)

Von den organischen *builders* nimmt das Na-Salz der Carboxy-Methyl-Cellulose¹³ oder Celluloseglykolat einen wichtigen Platz ein.



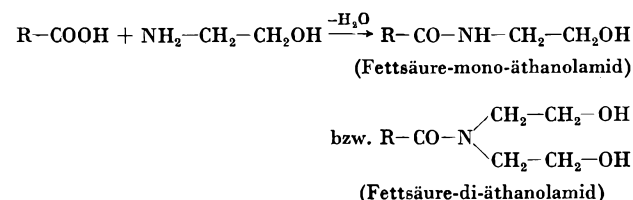
Strukturformel Celluloseglykolat

Die Handelsprodukte weisen Polymerisationsgrade ($n = \text{Anzahl der Glucosereste}$) von 50 bis 600 auf.

Diese Celluloseglykolate wirken beim Waschprozeß einerseits als Schutzkolloide auf die abgelösten Schmutzteilchen und machen damit waschaktive Substanz frei für die Schmutzablösung, andererseits wird die Carboxy-Methyl-Cellulose von der Cellulosefaser adsorbiert und verhindert damit eine Wiederablagerung der dispergierten Schmutzteilchen auf und in die Faser; diese beiden Wirkungen bezeichnet man als Schmutztragevermögen.

Ebenfalls zu den organischen *builders*, die große Verbreitung gefunden haben, zählen die *Fettsäure-Alkylolamide*¹⁴. Auch diese haben die Aufgabe, den Detergentien verbesserte Eigenschaften zu verleihen, beispielsweise deren starke Entfettungs- und Korrosionswirkung zu vermindern, die Hautverträglichkeit und das Schmutztragevermögen zu erhöhen, vor allem aber in Waschlauge stabile Schaumverhältnisse zu schaffen; im fernern sollen sie eine gute kalkseifendispergierende Wirkung aufweisen.

Die Fettsäurealkylolamide, welche heute von Bedeutung sind, sind Kondensationsprodukte einer aliphatischen Säure von mittlerer bis höherer Kettenlänge mit einem Aminoalkohol, z. B.



Die Alkylolamide sind in reinem Wasser kaum löslich. Durch ihren besondern chemischen Aufbau (CON-Gruppe, endständiges Hydroxyl) sind sie jedoch in der

Lage, sich an andere Substanzen anzulagern und sich auf diese Weise gewissermaßen in deren Lösung hineinzuschmuggeln; oberflächenaktive Verbindungen mit ihrem ausgeprägten Dipolcharakter sind hierfür besonders geeignet. Die meistgebrauchten Alkylolamide zur Schaumstabilisation sind die Mono- und Di-Alkylolamide, die sich von der Laurin- und Myristinsäure ableiten.

c) Spezielle Zusätze

Bleichmittel. Bei beschmutzter Wäsche haben wir zu unterscheiden zwischen eigentlichem Schmutz¹⁵ und Flecken. Ersterer besteht vornehmlich aus Staub, Ruß, Fettsäuren, Fetten und Eiweiß, während die üblichsten Flecken Rückstände von Fruchtsäften, Wein, Kakao usw. darstellen, also farbstoffhaltig und mit Waschmitteln allein meist nicht entfernbar sind. Um beim Waschen gleichzeitig auch die Flecken zu entfernen, werden den Waschmitteln bleichende Zusätze beigelegt und zwar fast ausschließlich in Form von Perborat (Naperborat) das durchschnittlich 10% Aktivsauerstoff enthält; die handelsüblichen Waschmittel enthalten rund 8 bis 15% davon.

Da chemisch reines Perborat leicht zersetzlich ist, kann es nur in Anwesenheit eines Stabilisators verwendet werden, wofür sich Mg-Silikat ausgezeichnet eignet. Man geht in der Stabilisation in der Regel so weit, daß die Sauerstoffabgabe bei etwa 70°C beginnt, um sich mit steigender Temperatur zu beschleunigen. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Bleichwirkung am wirksamsten ist, wenn nach Beendigung des Kochprozesses noch rund ein Drittel des Perborats unzersetzt in der Waschlauge erhalten geblieben ist.

Aber nicht nur hinsichtlich der Bleichwirkung spielt die Stabilisation eine große Rolle, sie ist gleichzeitig auch ausschlaggebend für die Schonung des Waschgutes¹⁶. Bei guter Stabilisation (vernünftige Perboratkonzentration vorausgesetzt), wird beispielsweise die Cellulosefaser nur unmerklich angegriffen, während bei zu geringer Stabilisation ziemlich rasch chemische Angriffe erfolgen in Form von Aufspaltungen der Cellulose-Fadenmoleküle, was durch die Bestimmung des Polymerisationsgrades leicht nachweisbar ist¹⁷.

Besonders intensive chemische Angriffe durch die Sauerstoffbleichmittel erfolgen bei Anwesenheit von Schwermetallsalzen, wie Eisen und Kupfer (Waschmaschinenmetalle, Rohmaterialverunreinigung usw.), die eine sehr schnelle katalytische Zersetzung des Perborats bewirken¹⁸. Man ist deshalb in neuerer Zeit dazu übergegangen, den perborathaltigen Waschmitteln Komplexsalzbildner beizufügen; am gebräuchlichsten sind

¹³ J. STAWITZ, *Erdöl u. Kohle* 4 (1951) 272, und *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 82 (1956) 75. J. STAWITZ, W. KLAUS und H. KRÄMER, *Kolloid-Z.* 155 (1957) 131. J. STAWITZ, W. KLAUS und P. HÖPFNER, *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 60 (1958) 94. J. STAWITZ und P. HÖPFNER, *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 84 (1958) 711 und 86 (1960) 51.

¹⁴ H. HOFFMANN, *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 83 (1957) 961.

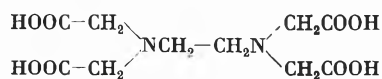
¹⁵ H. GÖTTE, *Melliand Textilber.* 34 (1953) 754. O. OLDENROTH, *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 61 (1959) 1142.

¹⁶ E. JAAG, *Schweiz. Chemiker-Zig.* 29 (1946) 307 und *Wäscherei-Techn. u. -Chem.* 1954, 442.

¹⁷ O. EISENHUT, *J. prakt. Chem.* 157 (1941) 338 und *Melliand Textilber.* 22 (1941) 424. E. JAAG, *Mitt. Geb. Lebensm. Hyg.* 37 (1946) 76.

¹⁸ O. OLDENROTH, *Wäscherei-Techn. u. -Chem.* 1956, 198.

Zusätze von 0,3 bis 0,5 % von Na-Salzen der Äthylendiamintetraessigsäure¹⁹, für die heute allgemein die Abkürzung des englischen Namens EDTA verwendet wird:



Äthylendiamintetraessigsäure

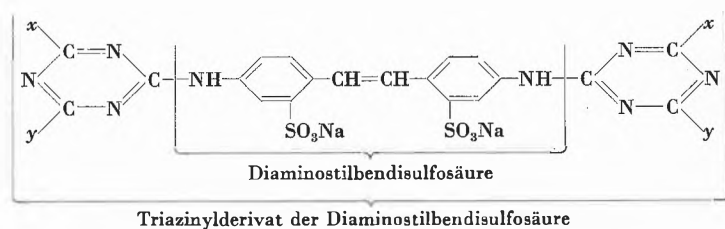
Derartige Stoffe sind außerordentlich geeignet, Katalytischen Schäden durch aktiven Sauerstoff wirkungsvoll zu verhindern, da Metallspuren, die in der Waschlauge vorhanden sein können, in komplexer Form fest gebunden werden.

Optische Aufheller. Diese bewirken durch Reflexion blauen Lichtes, besser gesagt durch Blaufluoreszenz, eine subjektive Beeinflussung des Weißgrades der Wäsche bei Anwesenheit ultravioletten Lichtes, vor allem also bei Tageslicht. Um der Wäsche ein weißeres Aussehen zu verleihen, wurde früher die sogenannte Wäschebläue verwendet, z. B. Ultramarin. Hier wurde also der Eindruck von Weiß durch eine subtraktive Farbmischung hervorgerufen, wobei aber zu beachten ist, daß der Gesamtbetrag an reflektiertem Licht verringert wurde, es trat also eine Helligkeitsverminderung ein, die bis zu einer Grautönung führen konnte. Im Gegensatz dazu sind die optischen Aufheller farblose Verbindungen, die wie Farbstoffe auf die Faser aufziehen und die Eigenschaft haben, einen Teil des eingestrahnten kurzwelligen ultravioletten Lichtes zu solchem von längerer Wellenlänge umzuwandeln und dabei den Absolutbetrag an reflektiertem sichtbarem Licht zu erhöhen²⁰. Die optischen Aufheller absorbieren hauptsächlich im unsichtbaren ultravioletten Licht und verwandeln die Energie dieser absorbierten Strahlen größtenteils in blaues Licht.

Zum erstenmal wurden optische Aufheller im Jahre 1944 von der Seifenfabrik Schnyder (Biel) auf dem Waschmittelsektor eingesetzt; sie erlebten seither in aller Welt einen unerwarteten Aufschwung, sind heute in fast sämtlichen Waschmitteln zugegen und entsprechen wertmäßig einem jährlichen Umsatz von schätzungsweise 150 Millionen Franken.

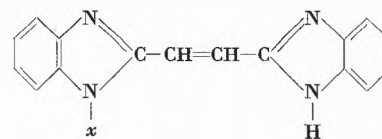
Die Chemie der optischen Aufheller ist recht vielseitig und nicht weniger ihre Anwendungsgebiete. Wir wollen nachfolgend drei der wichtigsten Gruppen herausgreifen.

Gruppe 1: Triazinyllderivate der Diaminostilbendisulfosäure, von der allgemeinen Formel



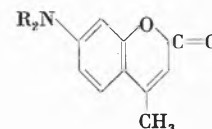
wobei z. B. x ein Anilin- und y ein Äthanolaminrest sein kann. Diese Aufhellergruppe zieht spezifisch auf Baumwolle, zeigt hohe Akkumulierwirkung, hat aber wenig Woll- und Polyamidaffinität.

Gruppe 2: Benzimidazole, von der allgemeinen Formel



wobei x beispielsweise $-\text{CH}_3$ sein und H auch durch $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ substituiert sein kann. Hier handelt es sich um schwerlösliche Produkte, die den Waschmitteln vorwiegend in angeteigter Form einverleibt werden. Sie zeigen gutes Ziehvermögen auf Baumwolle, Polyamidfasern sowie auch auf kunstharzausgerüstete Textilien. Ähnlich verhalten sich übrigens auch die Stilben-triazole. Die Aufheller dieser Gruppe zeichnen sich durch ihre hohe Chlorfestigkeit aus, was z. B. in den USA und andern Ländern, wo zum Waschen sehr oft Aktivchlor verwendet wird, von großer Wichtigkeit ist.

Gruppe 3: Aminocumarine. Diese stellen eine Aufhellergruppe dar, die zur Baumwolle praktisch keine Affinität aufweist, hingegen eine sehr gute zu Polyamid-, Woll- und Acetatfasern. Sie weisen folgende Konstitution auf, wobei R meist eine Methyl- oder Äthylgruppe darstellt:



Neben der Aufhellerwirkung für weiße Textilien haben die optischen Aufheller auch die Eigenschaft, die Farben von Buntwäsche zu beleben und, wenigstens teilweise, dem Substrat in Form von Stückseife, Seifenflocken, Waschpulver usw. eine hellere Farbe zu verleihen.

Fertigprodukte

Auf die Reinseifenprodukte, wie Stückseife, Schmierseife und Seifenflocken, wollen wir nicht näher eintreten, ihre Eigenschaften sind hinreichend bekannt. Was die Feinseifen (Toiletteseifen) anbelangt, ist immerhin die Tatsache erwähnenswert, daß auch hier bereits Produkte auf synthetischer Basis auf dem Markt sind. Bezüglich

¹⁹ B. WERDELMANN, *Wäscherei-Techn. u. -Chem.* 1956, 465. O. SCHMIDT, *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 81 (1955) 756.

²⁰ E. C. CASPAR, *Textil-Rdsch.* 8 (1953) 22. - *Ciba-Rdsch.* Nr. 152. - H. HÄUSERMANN und R. KELLER, *Textil-Rdsch.* 16 (1961) 176. - R. S. LONG, *Proceedings of the Perkin Centennials 1956.* - D. A. W. ADAMS, *J. Soc. Dyers Col.* 75 (1959) 22. - F. G. VILLAUME, *J. Amer. Oil-Chemist's Soc.* 35 (1958) 558. - A. E. SIEGRIST, *Soap Chem. Specialties* 23 (1955) 44.

Hautverträglichkeit haben sie den Vorteil, im Kontakt mit Wasser keine Hydroxylionen abzuspalten, wie das bei Seife der Fall ist. Im fernern bilden sie keine Kalkseife; im praktischen Gebrauch zeigt sich dies u. a. dadurch, daß Badewannen und Lavabos frei von lästigen Kalkseifenrändern bleiben.

Den Hauptanteil an der heutigen Waschmittelproduktion haben eindeutig die Waschpulver. Wir können sie in drei Gruppen unterteilen:

Waschpulver auf Seifenbasis,
Waschpulver auf synthetischer Basis,
gemischte Produkte.

Die *Waschpulver auf Seifenbasis* (zur Behandlung der Kochwäsche) spielen in der Schweiz, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, auch heute noch eine führende Rolle, weil sie bezüglich Waschkraft und Griff der Wäsche unübertroffen sind. Ihr ursprünglicher Schönheitsfehler, die Kalkempfindlichkeit, konnte durch den Einsatz der kondensierten Phosphate behoben werden. Im allgemeinen weisen sie einen Fettsäuregehalt von 30 bis 35% auf; die übrigen Komponenten sind kondensierte Phosphate, Silikate, andere Waschalkalien, Perborat und Spezialzusätze, wie sie bereits oben erwähnt wurden.

Waschpulver auf synthetischer Basis sind je nach ihrem Anwendungsgebiet verschieden. Für Feinwäsche (Wolle, Seide, Kunstfasern) erweisen sich Fettalkoholsulfate und Fettsäurekondensationsprodukte als ganz besonders gut, während Alkylarylsulfonate oder gar nichtionogene Verbindungen wegen ihrer allzu großen Entfettungswirkung weniger geeignet sind. Für die Weißwäsche stehen jedoch die Alkylarylsulfonate (Tetrapropylbenzolsulfonat), vor allem aus preislichen Gründen, an der Spitze. Die Erfahrung hat gezeigt, daß sich derartige Waschmittel beim Waschen im Kochhafen oder in der Bottichwaschmaschine ohne weiteres anwenden lassen, in Trommelwaschmaschinen, d. h. dem Großteil der Waschautomaten, zeigen sie aber den Nachteil einer übermäßigen Schaumentwicklung, wobei Beschädigungen der Waschmaschine und Verminderung der Waschkraft die Folge sein können.

Aus diesem Grunde traten in der jüngsten Zeit die Vertreter der *gemischten Produkte*, die also sowohl Seife als auch synthetische Komponenten enthalten, mehr und mehr in den Vordergrund. Seife wirkt nämlich störend auf die Schaumbildung vieler synthetischer Waschrohstoffe, so daß sie gleichsam die Aufgabe einer Schaumbremse erfüllt, wobei allerdings zu bemerken ist, daß sich die Wascheigenschaften der beiden Einzelkomponenten nicht einfach addieren. Seife, wenn oft auch nur in kleinen Mengen, wird den synthetischen Waschmitteln aber auch beigefügt, um eine Verbesserung des Wäschegriffs zu erreichen. Schwachschäumende Waschmittel sind ferner auch herstellbar durch Verwendung von nichtionogenen Verbindungen, die einen niedrigen Oxäthylierungsgrad aufweisen.

Neben den eigentlichen Waschmitteln nehmen auch die *Waschhilfsmittel* einen wichtigen Platz ein. Zu diesen Produkten zählen vor allem die Einweich- bzw. Vorwaschmittel. Es zeigt sich praktisch immer wieder, daß eine geeignete Vorbehandlung der Wäsche vor dem eigentlichen Waschprozeß oft ausschlaggebend für ein gutes Endresultat ist. Für die Wäschevorbehandlung eignen sich Produkte auf synthetischer Basis ausgezeichnet, besonders, wenn es sich um fetthaltige Beschmutzungsarten handelt, und hierfür ganz besonders die nichtionogenen waschaktiven Verbindungen.

Auch für Einweich- und Vorwaschmittel mit ganz spezifischer Wirkung bieten die synthetischen Waschrohstoffe vielseitige Möglichkeiten; es sei in diesem Zusammenhang auf die Kombinationsmöglichkeit mit biologisch wirksamen Stoffen hingewiesen. Zur Entfernung hartnäckiger «eingebrennter» Eiweißflecken kommt man beispielsweise nur mit proteolytischen Fermenten zum Ziel. Diese werden aber durch Seife empfindlich gestört, nicht hingegen durch bestimmte synthetische waschaktive Verbindungen. Durch Kombination geeigneter synthetischer Waschrohstoffe mit Fermenten und Puffer-substanzen erhält man sehr wirksame Vorreinigungsmittel, die zudem sehr textilschonend sind²¹.

Ein weiteres großes Feld für den Einsatz oberflächenaktiver Verbindungen liegt auf dem Gebiet der allgemeinen Reinigung, insbesondere der Geschirr-Reinigung. Dank der ausgeprägten Eigenschaft solcher Verbindungen, vor allem der nichtionogenen, die Oberflächenspannung des Wassers auf ein Minimum herabzusetzen, sind sie als Geschirrspülmittel geradezu prädestiniert; das ablaufende Wasser läßt nur einen ganz dünnen Film auf dem Geschirr zurück, so daß dieses in kürzester Zeit trocknet, ohne sichtbare Kalkrückstände zu zeigen und einen schönen Glanz aufweisend.

Detergentien und Abwasser

Auch auf dem Gebiet der neuen waschaktiven Stoffe hat sich, wie erfahrungsgemäß bei vielen technischen und zivilisatorischen Neuerungen, gezeigt, daß sie nebst den unbestreitbar großen Vorteilen für den Verbraucher auch Nachteile für die weitere menschliche Umgebung mit sich bringen können. Diese Produkte haben in den letzten Jahren, vor allem im trockenen Sommer 1959, die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt, als da und dort an Stauwehren und Schleusen Schaumbildungen, oft sogar ganze Schaumberge, beobachtet werden konnten. Es lag deshalb auf der Hand, die synthetischen Waschmittel für diese Erscheinung verantwortlich zu machen, die mit dem häuslichen Abwasser in unsere Bäche und Flüsse gelangen und von denen man weiß, daß sie Schaum erzeugen. Es steht aber schon heute fest, daß an diesen Mißständen nicht allein den Detergentien die Schuld zuzuschreiben ist; die tatsächlich vorhandenen Mengen sind für sich allein meist viel zu gering. Es handelt sich viel-

²¹ E. JAAG, *Chimia* 1 (1947) 57.

mehr um eine kombinierte Wirkung mit andern Stoffen des Abwassers. Während ein handelsübliches synthetisches Waschmittel in reinem Wasser erst bei einer Konzentration von etwa 10 mg/l einen haltbaren Schaum erzeugt, kann schon ein Gehalt von 0,3 mg/l zu intensiver Schaumbildung führen, wenn es sich um schmutziges Abwasser handelt. Es können also visuell ganz erhebliche Detergentienmengen vorgetäuscht werden; meist liegt die obere Grenze unter 1 mg waschaktiver Substanz pro Liter. Dort, wo Abwasser über eine biologische Kläranlage geht, treten unter Umständen besondere Probleme auf. In diesem Zusammenhang ist immerhin zu erwähnen, daß selbst sehr empfindliche Protozoen erst mit 10 bis 25 mg/l Tetrapropylenbenzolsulfonat eine Schädigung erleiden (wobei zu erwähnen ist, daß dieses Detergens eines der am schwersten abbaubaren darstellt), während eine Störung der Bakterien, die ja für die Reinigungskraft unserer Vorfluter und Kläranlagen von größter Wichtigkeit ist, erst bei einer Menge von 100 und mehr mg/l eintritt.

Wenn man also die Gegebenheiten der heutigen Verhältnisse leidenschaftslos betrachtet, so besteht mit der Anwendung von Detergentien sicherlich keine akute Gefahr, andererseits aber zweifellos die Verpflichtung, eine Verunreinigung der Vorfluter so weit wie möglich auszuschalten. Es gibt dazu verschiedene Wege: Einmal Verbesserungen in den Kläranlagen, um hier eine optimale Wirkung zu erzielen, beispielsweise durch Ausschäumen oder Flockung dieser Substanzen, oder den Abbaueffekt der biologischen Anlagen zu vergrößern, und zum andern, in einer Abänderung der Konstitution der jetzigen Detergentien zu Produkten, die leichter abbaubar sind. Wenn man die bis jetzt vorliegenden Erfahrungen zusammenfaßt, so bestehen schon recht gute Aussichten, daß das Problem der Detergentien im Abwasser zu lösen ist, und zwar sowohl von seiten der Abwasseraufbereitung als auch von der Seite der Detergentien durch neue Synthesen.

Aus der Vielzahl der oberflächenaktiven Verbindungen interessieren besonders die Alkylarylsulfonate, weil sie gegenwärtig die meistgebrauchten Rohstoffe für die synthetischen Waschmittel darstellen, vor allem das Tetrapropylenbenzolsulfonat, das ausgerechnet zu jenen oberflächenaktiven Verbindungen zählt, die biologisch am schwersten abbaubar sind.

Umfassende Arbeiten von K. I. Bock²² haben gezeigt daß wohl ein gewisser Abbau in der biologischen Abwasserreinigung erfolgt, der jedoch nicht an den der übrigen im Abwasser enthaltenen Bestandteile heranreicht. Er stellte fest, daß sich das Tetrapropylenbenzolsulfonat im normalen Belebtschlammprozeß zu etwa 30% aus dem Wasser entfernen läßt, daß aber nur 22% tatsächlich abgebaut werden, während die übrigen 8% mit dem Überschußschlamm in den Faulprozeß wan-

dern. Ein anderer Autor fand mit Tropfkörperanlagen Abbaudaten um 40 bis 50%. Eine Möglichkeit hat Professor McKINNEY gezeigt; er erhöhte die Schlammkonzentration von normal 3 g/l Trockensubstanz auf 8 bis 9 g/l, was natürlich beträchtliche Änderungen voraussetzt und einen erheblichen Mehraufwand erfordert. Er stellte dabei Abbauergebnisse von 80% fest.

Die Detergentien-Rohstoffindustrie arbeitet schon seit einiger Zeit außerordentlich intensiv an der Herstellung leichter abbaubarer Produkte. Der besonders schwierige Abbau des Tetrapropylenbenzolsulfonates wird der stark verzweigten Struktur der Alkylkette zugeschrieben. Wird diese ersetzt durch gradkettiges Olefin, so erfolgt der Abbau bereits wesentlich leichter; es wurden im Belebtschlammverfahren Abbaugrade von 55 bis 60% festgestellt. Produkte dieses Typus stehen zurzeit in den für den Ersatz des Tetrapropylenbenzolsulfonates erforderlichen Mengen noch nicht zur Verfügung; es ist jedoch damit zu rechnen, daß sie in absehbarer Zeit auf den Markt kommen werden.

Keine Schwierigkeiten bezüglich Abwasser bieten die Seifen, die Fettalkoholsulfate und die Fettsäurekondensationsprodukte. Eine Zwischenstellung nehmen die nichtionogenen Produkte ein: Am hartnäckigsten unter ihnen verhalten sich die Nonylphenoladdukte mit einer langen Polyglykolkette, während die Vertreter mit nur wenigen Äthylenoxydgruppen günstiger liegen.

Tabelle 5: Verbrauch an waschaktiven Substanzen berechnet auf 100prozentige Ware in der Schweiz pro 1959

Seifenprodukte (berechnet als Fettsäure)	13 250 t
Synthetische Wasch- und Reinigungsmittel	4 428 t

Die synthetischen Produkte lassen sich folgendermaßen unterteilen:

	Total	FAS	AAS	n-WAS
<i>Heavy duties</i>	1661 t	240 t	1270 t	151 t
<i>Light duties</i>	1368 t	888 t	480 t	—
Flüssige und Pasten	552 t	184 t	184 t	184 t
Einweich- und Vorwaschmittel	483 t	—	400 t	83 t
Waschhilfsmittel	66 t	—	33 t	33 t
Scheuerpulver usw.	298 t	—	270 t	28 t
Total	4428 t	1312 t	2637 t	479 t

Die Zahlen der zweiten, dritten und vierten Kolonne stellen lediglich Richtzahlen dar; sie wurden berechnet auf Grund zahlreicher Analysen handelsüblicher Produkte und bezogen auf die gegenwärtig am meisten gebrauchten synthetischen waschaktiven Substanzen, nämlich die Fettalkoholsulfate (FAS), die Alkylarylsulfonate (AAS), deren wichtigster Vertreter das Tetrapropylenbenzolsulfonat darstellt, und schließlich die nichtionogenen oberflächenaktiven Verbindungen (n-WAS).

Von den total 4428 t synthetischer Waschrrohstoffe entfallen somit rund 30% auf Fettalkoholsulfate, 60% auf Alkylarylsulfonate und etwa 10% auf nichtionogene Produkte; eventuelle Fettsäurekondensationsprodukte sind in den Zahlen für FAS eingeschlossen.

²² K. J. Bock, Vortrag am Internationalen Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe in Köln 1960, Band III (S. 282), Verlag der Universitätsdruckerei Mainz.

Wie wir bereits eingangs festgestellt haben, ist das Verhältnis im Verbrauch von Seifen- zu synthetischen Waschmitteln von Land zu Land verschieden. In Deutschland z. B., wo die Seifenwaschpulver weitgehend durch solche auf synthetischer Basis verdrängt worden sind, traten denn auch schon vor einem bis zwei Jahren die Hygieniker auf den Plan, um ihre Wünsche nach abbaubaren Detergentien anzubringen.

Es dürfte schließlich noch von Interesse sein, über die Verhältnisse in der Schweiz ein genaueres Bild zu erhalten. Darüber gibt Tabelle 5 Auskunft, die sich auf die früheren Tabellen 2 und 3 stützt.

Fassen wir in obiger Tabelle jene Waschrohstoffe zusammen, die hinsichtlich des Abbaus keine Schwierig-

keiten ergeben, nämlich die Seifen, berechnet als Fettsäuren (13250 t) und die Fettalkohole, inbegriffen Fettsäurekondensationsprodukte (1312 t), so kommen wir auf einen jährlichen Verbrauch von 14562 t, während der Verbrauch an den schwerabbaubaren Alkylarylsulfonaten (2637 t) und den nur teilweise abbaubaren *nonionics* (497 t) zusammen 3116 t beträgt, d. h. nicht einmal ganz einen Viertel der ersten Gruppe.

Wir sehen aus diesen Zahlen, daß in der Schweiz, gesamthaft betrachtet, die Detergentienfrage im Zusammenhang mit dem Wasser noch keineswegs als akute Gefahr bezeichnet werden kann, wenn auch zugegebenermaßen da und dort lokale Überkonzentrationen festgestellt werden können.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

Zur Entwicklung einer Oberflächenpolarographie*

Die polarographischen Untersuchungsmethoden gewinnen stets an Bedeutung auf allen Arbeitsgebieten der Chemie. Das Problem des Nachweises kleinster Mengen läßt sich mit solchen Methoden oft elegant lösen (z. B. Stripping-Methoden). So gelingt es bei diesen Experimenten, bis in das Gebiet von 10^{-9} molaren Lösungen vorzudringen. Im Rahmen physikochemischer Messungen über Eigenschaften und Vorgänge an festen Oberflächen entwickelten wir eine Methode, die wir als Oberflächenpolarographie bezeichnen möchten. Abb. 1 gibt die Meßzelle wieder.

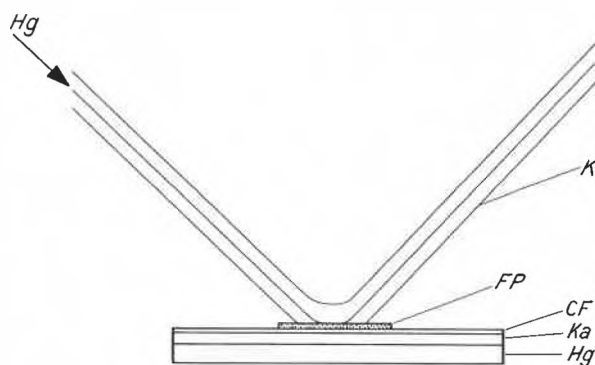


Abb. 1. CF poröse Celluloseacetatfolie. FP mit Depolarisatorlösung getränktes Filterpapier. Ka mit KCl gesättigte Hg_2Cl_2 -Paste. Hg Quecksilber. K Kapillarrohr (Durchmesser = 0,07 bis 0,2 mm)

Kurze Beschreibung der Methode: Das unter der angeschliffenen Kapillare liegende kleinste Stück Filterpapier wird mit der zu untersuchenden Lösung (Depolari-

sator plus Trägerelektrolyt) angefeuchtet. Während das Quecksilber durch die Kapillarelektrode strömt, wird an der über das Filterpapier verteilten Elektrolytphase das Polarogramm aufgenommen. Das Quecksilberreservoir über dem einen Schenkel der Kapillare ist dabei wie üblich die eine Elektrode. Als Gegenelektrode mit unpolarisierbaren Eigenschaften kann entweder eine Silberhalogenid-Silber-Unterlage oder, wie in der Abbildung, eine speziell konstruierte Kalomelektrode dienen. Die Methode läßt sich sowohl für die Gleichstrompolarographie (genügend rascher Spannungsvorschub) wie Wechselstrompolarographie einsetzen. Es ergeben sich bis auf gewisse Details dieselben Halbwellen wie in der Polarographie an freien Elektrolytlösungen. Die dargestellte Methode hat den Vorteil sehr kleiner Elektrolytvolumina. Es können, je nach Größe der Elektrode und des Papierelektrolytträgers Lösungsmengen von einigen Hundertstel cm^3 eingesetzt werden. Über die Methode werden wir an anderer Stelle ausführlich berichten.

Mehrere Arbeiten mit den verschiedensten Anwendungsmöglichkeiten sind im Gange (Detektorsystem für Papierchromatographie, elektrochemische Untersuchung von dünnen Schnitten aus Zoologie und Botanik, physikochemische Anwendungen). In einem spätern Zeitpunkt werden wir auch darüber berichten.

Dem Schweizerischen Nationalfonds möchten wir für die Unterstützung danken. Ebenfalls der Jubiläumstiftung Geigy sind wir für einen Beitrag zu Dank verpflichtet. Ganz besonders möchten wir der Firma Metrohm AG, Herisau, für die Überlassung von Polarecords RE261 unsern Dank aussprechen.

A. BRAUNWALDER, A. GRUBENMANN und F. HÜGLI

Technikum Winterthur, Abteilung für Chemie

* Eingegangen am 22. Juli 1961.

Katalytische Wirkung von Cellulose bei der Chromatographie mit Äthylacetat*

Bei der chromatographischen Fraktionierung von Boden-Fulvosäuren an Cellulose¹ trat als erste Fraktion eine nichtflüchtige, viskose Flüssigkeit auf, wenn das Elutionsmittel Äthylacetat enthielt. Die Ausbeute war größer als die vorgelegte Menge Fulvosäuren. Dasselbe Öl wurde erhalten, wenn reines Äthylacetat (Essigsäure-Äthylester purum Ph.H.V.) durch eine Cellulosesäule perkoliert und eingedampft wurde. Parallele Versuche wurden mit verschiedenen Lösungsmitteln und Adsorbentien unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt.

Bei der Perkolation von Äthylacetat (100 ml/24 Std.) über Whatman-Cellulose (Säule 100 × 2 cm) entstand bei 0° und bei 20°C, unter Luft- und unter Stickstoffatmosphäre, im Dunkeln und am Licht immer dasselbe Öl (bis 4,3 g/100 ml). Cellulose, die mit Äthylendiamintetraacetat und Chloroform gewaschen worden war, ergab dasselbe Öl, ebenso Äthylacetat, das vor der Perkolation destilliert worden war. Hingegen wurde bei der Perkolation von Äthylacetat über Solkafloc-Cellulose, Guaran, Stärke, Rohrzucker, Silicagel, Aluminiumoxid und Montmorillonit kein Öl gebildet, ebenso nicht, wenn Glyoxal, Diacetyl und Äthylacetoacetat über Cellulose perkolierte. Das unbehandelte Äthylacetat hinterließ bei der Destillation keinen Rückstand.

Das Öl, das bei der Perkolation von Äthylacetat über Cellulose bei Zimmertemperatur und unter Luftzutritt entstanden war, wurde näher untersucht. – *Löslichkeit*: Das Öl ist unlöslich in Wasser; wenig löslich in Äther, Äthanol und Benzol; gut löslich in Methylformiat, Äthylacetat, Äthylacetoacetat, Aceton, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. – *Destillation*: Bei 100°C und 0,01 mm Hg wurde weniger als 5% des Öls destilliert; bei 150°C und 0,01 mm Hg wurde alles destilliert. Bei der Destillation wurde das Öl dunkelgelb. – *Elementaranalyse*²: C = 63,9%; H = 7,7%. – *Molekulargewicht* (Rast)³: 276. – *Gruppenanalyse*³: pH-Papier sprach nicht an. Mehrfachbindungen: KMnO₄-Lösung wurde langsam entfärbt; Brom in Tetrachlorkohlenstoff wurde rasch entfärbt, ohne HBr-Entwicklung. Aldehyd: Keine Reaktion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Methanol. Ester: Ferrihydroxamat-Test positiv. Phenol: Ferrichlorid-Test negativ. – *Äquivalentgewicht* bei alkalischer Verseifung: 121; bei der Verseifung wird das Öl erst gelb, dann orange; schließlich fällt es aus. – *UV-Spektrum*: Maxima bei 227 m μ ($E_{1\text{cm}}^{1\%} = 12$) und bei 275 ($E_{1\text{cm}}^{1\%} = 2$). Im UV zeigt das Öl starke dunkelblaue Fluoreszenz. – *IR-Spektrum*: s. Tabelle 1.

Spätere Versuche mit Äthylacetat und Cellulose, bei denen nicht mehr dieselben Materialien zur Verfügung standen, ergaben nur noch sehr wenig Öl. Es stieg der Verdacht auf, daß Verunreinigungen des Äthylacetates bei der Bildung des Öls eine Rolle spielen.

* Eingegangen am 29. Juli 1961.

¹ F. J. SOWDEN und H. DEUEL, *Soil Sci.* 91 (1961) 44.

² Mikroanalysen und Molekulargewichtsbestimmung wurden freundlicherweise von der Ciba AG, Basel, durchgeführt.

³ N. D. CHERONIS und J. B. ENTRIKIN, *Semimicro Qualitative Organic Analysis*, New York 1957.

Tabelle 1: IR-Spektren von Öl aus Äthylacetat und Acetal
(Intensität: s = stark, m = mittel, w = schwach)

Banden: cm ⁻¹	Öl aus Acetal	Öl aus Äthylacetat	Banden: cm ⁻¹	Öl aus Acetal	Öl aus Äthylacetat
2990–2950	m	m	1275–1250	m	–
2940–2860	m	m	1215–1210	–	m
1740–1730	s	s	1180–1175	w	w
1640	w	w	1140–1120	m	m
1610–1600	–	w	1090–1075	m	m
1580–1590	–	w	1040	–	w
1470–1450	w	w	960	s	w
1430–1420	–	w	940	w	w
1380	m	w	870	w	–
1355–1345	w	w	855–850	w	w
1320	w	–	745	–	s
1295–1280	–	s	705	–	m

Eine Hauptverunreinigung von Äthylacetat ist Acetal. Bei der Perkolation von Acetal über Cellulose wurde tatsächlich auch ein Öl gebildet (bis 2,4%), ebenso über Silicagel (3,4%). Das Öl aus Acetal hatte ähnliche Eigenschaften wie jenes aus Äthylacetat. Das UV-Spektrum zeigte Maxima bei 222 m μ ($E_{1\text{cm}}^{1\%} = 56$) und bei 275 m μ ($E_{1\text{cm}}^{1\%} = 19$). Das IR-Spektrum ist in Tabelle 1 wiedergegeben; es ist sehr ähnlich jenem des Öls aus Äthylacetat.

Offensichtlich wird die Bildung des Öls durch die Cellulose katalysiert. Eine ähnliche Wirkung von Cellulose haben SIEGEL⁴ und GOODMAN und SIEGEL⁵ bei der oxidativen Polymerisation von Eugenol und Pyrogallol festgestellt. Sie betrachten nicht enzymatisch wirkende Makromoleküle, wie Cellulose, als «Matrize» bei biologischen Reaktionen.

Bei der Chromatographie ist darauf Bedacht zu nehmen, daß das Adsorbens nicht nur Veränderungen der Analysensubstanz, sondern auch des Lösungsmittels katalysieren kann. Katalytische Reaktionen an Cellulose unter milden Bedingungen können nicht nur bei der Bildung unerwünschter Artefakte von Interesse sein.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung wissenschaftlicher Forschung für die Unterstützung dieser Versuche.

Summary

During the percolation of ethylacetate or acetal through a cellulose column a viscous oil is produced. Cellulose seems to have a catalytic effect on the reaction. The phenomenon has to be considered in chromatographic fractionations.

⁴ S. M. SIEGEL, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 1628.

⁵ N. S. GOODMAN und S. M. SIEGEL, *Nature* 184 (1959) 53.

R. BACH und N. C. MEHTA
Agrikulturchemisches Institut, ETH, Zürich

Chronique Chronik Cronaca

Ehrung. Professor A. VON ZEERLEDER, ETH Zürich, ist mit der Dr.-Carl-Joseph-Bayer-Medaille für besondere Verdienste in Forschung und Technik der Leichtmetalle ausgezeichnet worden.

Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, Der Bundesrat wählte als ordentlichen Professor für Photographie an der ETH Dr. WOLFGANG F. BERG, zurzeit Superintendent am Forschungslaboratorium der Kodak Ltd. in England. – Prof. Dr. O. GÜBELI hat einen Ruf als Gastprofessor an die Universität Laval in Québec (Kanada) angenommen und ist für das Studienjahr 1961/62 beurlaubt worden. – Prof. Dr. F. LAVES wurde als Dozent für Mineralogie und Petrographie an die Hamburger Universität berufen.

CERN. Am 1. August 1961 hat Professor VICTOR FRÉDÉRIC WEISSKOPF für zwei Jahre das Amt eines Generaldirektors des CERN übernommen.

Universität Bern. Als vollamtlicher außerordentlicher Gastprofessor für theoretische Physik wurde für das Studienjahr 1961/62 Dr. JOHN R. KLAUDER aus Murray Hill, New Jersey (USA), ernannt.

Universität Fribourg. Professor OSCAR KLEMENT ist zum ordentlichen Professor für physikalische Chemie ernannt worden.

Universität Lausanne. JEAN-CLAUDE ETTER hat sich an der Ecole de Pharmacie als Privatdozent habilitiert.

Universität Zürich. Dr. STEFAN HAFNER hat sich für das Gebiet der Kristallographie habilitiert.

Monsanto Research S. A., Zürich. Prof. Dr. H. ZEISS, Research Associate der Monsanto Chemical Co., Dayton, Ohio (USA), zurzeit Senior Fellow der National Science Foundation an der Universität Heidelberg, wurde zum Präsidenten und Director of Research der Monsanto Research S. A. in Zürich ernannt.

Informations Informations Notizie

Sandoz stellt aus. Im obersten Stock ihres neuen Färbereigebäudes hat die SANDOZ AG einen ansprechenden Empfangs- und Ausstellungsraum für die Besucher ihrer Farbabteilung eingerichtet. Es wurde eine Schau zusammengestellt, die einen instruktiven Einblick in die neuesten Entwicklungen in der Farbstofffabrikation der Firma gestattet. Das Hauptgewicht der Ausstellung liegt auf Praxisdrucken und -färbungen mit ®Drimaren-Z-Farbstoffen, den brillanten, leicht auswaschbaren Reaktivfarbstoffen. Daneben sieht man Drucke und Färbungen mit ®Foron-Ultradispers-Farbstoffen, ferner die Solar-3 L-Farbstoffe für Cellulosefasern und die ®Lanasynreinfarbstoffe. Auf dem Gebiet der Lederfärbung haben in letzter Zeit die neuen ®Relca-Pigmente Beachtung gefunden. Die SANDOZ AG heißt alle Interessenten aufs herzlichste willkommen und ist gerne bereit, auf ihre besonderen Anliegen und Probleme einzugehen.

Internationale Aerosol-Ausstellung. Am 4. Oktober 1961 wird im Kunst- und Kongreßhaus Luzern die 1. Internationale Aerosol-Ausstellung eröffnet, die in Verbindung mit dem 3. Internationalen Aerosol-Kongreß zur Durchführung gelangt und bis zum 8. Oktober offen steht (vgl. *Chimia* 15 [1961] 289). Sie vermittelt einen sehr guten Einblick in den heutigen bereits hochentwickelten Stand der Forschung und Fabrikation auf diesem Gebiet. Viele namhafte Firmen aus dem In- und Ausland sind vertreten. Weitere Auskünfte erteilt die International Aerosol Association, Waisenhausstraße 2, Zürich.

Chemische Buch- und Zeitschriften-Ausstellung. In Verbindung mit einem Symposium über wissenschaftliche Dokumentation und Information auf chemischem Gebiet wird vom 4. bis 9. November 1961 in Mailand im Hause der wissenschaftlichen und technischen Vereine, Via del Politecnico 10, eine große internationale Buch- und Zeitschriften-Ausstellung veranstaltet. Rund 4000 Titel werden gezeigt. Gleichzeitig erscheint ein reichhaltiger Katalog, der in 10000 Exemplaren gedruckt wird und sämtliche Literatur der letzten Jahre über Chemie, chemische Technologie und Grenzgebiete in den wichtigsten Sprachen enthält. Die Ausstellung wird organisiert von der Libreria Dr. Raimondo de Kaan, Via de Amicis 16, Mailand.

Joint Conferences on Nuclear Reactor Chemistry and Analytical Chemistry in Nuclear Reactor Technology. Diese Konferenzen

finden am 10., 11. und 12. Oktober 1961 in Gatlinburg (Tennessee) statt und stehen allen Interessenten offen. Die U. S. Atomic Energy Commission beabsichtigt die Vorträge und Referate nachher zu publizieren. Nähere Auskunft erteilt: C. D. SUSANO, Oak Ridge National Laboratory, P. O. Box X, Oak Ridge (Tennessee, USA).

Terminänderung für die nächste Brüsseler Messe. Das Eröffnungsdatum der 35. Internationalen Brüsseler Messe wurde neuerdings auf den 28. April 1962 vorverschoben. Sie dauert bis zum 9. Mai.

1. Europäisches Symposium «Süßwasser aus dem Meer». Auf Grund einer Anregung der Dechema (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen) wird die 39. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen als 1. Europäisches Symposium «Süßwasser aus dem Meer» vom 31. Mai bis 3. Juni 1962 in Athen stattfinden. Die Organisation hat die Union Chimistes Hellènes und die Chambre Technique de Grèce, Section des Ingénieurs-Chimistes, übernommen. Interessenten sind gebeten, sich an die folgende Adresse zu wenden: Union des Chimistes Hellènes, P. O. B. 1199, Omonoia, Athen (Griechenland).

Second Chemical and Petroleum Engineering Exhibition. Diese Ausstellung, die vom 20. bis 30. Juni 1962 in Olympia, London, stattfinden wird, wird die größte Ausstellung von chemischen Anlagen für Olgewinnung, Transport- und Raffinerieausrüstung sein, die jemals in Europa veranstaltet wurde. Unter dem gemeinsamen Patronat der British Chemical Plant Manufacturing Association und des Council of British Manufacturers of Petroleum Equipment werden zwischen 400 und 500 Aussteller eine Fläche von rund 240000 Quadratfuß einnehmen. Im Verlauf der Ausstellung wird der Third Congress of the European Federation of Chemical Engineering und der Fourth Congress of the Federation of European Petroleum Equipment Manufacturers abgehalten werden. Weitere Informationen sind erhältlich durch: Engineering in Britain, 34 Victoria Street, London S. W. 1.

Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der Technik. Die Fachkommission 25 des SVMT hat die Vorarbeiten zu den folgenden Prüfnormen zum Abschluß gebracht: Bestimmung der Weiterreißfestigkeit an Geweben (Fallpendelversuch); Bestimmung des Gehaltes an Nichtfasermaterial in Ge-

weben aus Baumwolle und synthetischen Fasern. Beide Normen sind erhältlich beim Schweizerischen Verband für die Materialprüfungen der Technik, Fachkommission 25, Unterstraße 11, St. Gallen.

Dampfdrucktabellen nichtassoziierender Stoffe, bearbeitet von E. OEHLEY, sind soeben als eine neue Blattfolge des Dechema-Erfahrungsaustausches erschienen. Sie bietet die Möglichkeit, auf einfachste Weise eine angenäherte, aber in den meisten Fällen ausreichende Aussage über die Siedetemperaturen in weiten Druckbereichen zu machen, wenn lediglich der leicht zugängliche «Siedepunkt» (Siedepunkt bei 760 Torr) bekannt ist. Dem Benutzer der Tabellen werden so zeitraubende Sucharbeiten oder Messungen erspart. Die 42 Seiten umfassende Blattfolge ist erhältlich bei der Dechema, Postfach 7746, Frankfurt am Main 7. Kostenbeitrag für Dechema-Mitglieder DM 13.40, für Nichtmitglieder DM 16.80, zuzüglich Versandkosten.

Bio-Chemistry. Die American Chemical Society kündigt die Herausgabe einer neuen Zeitschrift mit dem Titel *Bio-Chemistry* an, die ab Januar 1962 alle zwei Monate erscheinen soll. Mit der Redaktion wurde Professor HANS NEURATH, Washington, betraut.

Radiochemistry. Das erste Heft einer englischen Übersetzung der 1959 erstmals erschienenen russischen Zeitschrift *Radiochemie* liegt vor. Der Redaktor, Dr. A. G. MADDOCK, hofft, daß in Zukunft der Abstand zwischen dem Erscheinen der russischen und der englischen Ausgabe stark verringert werden kann. Der Abonnementspreis beträgt £ 15 (\$ 40). Einzelnummern sind zum Preise von £ 8 (\$ 24) erhältlich bei Pergamon Press, Headington Hill Hall, Oxford (England).

Ein Germanium-Informationszentrum. In der Absicht, Anwendungen und Märkte für Germanium-Produkte zu untersuchen und wissenschaftliche Informationen zu verbreiten, wurde in den USA ein Germanium-Informationszentrum gegründet. Die Adresse lautet: Germanium Information Center, c/o Midwest Research Institute, 425 Volker Boulevard, Kansas City 10 (Miss., USA).

Adreßänderung der Geschäftsstelle

Die Geschäftsstelle des SChV befindet sich ab 1. Oktober 1961 im Hause *Falkenstraße 12, Zürich 8* (in unmittelbarer Nähe der bisherigen Adresse). Telefonnummer wie bisher (051) 32 90 69.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Communications de l'Association Suisse des Chimistes
Comunicazioni dell'Associazione Svizzera dei Chimici

Symposium über Polyadditionsprodukte und ihre praktische Anwendung

Freitag und Samstag, den 27. und 28. Oktober 1961, im großen Hörsaal des Technisch-Chemischen Institutes der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, Universitätstraße 6

A. Hauptvorträge

1. Prof. Dr. H. BATZER, CIBA AG, Basel: *Über die Synthese neuer Epoxyverbindungen*
2. J. J. ZONVELD, SHELL Kunststoff-Laboratorien, Delft: *Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der lösungsmittelfreien Lacksysteme auf Basis von Epoxyharzen*
3. Dr. H. RINKE, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken BAYER, Leverkusen: *Elastomere Fasern auf Polyurethanbasis*

B. Kurzvorträge

1. Dr. W. FISCH, CIBA AG, Basel: *Über den Verlauf der Umsetzung von Epichlorhydrin mit zweiwertigen Phenolen*
2. Dr. K. BLINNE, Maschinenfabrik Oerlikon, Abteilung Materialprüfung, Zürich: *Ansprüche an Epoxyharze als Bindemittel für vakuumimprägnierte Hochspannungsisolationen*
3. Dr. F. SCHMIDT, Farbenfabriken BAYER, Leverkusen: *Verwendung von Isocyanaten und ihrer Additionsprodukte*
4. Dr. K. J. RAUTERKUS und Prof. Dr. W. KERN, Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz: *Über die Reaktivität der Endgruppen im Oligomerenbereich und die Bildung zyklischer Verbindungen bei der Darstellung von Polyätherurethanen*
5. Prof. Dr. A. NASINI, Istituto Chimico dell'Università, Torino: *Sur les polyalkylidènes*
6. Prof. Dr. K. HAMANN, Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V., Stuttgart: *Synthese von hochmolekularen Polyestern*
7. Dr. E. KLEINER und Prof. Dr. H. HOPFF, ETH, Zürich: *Katalysatoren für vernetzte Polyester*
8. Drs. G. und S. OLIVÉ, MONSANTO Research S.A., Zürich: *Zur Copolymerisation von Styrol mit aromatischen Lösungsmitteln*
9. Dr. R. GABLER, DEWEY & ALMY AG, Zürich: *Über neue aliphatische Polyepoxyde*
10. Prof. Dr. H. HOPFF, ETH, Zürich: *Über neue aromatische Polyepoxyde*
11. Dr. D. PORRET, CIBA AG, Basel: *Nouvelles Résines Epoxydes Ignifuges*

Kostenbeitrag: Fr. 20.– für Mitglieder des Schweizerischen Chemiker-Verbandes bzw. Fr. 30.– für Nichtmitglieder, einschließlich Tagungsunterlagen, die alle Einzelheiten über die Durchführung des Symposiums enthalten. Für Studenten gelten die Tagungsunterlagen zum Preise von Fr. 1.– als Eintrittsausweis.

Freitag, 27. Oktober, 20 Uhr, findet ein gemeinsames Nachtessen mit nachfolgender zwangloser Zusammenkunft im Zunfthaus «Zur Meise», Münsterhof 20, Zürich, statt. Preis Fr. 10.– zuzüglich Service und Getränke. *Unterkunft*: Wir bitten Sie, sich für eine allfällig benötigte Unterkunft direkt an das Reisebüro Kuoni AG, Bahnhofplatz 7, Zürich, Telefon (051) 23 36 10, zu wenden. Die Mitglieder erhalten eine persönliche Einladung mit Anmeldekarte. Weitere Interessenten wollen sich bei der Geschäftsstelle des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Seefeldstraße 8, Zürich 8 (ab 1. Oktober: Falkenstraße 12, Zürich 8), Telefon (051) 32 90 69, melden.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie
Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Juni 1961, verglichen mit Juni des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export				Import				
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Juni 1961	Total Jan.-Juni 1961	Juni 1960	Total Jan.-Juni 1960	Juni 1961	Total Jan.-Juni 1961	Juni 1960	Total Jan.-Juni 1960
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	2654	15018	3195	16659	9348	59521	9846	53946
Organische chemische Erzeugnisse	29	43857	227956	30974	200100	28683	182510	27103	162103
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	34158	182736	30794	166229	4390	27620	3895	23779
Düngemittel	31	226	936	491	1136	6091	18131	4212	16827
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinten	32	42221	227233	33575	206574	6639	40370	5661	32921
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	5730	28408	4263	25666	2945	15732	1833	10787
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	3323	20091	2854	19711	2387	12553	2073	8956
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	657	3956	700	3634	1028	6088	687	4219
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegerungen; leicht entzündliche Stoffe	36a	418	1944	41	414	329	1171	102	619
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37b	41	115	10	72	333	1429	182	986
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	7362	55195	7618	63068	5222	27975	4048	21543
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktivmassen und Kautschukwaren	39	9992	56133	8981	54192	18688	111148	14966	89093
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div.c	3165	16556	2242	13948	10452	58405	9448	49904
Total		153804	836277	125738	771403	96535	562653	84056	475683

Die gesamtschweizerische Ausfuhr/Einfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen für den Monat Juni 1961, kumulativ für Januar bis Juni 1961, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	Juni 1961	Total Jan.-Juni 1961	Juni 1960	Total Jan.-Juni 1960	Juni 1961	Total Jan.-Juni 1961	Juni 1960	Total Jan.-Juni 1960
Maschinen und Apparate	181339	993470	147664	849592	114414	613746	84201	429611
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	44038	242064	35926	211143	38062	217409	28862	156899
Optische, medizinische Instrumente und Apparate	30136	164834	25131	145089	16501	86878	11650	62214
Diverse Fahrzeuge	9561	31544	4877	30940	87211	602123	85541	476314
Diverse Metalle	40695	223769	36825	204410	154090	830160	110123	589769
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	20152	115287	17778	92661	23326	148560	21760	113803
Uhren	108818	579920	103444	545944	3377	18966	2573	13330
Chemische Erzeugnisse	153804	836277	125738	771403	96535	562653	84056	475683
Textilien	77292	503195	70686	491831	81772	542543	71435	455572
Erzeugnisse übriger Industrien	84931	483902	72688	449190	384004	2032505	329518	1808640
Total	750766	4174262	640757	3792203	999292	5655543	829719	4581835

a Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10. - b Nur Position 3708.01. - c Die Rubrik «Diverse Kapitel» bezieht sich auf Waren der folgenden Kapitel und Positionen: 5 0508.10, 0514. - 7 0706. - 11 1108, 1109. - 12 1201.30, 1207, 1208. - 13 1301, 1302, 1303. - 15 1502.01, 1503.01, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. - 19 1901, 1902. - 21 2107.10. - 22 2208.20. - 23 2305.01. - 25 2501.40, 2502, 2503, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2519, 2529, 2530, 2531. - 27 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40, 2711, 2712, 2713, 2714.10. - 40 4006.10/20/30. - 48 4812.01. - 59 5910.01.

Ägypten

Mit den Richtlinien zur Einfuhrpolitik für das Finanzjahr 1961/62 (1.7.1961 bis 30.6.1962) gab das ägyptische Wirtschaftsministerium die völlige Verstaatlichung des Einfuhrhandels bekannt. Das System der Einfuhrlicenzen wird beibehalten, doch werden solche nur noch an acht Firmen abgegeben, die sich entweder ganz oder teilweise im Besitze des Staates bzw. seiner Organisationen befinden.

Die staatliche ägyptische Economic-Development-Organisation (EDO) besitzt seit 1957 in Kafr el Zayat ein DDT-Werk, dessen Kapazität wegen der unzureichenden Chlorversorgung nur etwa zur Hälfte ausgenutzt wird. Mit der Inbetriebnahme der Sodafabrik in Alexandria dürfte Chlor künftig reichlicher anfallen. Bis dahin muß DDT wie bisher in erheblichen Mengen eingeführt werden.

Japan

Japan hat am 1. Juli 1961 einen neuen, nach dem Brüsseler Schema aufgebauten Zolltarif in Kraft gesetzt.

Im Zuge der Liberalisierung wurden mit Wirkung ab 1. Juni 1961 weitere 103 Positionen auf die AA-Liste (automatische Genehmigung) gesetzt, worunter 94 Positionen Teerderivate und Farbstoffe.

Südvietnam

Nach der Vietnam-Presse vom 21. Juli 1961 hat Vietnam für die Einfuhr von Ausgangsprodukten zur Herstellung von Pharmazeutika 300 000 US-\$ sowie für pharmazeutische Spezialitäten 200 000 US-\$ aus eigenen Devisenbeständen reserviert. Diese Mittel stehen insgesamt neunzehn Ländern, u. a. der Schweiz, zur Verfügung, die von der Beteiligung an der amerikanischen ICA-Hilfe ausgeschlossen sind.

Ecuador

Der ecuadorianische Sucre ist offiziell von 15 Sucres auf den Einheitskurs von 18 Sucres je US-\$ abgewertet worden. Für die Importe wurde der Kurs auf 18,18 Sucres festgesetzt.

Bolivien

Der mit Regierungsdekret vom 8. Mai 1961 verkündete neue bolivianische Zolltarif ist am 16. Juni 1961 in Kraft getreten. Er ist nach dem Brüsseler Schema aufgebaut und enthält keine wesentlichen Zollerhöhungen oder Zollsenkungen.

Ungarn

Ungarn will inskünftig die Herstellung von Kunstdünger, Kunststoffen, Chemiefasern und Arzneimitteln forcieren. Zu diesem Zweck sollen die Produktionskapazitäten der bestehenden Chemiekombinate zur Deckung des Eigenbedarfs, zum Teil auch zur Erhöhung der Absatzmöglichkeiten im Ausland, erheblich ausgebaut werden.

Spanien

Die spanische Regierung hat die Ausländer-Konvertibilität für die Peseta erklärt und ein entsprechendes Gesetz verkündet. Darnach können Ausländer und im Ausland lebende Spanier die spanische Währung nunmehr gegen ausländische Währung umtauschen. Die Bandbreite des Wechselkurses wird, entsprechend den Vorschriften des IWF, inskünftig zwischen 59,40 und 60,60 Peseten je US-\$ liegen.

Ferner hat Spanien am 24. Juli 1961 eine neue Liberalisierungsliste veröffentlicht. Sie tritt am 1. September 1961 in Kraft und umfaßt rund 120 Positionen, darunter auch verschiedene chemische Produkte.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Progress in Medicinal Chemistry, Vol. I. Herausgegeben von G. P. ELLIS und G. B. WEST. X + 262 Seiten. Butterworth, London 1961. Gebunden 60s. – Als Reaktion auf die erstickende Flut von medizinisch-chemischer Fachliteratur beginnt auch das Bedürfnis nach medizinisch-chemischen Übersichtsartikeln zu steigen. Kein Wunder, daß daher BURGERS *Medicinal Chemistry* in völlig umgearbeiteter neuer Auflage erschienen ist, daß JUCKER bereits den zweiten Band seiner *Fortschritte der Arzneimittelforschung* herausgeben konnte, daß in *Angewandte Chemie* und in *Pharmaceutical Reviews* laufend Übersichtsreferate über Arzneimittelgruppen erscheinen. Zurzeit findet ein neues Werk wie das vorliegende über *Progress in Medicinal Chemistry*, von dem nun der erste Band herausgegeben wurde, zweifellos noch großes Interesse. – Das Werk umfaßt auf 255 Seiten folgende Themen: 1. Pharmacological Screening Tests (W. G. SMITH, Sunderland Technical College), 2. Hypotensive Agents (R. WIEN, May & Baker, Dagenham), 3. Tranquilizers (M. W. PARKES, Roche, Welwyn Garden City), 4. Diuretic Drugs (H. HELLER und M. GINSBURG, University of Bristol), 5. Oral Hypoglycemic Drugs (J. D. H. SLATER, Postgraduate Medicae School, London), 6. Antifungal Agents (E. P. TAYLOR und P. F. D'ARCY, Allen & Hanburys, Ware). Dies sind zweifellos aktuelle Gebiete, die dem Buch Gewicht verleihen. Die Übersichten sind reichlich mit Formeln belegt, Darstellungsmethoden werden nur bei fungiciden Stoffen angegeben. Als erste Stichprobe haben wir die Arbeit von R. WIEN über blutdrucksenkende Mittel eingehender studiert. Es zeigt sich dabei, wie sehr die Beurteilung solcher Gebiete von Land und von Autor abhängt. England ist das Land der Ganglienblocker. Kein Wunder, daß also die Ganglienblocker etwa einen Drittel des Artikels ausmachen. Im übrigen Europa werden jedoch die Ganglienblocker meist nur noch zur gesteuerten Blutdrucksenkung bei Operationen verwendet,

während einige der unter «Miscellaneous Compounds» aufgeführten Verbindungen außerhalb Englands weltweite Bedeutung erlangt haben. – Im ausgezeichneten Artikel über Tranquilizers kommen solche Unterschiede zwischen insularer und kontinentaler Auffassung nicht zum Ausdruck. Zusammenfassend kommen wir durchaus zu einer Empfehlung des Buches.

A. Marxer

Name Reactions in Organic Chemistry. Von A. R. SURREY. Second revised and enlarged edition. X + 278 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 8.00. – Viele Reaktionen der organischen Chemie sind mit dem Namen eines Chemikers, nicht immer des eigentlichen Entdeckers der Reaktion, verknüpft worden. 1954 hat SURREY die originelle Idee verwirklicht, ein Buch, das nur solche Namenreaktionen enthält, herauszugeben. Der Autor ist als bekannter wissenschaftlicher Chemiker im Sterling-Winthrop-Institut in der Lage, aus seinen synthetischen Erfahrungen zu schöpfen. Die erste Auflage fand daher auch eine gute Nachfrage. Die vorliegende zweite Auflage ist um einiges erweitert worden. SURREY widmet den einzelnen Namenreaktionen durchschnittlich 2 bis 3 Seiten. Eine kurze biographische Notiz über den Entdecker findet sich am Anfang jeder Reaktion. Es spricht für den Verfasser, daß er damit über die strenge Zweckgebundenheit hinausgeht und gleichzeitig dem Leser Geschichte der Chemie vermittelt. Die Reaktionen sind mit einfachen Beispielen formelmäßig und zum Teil auch reaktionsmechanistisch dargestellt. Es werden aber nur allgemeine Arbeitsvorschriften gegeben, ohne den Versuch zu machen, *Organic Synthesis* zu konkurrieren. Eine Literaturliste schließt jede Namenreaktion ab. Das Buch wird dem Synthetiker willkommen sein, wird es ihm doch helfen, zeitraubende Literaturrecherchen abzukürzen.

A. Marxer

Die akademischen Ingenieurberufe. Von A. IMHOF. 86 Seiten. Herausgegeben vom Schweizerischen Ingenieur- und Architekten-Verein (SIA) und der Gesellschaft ehemaliger Studierender der ETH (GEP). Broschiert. Auch in französischer Sprache erhältlich. – Professor A. IMHOF hat sich mit früheren Darstellungen technischer Berufe um die Nachwuchsförderung große Verdienste erworben. Die nun neu vorliegende Broschüre über akademische Ingenieurberufe (Bauingenieur, Kulturingenieur, Vermessungsingenieur, Maschineningenieur, Elektroingenieur, Physiker, Mathematiker, Chemiker, Ingenieuragronom, Forstingenieur, Uhreningenieur) richtet sich an Schüler, die sich einer dieser vielen Berufsmöglichkeiten zuwenden möchten, und auch an die Eltern, die sich allgemein über das Wesen der Ingenieurberufe, die Dauer und die Kosten eines Studiums und über bestehende Einrichtungen der finanziellen Studienerleichterung orientieren möchten. Lehrern und Berufsberatern wird die Schrift sehr nützlich sein. Professor IMHOF hat es glänzend verstanden, das Wesentliche der verschiedenen Sonderprägungen des Ingenieurberufes herauszuschälen; von den Schönheiten, den schöpferischen Leistungen, den Aufstiegsmöglichkeiten, der Stellung der Ingenieure in der Welt wird berichtet, und über die Studienmöglichkeiten an den Schweizer Hochschulen erhält man Auskunft. E. Rey

Der Technikums-Chemiker. Ein Berufsbild. Herausgegeben von der Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniken in Verbindung mit dem Schweizerischen Verband für Berufsberatung und Lehrlingsfürsorge, Basel und Zürich 1960. 37 Seiten. Broschiert. Zu beziehen bei der Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniken, Andlaustraße 4, Muttenz BL. – Dieses vorzüglich aufgebaute und sauber gedruckte Bändchen schildert in ansprechender Form das Wesentliche des Chemikerberufes und wird ohne Zweifel für all die jungen Menschen, die sich für eine Ausbildung zum Technikums-Chemiker interessieren, eine unentbehrliche und zuverlässige Wegleitung sein. Über Fragen der Ausbildung, den Bildungsgang im allgemeinen und im besonderen an den zwei schweizerischen Ausbildungsstätten, dem Technikum Winterthur und dem Technikum Burgdorf, erhält man Auskunft, und die Interessierten werden genau orientiert über die Tätigkeitsgebiete und die Berufsrichtungen innerhalb des Chemikerberufes, über Studienkosten und Berufsverhältnisse. Das kleine Werk ist ein schönes Beispiel für heutige Berufsberatung und ergänzt das kürzlich vom Schweizerischen Chemiker-Verband herausgegebene Berufsbild *Der Hochschulchemiker* (Wegleitung für das akademische Chemiestudium) aufs beste. E. Rey

Infrared Methods. Principles and Applications. Von G. K. T. CONN und D. G. AVERY. VIII + 203 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden \$ 6.80. – Das Buch erscheint in der Reihe der Monographien «Physical Chemistry» von E. HUTCHINSON und P. VAN RYSSELBERGHE. Es ist als «Einführung zu Infrarot-Studien» geschrieben und behandelt die Grundzüge der wesentlichen apparativen Elemente zur Untersuchung infraroter Strahlung. Die kurze Einleitung gibt einen Überblick über die Einteilung der Infrarotstrahlung sowie die wesentlichsten Probleme ihrer experimentellen Erforschung. Dreiviertel des Bandes behandeln die Prinzipien der Konstruktion der Strahlungsquellen, der optischen Systeme, der Detektoren und der Verstärker, denen je ein Kapitel gewidmet ist. Im 2. Teil sind praktische Anwendungen beschrieben, wie die Kalibrierung der Detektoren, die Anordnung eines einfachen Monochromators, Instrumente für Gasanalyse und Betriebskontrolle und Strahlungszyrometer. Der behandelte Stoff umfaßt lediglich die physikalischen Probleme der Infrarotmessung und die Konstruktion der Geräte. Die Anwendung der Infrarotabsorption zu chemischen Untersuchungen, die den Chemiker in erster Linie interessiert, liegt nicht im Rahmen dieses Buches. Es bietet aber dem Chemiker, der sich käuflicher IR-Spektrographen routinemäßig bedient, eine verständliche Einführung in die Bauprinzipien kommerzieller Geräte, ohne diese einzeln zu beschreiben und zu erwähnen. Wer sich mit der Infrarotmeßtechnik eingehender abgeben will, findet hier eine anregende Einführung, die mit zahlreichen Zitaten den Zugang zur Spezialliteratur vermittelt. P. v. Tavel

Chimie générale et abrégé de chimie minérale. Par P. COLMANT. XVI + 566 pages. Masson & Cie, Paris 1960. Relié 45 NF. – Cet ouvrage destiné aux étudiants de première année de l'Université nous a plu à bien des égards; il est présenté avec soin et la lecture en est agréable. La chimie descriptive a été réduite à quelques 80 pages au profit de la chimie générale et c'est très bien ainsi, car l'auteur a pu donner plus d'importance aux chapitres traitant de l'oxydo-réduction, de la dissociation et des équilibres, par exemple. Les exposés sont clairs, accompagnés d'exemples et d'exercices soigneusement choisis. – Dans

l'état actuel de la chimie, la théorie classique des acides et des bases a fait son temps. L'auteur en a tenu compte puisqu'il a réservé un chapitre important à la théorie du proton (BRÖNSTED). Nous regrettons pourtant qu'il ne l'ait pas imposée dans l'ensemble de son ouvrage et en particulier dans les courbes de neutralisation qui ont été particulièrement développées. – Dans la préface, nous lisons cette phrase: «Aucune connaissance préalable de chimie n'est exigée de nos lecteurs.» Nous craignons bien que beaucoup d'entre eux ne soient pas d'accord car l'ouvrage de M. P. COLMANT n'est pas élémentaire, il va même assez loin, aussi rendra-t-il service non seulement aux étudiants en médecine, biologie ou physique mais à ceux dont la chimie est la spécialité. Enfin, dernier regret, ne pas trouver quelques chapitres réservés à la radiochimie qui, dorénavant, fait partie intégrante de la chimie générale. Ces quelques remarques d'importance secondaire n'enlèvent rien à la grande valeur de ce livre qui est sans doute l'un des meilleurs de sa catégorie. Aussi nous faisons-nous un plaisir de le recommander. A titre documentaire, citons quelques chapitres importants de cet ouvrage: les phénomènes chimiques et leur interprétation atomique, la thermochimie, l'affinité, les fonctions et réactions simples, l'atomiste contemporain, les équilibres physico-chimiques, les solutions, la cinétique chimique, la statique chimique, la dissociation, les réactions des électrolytes, le potentiel redox et ses applications électrochimiques et chimiques, les phénomènes de surface, les colloïdes et pour terminer un abrégé de chimie descriptive minérale. D. Monnier

Nouveau traité de chimie minérale. Publié sous la direction de P. PASCAL. Tome XIII en deux fascicules: *Oxygène, ozone, oxydes, eau oxygénée, la combustion, soufre, sélénium, tellure, polonium.* XXXX + 2148 pages. Masson & Cie, Paris 1961. Cartonnés 330 NF. – Le tome XIII est caractérisé comme les précédents par une abondante bibliographie. C'est ainsi que pour les deux premiers éléments seulement, il y a environ 15000 références. Dans chaque cas, les auteurs donnent la date exacte à laquelle l'étude bibliographique a été arrêtée et ce mode de faire devrait bien être généralisé car il rend les plus grands services. Les deux fascicules de ce tome forment un tout, si bien qu'il n'y a qu'une seule table des matières à la fin du second. L'étude de l'oxygène et du soufre est très développée, singulièrement celle des oxydes et des sulfures. – L'excellent chapitre consacré à l'oxygène est présenté par A. PACAULT; il y est question entre autres des isotopes, des multiples propriétés physiques de cet élément: thermodynamique, propriétés constitutives, optiques, élastiques, magnétiques. L'oxydo-réduction est particulièrement détaillée ainsi que les courbes et les applications qui en résultent. – L'ozone traitée par Mlle L. JOSIEN et M. G. SOURISSEAU, est de la même facture. R. GAY s'est chargé de la structure cristalline des oxydes et des composés oxygénés, exposé très fouillé, original et accompagné de nombreuses figures. A MICHEL LUCQUIN a été confié la combustion; il présente ce chapitre sous une forme nouvelle et donne un essai de classification des composés chimiques suivant la manière dont ils brûlent dans l'oxygène. – Le soufre occupe à lui tout seul près de la moitié de ce tome. C'est à P. MONDAIN-MONVAL que nous devons l'exposé de cet élément et de ses combinaisons avec les halogènes et à Mlle L. JOSIEN et M. G. SOURISSEAU les combinaisons de soufre avec les autres éléments: sulfates, sulfures métalliques, combinaisons oxygénées, etc. – Le sélénium est l'œuvre de M. LUMBROSO, la tellure celle de J. HOARAU. Quant au polonium, il est dû au spécialiste bien connu de ces questions, M. HAÏSSINSKY. – Maintenant qu'une grande partie des volumes de ce traité ont paru, il est possible de se rendre compte, et de l'importance de l'ouvrage, et du soin avec lequel il a été réalisé. La documentation y est extraordinairement abondante. – Les divers sujets, émaillés de figures et de tableaux sont exposés avec soin et clarté. Mais les progrès sont rapides, certaines bibliographies sont déjà arrêtées à fin 1956. Les auteurs seraient donc bien avisés afin que le nouveau traité de chimie minérale conserve toute sa valeur et toute son actualité dans les années prochaines, d'envisager des compléments qui lui garderaient pour longtemps la place de choix qu'il a prise dans les bibliothèques scientifiques. D. Monnier

Die Naturwissenschaftler und ihre Philosophie. Geistesgeschichte der Chemie. Von W. BÖHM. XVI + 316 Seiten. Verlag Herder, Wien/Freiburg/Basel 1961. Gebunden Fr. 20.–. – Die Gesetzmäßigkeiten von Physik und Chemie führt der Verfasser auf die logische Klassifikation von Systemen und Theorien zurück, um dadurch ihre metaphysische Herkunft zu beweisen. Die Grundlage der Chemie erblickt er in der Ontologie von PLATON und ARISTOTELES. Aus dem Mittelalter hebt er (S. 151) als «bedeutenden Chemielehrer und Begründer eines Ideallaboratoriums» einen LIBAVIUS hervor, während er dann auf S. 256 vom primitiven Forschungslaboratorium LIEBIGS sagt, es

sei «etwas ungeheuer Neues» gewesen. Also haben offenbar die Schüler des gerühmten LIBAVIUS in zweieinhalb Jahrhunderten nicht viel geleistet. – Ein Hauptanliegen des Verfassers ist die Beweisführung, daß alle experimentellen Naturwissenschaften ausschließlich der Philosophie ihre Fortschritte verdanken. Dieser Meinung sei ein Ausspruch NEWTONS entgegengestellt: «*I do not know what I may appear to the world; but to myself I seem to have been only like a boy playing on the sea-shore, and diverting myself in now and then finding a smoother pebble or a prettier shell than ordinary, whilst the great ocean of truth lay all undiscovered before me.*» – Und viele Forscher werden mit NEWTON einig gehen. Alle umwälzenden Erkenntnisse der heutigen Chemie bringen angeblich «geistesgeschichtlich keine neuen Aspekte» (S. 289). Aber das akasale Verhalten der Atome, die Kernumwandlungen, die bedingte Erfassbarkeit des Elektrons, SCHRÖDINGERS Entdeckung einer Wellengleichung und HEISENBERGS Unbestimmtheitsrelation werden überhaupt nicht erwähnt. Die Philosophien von JEANS und von EDDINGTON finden keine Berücksichtigung. – Die Aufgabe der Philosophie erblickt der Verfasser in einer Verwirklichung der JUNGSCHEN Mandala und schreibt (S. 300): «... Von einem zentralen Raumpunkt aus, der gleichzeitig als metaphysische erste Substanz gedacht wird, weil er vom Absoluten her dauernd mit raum-schöpferischen Potenzen erfüllt wird und als kraftgeladene Monade zur Entfaltung drängt (eine Rationalisierung des mythologischen Weltalls), strahlt ein überdimensionales räumliches Kontinuum aus, das den Hypostasepunkt sich zur realen Sphäre ausweiten läßt ...» Aus solcher Philosophie soll also aller Fortschritt der Chemie kommen! – Druck und Ausstattung des Buches sind ausgezeichnet.

A. V. Blom

Radioactive Contamination of Materials Used in Scientific Research. Von J. R. DEVE. Nuclear Science Series, Report Number 34. VIII + 142 Seiten. Herausgegeben von der National Academy of Sciences, Washington 1961. Broschiert. – La contamination radioactive de nombreux milieux existe depuis toujours à cause de la radioactivité naturelle; avec le développement des applications pacifiques et surtout militaires de l'énergie nucléaire, cette contamination a déjà augmenté; elle est susceptible de s'étendre encore. Quelles peuvent être les répercussions pour la recherche scientifique? Le rapport du Dr DEVE au Comité des Sciences Nucléaires de l'Académie Nationale des Sciences des U.S.A. est une documentation fort utile pour approcher ce problème. En particulier, ce petit livre est à recommander à tous ceux qu'intéressent les problèmes de mesure de très basses radioactivités, de la radiochimie à la médecine nucléaire. – Après une introduction, le chapitre II classe, puis décrit les divers types de contamination. Le chapitre III indique la manière dont se produit la contamination. Dans les chapitres suivants, l'auteur envisage successivement les répercussions de telles contaminations pour la recherche scientifique actuelle et future. Le chapitre VI expose les méthodes qui doivent permettre d'obtenir des substances non contaminées. – La majeure partie de l'ouvrage est formée par neuf appendices, parmi lesquels citons: Données sur la radioactivité des réactifs chimiques, et des matériaux; Liste des radioisotopes naturels, et des radioisotopes de longue-vie; Détecteurs de basse activité.

P. Lerch

An Introduction to the Organic Chemistry of High Polymers. Von C. S. MARVEL. VIII + 82 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1959. Gebunden. – Diese ausgezeichnete Einführung in die organische Chemie der Makromoleküle beschränkt sich auf die synthetischen Produkte und stellt die Reaktionsmechanismen der Herstellung und die Konstitutionen der entstehenden Stoffe in den Vordergrund. Auf eine Behandlung der physikalisch-chemischen Probleme der Lösungen und des festen Zustandes wird in weiser Beschränkung verzichtet.

R. Signer

The Harvey Lectures. Delivered under the auspices of the Harvey Society of New York, 1959–1960. Series 55. XVI + 258 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 8.00. – Von den acht «Harvey Lectures», die im akademischen Jahr 1959/60 gehalten worden sind, werden wohl alle einen großen Kreis interessierter Leser finden. Sie behandeln, wie üblich, Fragen aus verschiedensten Gebieten, zum überwiegenden Teil aus Medizin und Biologie. Es sind dies Referate über die quantitative Erfassung des Zellwachstums (T. T. PUCK), die Biologie der Wundheilung (P. WEISS), die Reizübertragung in den adrenergischen Nerven (U. S. VON EULER), den Mechanismus der Kaliumausscheidung in der Niere (R. W. BERLINER), das Verhalten des N₂ im Organismus (R. RAHN) und als letztes das Referat von A. JOST über die Rolle der Hormone in der Fötalentwicklung. Wenn auch in allen diesen Übersichtsreferaten – teils mehr, teils weniger – auf chemische Aspekte eingegangen wird, so wird sich das Hauptaugenmerk des chemisch und biochemisch interessierten Lesers vor allem auf die folgenden beiden Beiträge konzentrieren. Es

sind dies die Referate von C. V. MOORE über «Eisenstoffwechsel und Ernährung» und von P. DORY über die Nucleinsäuren. – Der mit zahlreichen, didaktisch vorzüglichen Figuren und Schemen illustrierte Überblick über den Eisenstoffwechsel behandelt vor allem die Deckung des Eisenbedarfs, die Steuerung der Resorption, die Bedeutung des Serum-Eisens und der Eisenbindungskapazität des Serums sowie den intermediären Eisenumsatz. Wenn sich auf Grund der hier vorgelegten experimentellen Beweise (meist Versuche mit Tracer-⁵⁹Fe!), ein Eisenbedarf von nur 1 bis 2 mg pro Tag ergibt, so besteht – in Anbetracht der relativ schlechten Ausnutzungsquote für Eisen – keine Veranlassung, von der allgemein erhobenen Forderung nach einer täglichen Eisenzufuhr von 12 bis 15 mg abzuweichen. – Der gleichfalls sehr gut illustrierte Beitrag von P. DORY über «Inside Nucleic Acids» führt den Leser von den bekannten Grundtatsachen über die DNA-Struktur (Helix von WATSON-CRICK) und das Code-Problem zu mehr speziellen Fragen, welche im Laboratorium des Autors an einer Reihe bakterieller DNS-Präparate und an Polyribonucleotiden (gewonnen durch enzymatische *In-vitro*-Synthese) studiert worden sind. Auf Grund von Messungen der Viskosität, der Sedimentation und dem Verhalten verschiedener DNS-Proben im Dichtegradienten werden Beziehungen zwischen Basenzusammensetzung und räumlicher Struktur abgeleitet. Schließlich wird die Stabilität der DNS-Helix untersucht und auf die Interpretationsmöglichkeiten der Denaturierungs- und Rekonstituierungsversuche eingegangen. Wer an der weiteren Aufklärung der Nucleinsäurestruktur interessiert ist (welcher Chemiker und Biologe ist es nicht?), der sollte sich die Lektüre dieses hochaktuellen Beitrages nicht entgehen lassen.

H. Aebi

Spot Tests in Organic Analysis. Von FRITZ FEIGL. 6. Auflage. XX + 675 Seiten. Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1960. Gebunden Fr. 34.–. – Die Tatsache, daß FEIGLs klassisch gewordenen Werk, welches überall mit Begeisterung aufgenommen wurde, bereits in 6. Auflage erscheint, ist an sich Empfehlung genug. So möge es genügen, darauf hinzuweisen, worin sich die 6. Auflage von der vorherigen unterscheidet. Die Zahl der Vorproben (Nachweis der einzelnen Elemente Nachweis des aromatischen Charakters usw.) ist von 25 auf 32 gestiegen. In der 5. Auflage waren Reaktionen auf 49 charakteristische funktionelle Gruppen beschrieben, in der 6. auf deren 70. Reaktionen für 133 bestimmte Verbindungen werden jetzt mitgeteilt gegenüber für 78 in der letzten Auflage. Die Zahl der Anwendung der Tüpfelanalyse auf praktische Probleme ist von 62 auf 111 heraufgegangen. Die 6. Auflage hat also eine wirklich sehr schöne Bereicherung erfahren. Neben seiner eminenten praktischen Bedeutung ist das Werk FEIGLs aber auch deswegen sehr wertvoll, weil es uns eine Menge Reaktionen mitteilt, deren Mechanismus noch nicht abgeklärt ist. Es ist also eine wahre Fundgrube für neue Experimentalarbeiten.

R. Wizinger

Einführung in die theoretische organische Chemie, Band I. Von G. OLAH. VIII + 345 Seiten. Akademie-Verlag, Berlin 1960. Gebunden DM 35.–. – Bis vor kurzem waren keine modernen deutsch geschriebenen Bücher über das in den letzten Jahren immer wichtiger werdende Gebiet der theoretischen organischen Chemie und der Reaktionsmechanismen vorhanden. Es ist erfreulich, daß sich diese Lücke, teils durch Übersetzungen aus der angelsächsischen Literatur, teils durch deutschsprachige Originalbeiträge, zu schließen beginnt. Das Erscheinen des vorliegenden Buches von G. OLAH, das in einem ersten Band die *Theoretischen Grundlagen der organischen Chemie* behandelt, ist daher sehr zu begrüßen. In sechs Kapiteln gibt der Verfasser einen Überblick über den Atombau, die Theorie der chemischen Bindung, die elektronischen Wechselwirkungen in konjugierten Systemen, die Klassifizierung der verschiedenen Elektronenverschiebungen nach INCOLD, die Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Struktur und schließlich über die thermodynamischen und reaktionskinetischen Grundlagen der organisch-chemischen Reaktionen. – Es kann sich bei dem beschränkten Umfang des Buches natürlich nicht darum handeln, das ganze Gebiet ausführlich darzustellen. Deshalb ist manches eher erwähnt als behandelt. Trotzdem hat aber gerade diese knappe Darstellung den Vorteil, eine Übersicht zu bieten und den Studenten anzuplen, weiter in einzelne Gebiete einzudringen. Am Ende jedes Kapitels sind zu diesem Zweck durchschnittlich etwa 37 Hinweise auf Originalarbeiten oder Monographien angeführt (berücksichtigt bis 1957). Einige Beispiele mögen zeigen, daß sich, wie bei den meisten Büchern über theoretische Chemie auch bei OLAHs Buch verschiedene Einwände anbringen ließen. So dürfte es trotz der dadurch erreichten systematischen Vereinfachung wohl kaum zweckmäßig sein, unter dem Begriff der van der Waalschen Bindung alle die Bindungstypen zusammenzufassen, die der Autor hier anführt; es

ist irreführend, in den Formeln Wasserstoffbrücken gleich zu symbolisieren wie koordinative Bindungen (S. 126/7); Indigo ist kein Beizen-, sondern ein Küpfenfarbstoff (S. 283). Das Sachregister wünscht man sich etwas umfangreicher (z. B. fehlen Begriffe wie Koordinative Bindung, σ -Komplex usw.). Trotz dieser Kritik ist das Buch aber für den fortgeschrittenen Studierenden aus den bereits erwähnten Gründen eine wertvolle Hilfe. Es ist sehr gut illustriert, weitgehend druckfehlerfrei und vom Verlag in jeder Beziehung sauber und sorgfältig ausgestattet. Man darf gespannt auf das Erscheinen des zweiten Bandes warten, welcher die Reaktionsmechanismen behandeln soll.

O. Stamm

Spectrochemical Analysis. Second revised Edition. Von L. H. AHRENS und S. R. TAYLOR. XXIV + 454 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden £ 5/5s. – In neuerer Zeit werden spektrographische Methoden in steigendem Maße zur Analyse von Mineralien, Gesteinen, Meteoriten, mineralischen Rohstoffen (inbegriffen die daraus hergestellten technischen Produkte), Böden sowie biologischen Aschen benutzt. Die anzuwendenden Methoden zur Untersuchung dieser vorwiegend nichtleitenden Materialien weichen in mancher Hinsicht von den bei Metallen und Legierungen geläufigen ab. Geochemiker und Chemiker, die sich mit analytischen Problemen der eingangs genannten mineralischen Stoffe befassen, haben in der vorliegenden, gründlich überarbeiteten 2. Auflage ein Buch zur Hand, das erschöpfend über die spektrographischen Methoden Aufschluß gibt. Entsprechend der Zielsetzung des Buches werden die vorbereitenden Arbeiten und die technischen Einzelheiten der verschiedenen qualitativen, semiquantitativen und quantitativen Methoden beschrieben, die zur Erfassung von Spurengelalten oder Hauptkomponenten geeignet sind. – Der erste Teil (Kap. 2–12) des vorzüglich illustrierten und ausgestatteten Buches befaßt sich mit den allgemeinen Prinzipien (Entstehung und Deutung der Spektren, Eigenschaften des Gleichstrombogens, Vorbereitung der Proben, qualitative und quantitative Spektralanalyse, Fraktionierte Destillation, «Internal standards», Matrixeinflüsse auf Linienintensität, Anreicherungsverfahren, Spektrenauswertung, Bandenspektren). Im zweiten Teil (Kap. 13–26) werden die Besonderheiten der spektrographischen Analyse mineralischer Stoffe für die einzelnen Elemente behandelt. Bekanntlich haben die klassischen Methoden der Silikatanalyse («Naßanalyse») verschiedene Nachteile, wie großer Aufwand an Zeit und Geld. Heute ist es aber möglich, mittels spektrographischer Methoden Hauptbestandteile, wie Si, Al, Ca, Mg, Fe, Mn, Ti, K und Na, in mineralischen Stoffen rasch und zuverlässig zu bestimmen. Die Resultate sind jedenfalls mit denen anderer Schnellmethoden durchaus vergleichbar. Ein besonderes Kapitel befaßt sich mit der spektrographischen Bestimmung von Hauptkomponenten. Der Wert des Buches wird erhöht durch die Beigabe eines sehr umfangreichen Literaturverzeichnisses, einer Wellenlängentabelle und einer Tabelle des periodischen Systems. Das Werk kann überall dort gute Dienste leisten, wo die eingangs erwähnten mineralischen Stoffe auf die Zusammensetzung hin zu untersuchen sind.

Th. Hügi

Medicinal Chemistry. Second edition. Von A. BURGER. XIV + 1243 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1960. Gebunden \$ 37.50. – Im Jahr 1951 hat ALFRED BURGER, University of Virginia, die erste Auflage seines zweibändigen Werkes *Medicinal Chemistry* herausgegeben. Die pharmazeutisch-wissenschaftlichen Chemiker waren sich darüber einig, daß damit für Jahre das beste Hand- und Lehrbuch der medizinischen Chemie geschaffen worden war. Die riesige Breitenentwicklung der Arzneimittelsynthese zwischen 1950 und 1960 brachte es jedoch mit sich, daß BURGERS erste Ausgabe bereits 1960 als leicht antiquiert gelten mußte. Man war daher allgemein auf die Neuauflage des Werkes gespannt. Diese liegt nun vor. Die beiden Bände sind zu einem zusammengezogen worden, der nun freilich Lexikonformat mit rund 1200 Seiten erreicht hat. Die Anordnung ist zwispaltig, der Stoff wird in vielen Formeln gut lesbar dargestellt. Während erstaunlicherweise alle Kapitel der ersten Auflage von BURGER selbst bearbeitet wurden, sind die einzelnen Kapitel des vorliegenden Werkes einer Zusammenarbeit von Hochschul- und Industriechemikern entsprungen. Immer noch hat BURGER aber von den 55 Kapiteln deren 20 selbst geschrieben. Von den übrigen Bearbeitern sind 8 an amerikanischen Hochschulen, 5 an staatlichen Institutionen und 22 in der Industrie tätig. In der letzten Gruppe stellen Smith, Kline & French mit 8 Vertretern den Hauptdarsteller, gefolgt von Lederle mit 6, Merck und Parke, Davis mit je 2 und vier weitere Pharma-Firmen mit je einem Autoren. – Es ist unnötig, das Buch zu empfehlen, es stellt zurzeit das beste medizinisch-chemische Werk dar. Es würde noch an Übersichtlichkeit ge-

winnen, wenn die wichtigsten Pharmazeutika mit Namen unter den vielen tausend Formeln hervorgehoben würden. Dies ist aber auch die einzige Anregung, die nach der Durchsicht des ausgezeichneten Buches angebracht werden kann.

A. Marxer

Gesammelte Schriften und Vorträge. Von M. VON LAUE. 3 Bände. XX + 548, XIV + 514, XLIV + 266 Seiten. Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig 1961. Gebunden DM 145.–. – In diesen drei Bänden sind auf photomechanischem Wege die Originalarbeiten und Vorträge MAX VON LAUES wiedergegeben und in würdiger und schöner Ausstattung gesammelt und herausgegeben worden. Die einzelnen Arbeiten weisen dadurch zum Teil einen verschiedenen Satz (Art der Lettern, Größe) auf, was aber sehr angenehm und historisch originell wirkt. Der dritte Band erschien auch als Einzelausgabe *Aufsätze und Vorträge* (DM 19.80). In ihm ist insbesondere «Mein physikalischer Werdegang. Eine Selbstdarstellung» enthalten. Es sind hier die mehr allgemein verständlichen Arbeiten, Ansprachen und Vorträge zusammengefaßt. In den ersten beiden Bänden sind die Originalarbeiten auf den Gebieten der Optik, Relativitätstheorie, Supraleitfähigkeit und Kristallstrukturlehre enthalten. Wer die Bände durcharbeitet, wird überall die Strenge der Darstellung bewundern; in den Arbeiten allgemeinerer Natur kommt immer wieder die ethische Kraft und Geradheit des Charakters zum Ausdruck. Es erübrigt sich wohl, im einzelnen auf den Inhalt der Publikationen einzugehen. Das Werk hatte VON LAUE noch selbst geplant; als sein letztes Vermächtnis liegt es vor uns.

W. Nowacki

Liquid-Liquid Extraction with High-Molecular-Weight Amines. Par F. L. MOORE, Nuclear Science Series, Nr. 3101. 82 pages. National Academy of Sciences, National Research Council. Broché \$ 1.00. – Avec cette nouvelle brochure, le sous-comité de radiochimie de l'Académie nationale des Sciences des U.S.A., inaugure une seconde série de publications d'importance pour tous ceux qui utilisent la méthode des indicateurs radioactifs. Nous avons déjà relaté (*Chimia* 14 [1960] 321) l'apparition des premiers fascicules de la première série, consacrée à la radiochimie des éléments; les fascicules suivants n'ont pas démenti – bien au contraire – l'impression très favorable ressentie à leur lecture. – La nouvelle série, parallèle à la première, place le lecteur à un autre point de vue; elle doit présenter successivement les diverses techniques de la radiochimie. Ce premier fascicule a trait aux méthodes de séparation entre solvants, à l'aide des amines à hautes masses moléculaires. Son auteur, F. L. MOORE du Laboratoire national d'Oak Ridge, décrit tout d'abord le principe de l'emploi des amines aliphatiques à longue chaîne dans les séparations entre solvants. Il passe ensuite en revue les applications générales de cette méthode: extraction d'acides minéraux ou organiques d'abord, mais surtout, extraction d'acides métalliques complexes. Un tableau en 9 pages, très documenté, énumère les méthodes connues, classées d'après le symbole du métal complexé; puis les modalités particulières de chacune des extractions sont reprises pour de nombreux métaux. La dernière partie de l'ouvrage est consacrée à l'exposé détaillé de 15 procédés de séparation choisis. – Nous ne saurions que vivement recommander ce nouvel outil de travail, non seulement aux radiochimistes, mais aussi à tous les utilisateurs des radio-isotopes des sciences chimiques et biologiques, pures ou appliquées.

Pierre Lerch

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Die Kunststoffdekade 1960/1970. Leistung und Vorschau. Von K. MIENES. 32 Seiten. Verlag Hanser, München 1961. Broschiert DM 4.80.

Toxicology. Mechanisms and Analytical Methods. Vol. II. Von C. P. STEWART und A. STOLMAN. XVI + 921 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 25.00.

Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie. 3., völlig neu gestaltete Auflage. Band 2/1: *Anwendung physikalischer und physikalisch-chemischer Methoden im Laboratorium*. XII + 1017 Seiten. Verlag Urban & Schwarzenberg, München/Berlin 1961. Gebunden DM 160.–, Einzelpreis 182.–.

Physical Chemistry. Von G. M. BARROW. XIV + 694 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1961. Gebunden 69 s 6 d.

Experimentelle Vermessung von Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewichten, dargestellt am Beispiel des Siedeverhaltens von Fettsäuren. Verfahrenstechnik in Einzeldarstellungen, Band 11. Von E. MÜLLER und H. STAGE. IX + 117 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1961. Broschiert DM 21.–.

Namenreaktionen der organischen Chemie. Ein Beitrag zur Terminologie der organischen Chemie, Biochemie und theoretischen organischen Chemie. Von H. KRAUCH und W. KUNZ. VIII + 592 Seiten. Verlag Alfred Hüthig, Heidelberg 1961. Gebunden DM 46.-.

Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Von J. SCHORMÜLLER. XXVI + 728 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1961. Gebunden DM 49.60.

Progress in Organic Chemistry, Vol. 5. Von J. W. COOK und W. CARUTHERS. VIII + 172 Seiten. Verlag Butterworths, London 1961. Gebunden 50 s.

Kinetik der Gasreaktionen. Von E. CREMER und M. PAHL. XVI + 129 Seiten. Verlag de Gruyter & Co., Berlin 1961. Gebunden DM 28.-.

Mechanical Behavior of Materials at Elevated Temperatures. Von J. E. DORN. XII + 529 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1961. Gebunden £ 5 12 s 6 d.

Radical Polymerization. Von J. C. BEVINGTON. VIII + 188 Seiten. Academic Press, London/New York 1961. Gebunden 40/-.

Nuclear Science Series. Herausgegeben von der National Academy of Sciences. National Research Council, Washington.

Nr. 3036: *The Radiochemistry of Gold.* Von J. F. EMERY und G. W. LEDDICOTTE. 34 Seiten. Broschiert \$ 0.50.

Serie Radiochemical Techniques:

Nr. 3101: *Liquid-Liquid Extraction with High-Molecular-Weight Amines.* Von F. L. MOORE. 82 Seiten. Broschiert \$ 1.00.

Nr. 3102: *Separations by Solvent Extraction with Tri-n-octylphosphine Oxide.* Von J. C. WHITE und W. J. ROSS. 56 Seiten. Broschiert \$ 0.75.

Nr. 3103: *Low-Level Radiochemical Separations.* Von T. T. SUGIHARA. 33 Seiten. Broschiert \$ 0.50.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

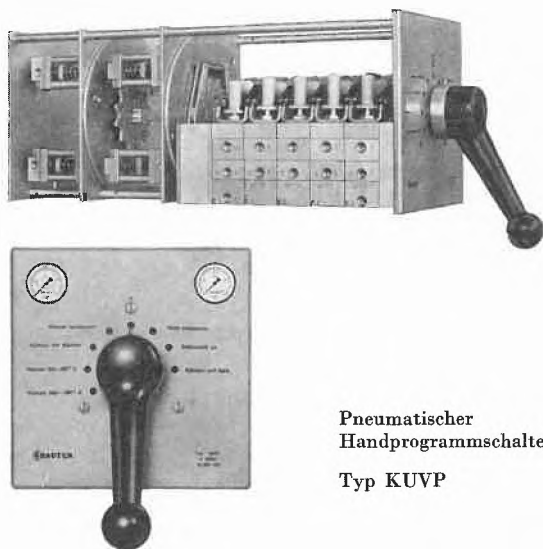
Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Dicrylan ALN* dient zur Herstellung von feinen, wasserdichten Beschichtungen auf Geweben aus Polyamidfaserstoffen oder anderen Chemiefasern. *Dicrylan ALN* enthält keine Weichmacher und feuergefährlichen Lösungsmittel und bedarf keiner solchen Zusätze beim Verdünnen auf Streichkonsistenz. Ebenso sind Katalysatoren oder Vernetzer unnötig. Die Beschichtungen sind geruchlos, waschbar, benzinbeständig und unempfindlich gegen Öle und Fette.

® Registrierte Marke.

Neuer pneumatischer Handprogrammschalter

Die Firma Fr. Sauter AG, Fabrik elektrischer Apparate, Basel, hat einen nach dem Baukastenprinzip aufgebauten, vielseitig verwendbaren Programmschalter entwickelt. Mit ihm können von einer zentralen Kommandostelle aus beliebig viele Stellorgane, Regeleinrichtungen, aber auch Motoren (z. B. beim Antrieb von Pumpen, Rührwerken) ferngesteuert werden. Um Fehlschaltungen zu vermeiden, sind Verriegelungen eingebaut, die unter bestimmten Bedingungen, welche von der Aufgabenstellung her definiert sind, das Betätigen des Programmschalters verunmöglichen. Durch die Verwendung rein pneumatisch arbeitender Bauelemente ist auch den Forderungen Rechnung getragen, die sich beim Einsatz in explosionsgefährdeten Anlagen stellen.



Pneumatischer
Handprogrammschalter
Typ KUVV

Die wichtigsten Konstruktionsmerkmale sind aus der Abbildung ersichtlich. Der Schalter kann sowohl für Aufbau- als auch für Einbaumontage verwendet werden, wobei er sich im zweiten Fall durch die Normalabmessungen seiner Frontplatte (192 × 192 mm) leicht

einordnen läßt. Im konstruktiven Aufbau ist der Schalter einfach und robust gehalten. Mit einer kräftigen zentralen Schaltwelle werden über einsteckbare Nocken pneumatische Dreiwegventile betätigt, deren Stellung den im Programm verlangten Schaltzustand der Anlage herbeiführt. Für Änderungen wird die Schaltwelle zusammen mit den darauf aufgebauten, die Schaltnocken tragenden Scheiben frontseitig herausgezogen, wobei der Wiedereinbau zwangsläufig nur in der ursprünglichen Lage möglich ist. Zu Kontrollzwecken lassen sich die Dreiwegventile mittels des nach oben herausragenden Druckknopfs auch einzeln von Hand betätigen. Vom Unterteil der Steuerventile, über welchen die Druckluftanspeisung erfolgt, bestehen verschiedene Varianten, so daß wahlweise Querverbindungen oder Einzelanspeisungen möglich sind.

Die Rastrierung der Schaltwelle erlaubt zwölf verschiedene Schaltstellungen; bei der Normalausführung erfolgt die Betätigung von Hand mit einem kräftigen Griff, für spezielle Fälle ist jedoch der Anbau einer pneumatischen Weiterschaltung möglich. Sind ausnahmsweise mehr als zwölf Schaltstellungen notwendig, so können auch zwei oder mehrere Programmschalter zusammenarbeiten, wobei eine gegenseitige Verriegelung den richtigen Ablauf des Programms gewährleistet. Wenn ein Programm nur in einer Richtung durchlaufen werden darf, dann wird dies durch eine zusätzlich eingebaute Rücklaufsperrung erzwungen, deren Wirkung sich auf alle, nach Wunsch aber auch nur auf einzelne Schaltstellungen erstreckt.

Hansen-Filterplatten

Hansen-Filterplatten haben sich nach langjährigem Einsatz in den verschiedensten Industrien des In- und Auslandes für mannigfaltige Fabrikationsvorgänge hervorragend bewährt. Sie bestehen aus Weichgummi oder anderen elastischen Werkstoffen und werden nach einem besonderen Verfahren in Spezialformen hergestellt. Sie sind daher einteilig, völlig fugenlos und weisen eine glatte und porenfreie Oberfläche auf, an der sich praktisch keine Filtratrückstände ansammeln können. Die Reinigung ist daher sehr einfach. Hansen-Filterplatten besitzen eine ausgezeichnete Chemikalienbeständigkeit selbst gegenüber aggressiven Säuren und Laugen. Für besondere Anwendungsgebiete, z. B. für den Einsatz auf dem Lebensmittelsektor, werden Filterplatten außer in den technischen Qualitäten auch in Qualitäten mit physiologisch unbedenklicher Einstellung angefertigt. Infolge der ihnen eigenen Beschaffenheit erzielt man mit Hansen-Filterplatten ein schnelleres und zuverlässigeres Abdichten der Filterpresse unter wesentlich niedrigeren Anpreßdrücken. Die Filtertücher werden daher geschont und ihre Lebensdauer erhöht. Auf Grund ihrer besonderen Konstruktion können die Hansen-Filterplatten mit geringeren Wandstärken hergestellt werden als z. B. solche aus Holz. Deshalb ist es möglich, bei gleicher Nutzung mehr Platten in eine Filterpresse einzubauen und damit die effektive Filtrationsfläche zu vergrößern. Die Filterplatten werden sowohl für Kammer-Filterpressen als auch für Rahmen-Filterpressen geliefert. Um Vorschläge hinsichtlich der Konstruktion, der Zweckmäßigkeit und der Anwendung von Hansen-Filterplatten auszuarbeiten und in technischen Fragen beraten zu können, stellt die Firma Gummi-Hansen, Hannover-Wülfel, Postfach 12, auf Anforderung einen technischen Fragebogen zum Ausfüllen zur Verfügung.

Untersuchungen an eingefrorenen, reaktionsfähigen Substanzen*

Von ERNST SCHUMACHER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Summary

Low temperature free radical studies are at present interesting from three points of view:

- 1) Chemistry of the interstellar space.
- 2) Preparation and conservation of high energy fuels for rocket propulsion.
- 3) General chemistry of molecular systems of a small number of atoms which are highly reactive and unsaturated.

After a brief survey of these three sides of the problem some results of pertinent studies from our laboratory are discussed. From a beam of S_2 molecules it is possible to condense films at low temperatures which still contain a small amount of S_2 which is identified by an infrared induced transition. With the help of this observation one can study the range of stability and the rate of transformation of S_2 containing sulphur films. An outlook towards the general methods of production, stabilization and use of free radicals terminates this exposé.

I. Einleitung: Irdische, kosmische Chemie und Raketentreibstoffe

Der größte Teil der Kenntnisse, welche heute das Studium der Chemie so faszinierend machen, ist durch die Beschäftigung mit beständigen Substanzen entstanden. Das sind Stoffe, die man aufbewahren kann und die sich den meist lange dauernden Bemühungen des forschenden Chemikers geduldig unterwerfen. Aus dieser Arbeit und ihren Früchten sind die meisten der bekannten chemischen Gesetzmäßigkeiten hervorgegangen, welche es gestatten, aus der übergroßen Mannigfaltigkeit möglicher Atomverbände diejenigen herauszustellen, welche im angedeuteten Sinne bestandfähig sind. Das Prädikat «unbeständig» gehört zu den Pejorativen der Chemiebücher, sofern es nicht bei Zwischenprodukten interessanter Synthesen auftritt.

Auch in unserer Umgebung sehen wir auf der Erdkruste praktisch nur die stabilen Endresultate chemischer Vorgänge, die sich alle zwischen etwa -50°C und einigen 1000°C abgespielt hatten. Lediglich die Biosphäre stellt einen wenn auch mengenmäßig äußerst geringen Teil der Materie vor, zu dessen Wesen es gehört, sich aus der Umwandlung unbeständiger Stoffe in seiner Eigenart zu erhalten. Wenn wir nun kurz in kosmische Weiten blicken, so erkennen wir wohl die interessante-

sten chemischen Laboratorien im interstellaren Gas, in der Atmosphäre kalter Sterne und im Sonnensystem in den Kometen und verwandten Erscheinungen. Das interstellare Gas ist das größte Materiereservoir, in dem chemische Prozesse im Weltall in signifikanter Weise ablaufen. Für unser Thema ist es wertvoll, einige Eigenschaften dieses Systems und die daran knüpfenden Fragestellungen zu streifen: In unserem Milchstraßensystem befindet sich eine den Sternen etwa ebenbürtige ungefähr 10 Milliarden Sonnenmassen betragende Materiemenge im interstellaren Raum, besonders in der Gegend der Spiralarme, weniger im Zentrum¹. Aus der Lichtabsorption und -polarisation dieser Materie schließen die Astrophysiker auf die Anwesenheit von diffusem Gas und von größeren Teilchen, sogenanntem Staub. Charakteristisch ist die äußerst geringe Materiedichte, im Durchschnitt 1 H-Atom/cm³, selten 10 bis 100 H-Atome/cm³. Die Häufigkeiten der übrigen Elemente folgen der bekannten durchschnittlichen kosmischen Häufigkeitskurve²: $H : He : O : N : C : \Sigma = 10^4 : 10^3 : 5 : 2 : 1 : 2 \Sigma$ (alle übrigen Elemente), siehe Abb. 1. Zwischen diesen Teilchen können sich chemische Reaktionen abspielen. Da das System aber nicht im thermodynamischen Gleichgewicht ist, wissen wir nicht ohne weiteres, welche Atomverbände entstehen können. Aus der 21-cm-Strahlung der Wasserstoffatome und aus anderen Beobachtungen kann man die kinetische Temperatur des Gases ermitteln³.

Tabelle 1: Temperaturen im interstellaren Raum °K

Schwarze Strahlung	3°
Farbtemperatur der Strahlung . .	5000° IR, 15 000° UV
Vibrationstemperatur von Molekeln	3°
Anregungstemperatur von Atomen	3°
Kinetische Temperatur des Gases, HI-Regionen	100°
Kinetische Temperatur des Gases, HII-Regionen	1000 bis 10 000°
Temperatur der Staubteilchen . .	20°

¹ J. A. GREENSTEIN, *Interstellar Matter in Astrophysics* (J. A. HYNEK ed.), S. 256 (1951). L. H. ALLER, *Astrophysics—Nuclear Transformation, Stellar Interiors and Nebulae*, New York 1954. M. WALDMELER, *Einführung in die Astrophysik*, III. Band, Basel 1948.

² H. SUESS und H. C. UREY, *Rev. Mod. Physics* 28 (1956) 53. B. STROMGREN, *Astrophys. J.* 108 (1948) 242.

³ J. DUFAY, *Galactic Nebulae and Interstellar Matter*, New York 1957, S. 237.

* Nach einem Vortrag vor der Basler Chemischen Gesellschaft am 18. Mai 1961.

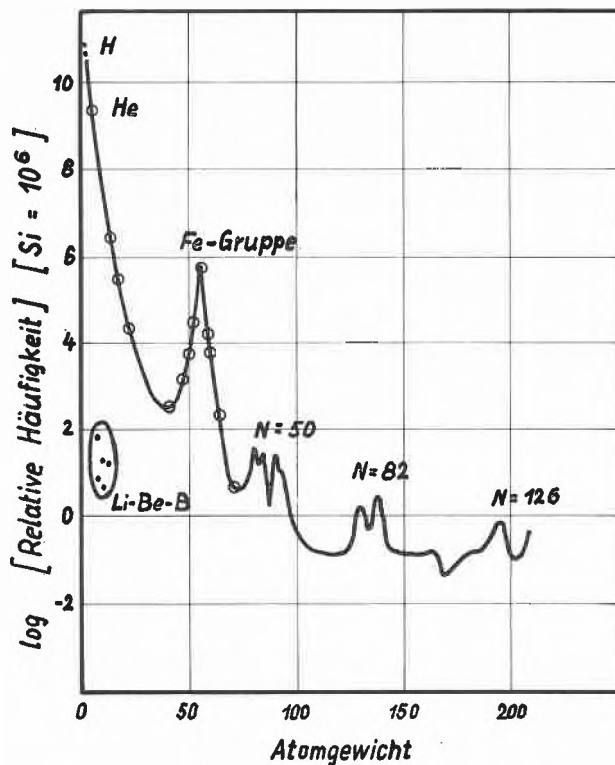


Abb. 1. Kosmische Häufigkeit der Atome als Funktion des Atomgewichtes nach SUESS und UREY

Sie beträgt nur wenige Grad K, im Durchschnitt etwa 100°K für die Atome und Molekeln, etwa 20°K für die Staubteilchen. Wir haben es also mit Tieftemperaturchemie in einem äußerst verdünnten Gas zu tun, in dem sehr reaktionsfähige Teilchen, freie Atome, weitaus die Hauptmenge ausmachen. Spektroskopisch sind CH- und CN-Radikale⁴ nachgewiesen in der Menge von 10^{-8} Teilchen/cm³, in den Kometen außerdem noch C₂-, C₃-, NH-, NH₂-, OH-, Na-, Fe-, Ni-Atome⁵. Die merkwürdigsten Teilchen sind aber die Staubteilchen, die verantwortlich sind für eine Polarisation des Sternlichtes, das durch sie scheint. Man hat diesen Befund mit magnetischen, nichtkugelsymmetrischen Teilchen erklärt, die in interstellaren Magnetfeldern teilweise ausgerichtet werden: Die Beobachtungen können beschrieben werden mit $\frac{1}{10} \mu$ -Teilchen und einer Häufigkeit von $10^3/\text{km}^3$ bis $10^6/\text{km}^3$ in dichteren Wolken⁶. Als Substanz hat man Eisen oder Eisenoxid (magnetisch!) angenommen, bis J. R. PLATT⁷ eine viel plausible Sorte von Teilchen erfand: Aus C-, N-, O- und H-Atomen, entsprechenden Ionen und freien Elektronen entstehen durch Kollision Aggregate von etwa 10 bis 100 Å Größe, die einige 100 bis einige 10000 Atome enthalten. Das Wachstum bei tiefen Tempera-

⁴ D. R. BATES und L. SPITZER, *Astrophys. J.* 113 (1951) 441.

⁵ P. SWINGS und L. HASER, *An Atlas of Representative Cometary Spectra*, Institut d'Astrophysique, Liège 1956.

⁶ H. C. VAN DE HULST, *Recherche Astron. Observatoire Utrecht* 11 (1949) part 2.

⁷ J. R. PLATT, *Astrophys. J.* 123 (1956) 486. J. R. PLATT und B. DONN, *Astron. J.* 61 (1956) 11.

turen erfolgt weitgehend ungeordnet und führt zu einem stark ungesättigten System mit nur teilweiser Auffüllung des obersten Energiebandes: Daher besitzen sie eine hohe Extinktion, ein magnetisches Dipolmoment und statistische Fluktuationen in der Form. Damit können die astronomischen Beobachtungen zwanglos beschrieben werden.

Was sagt der Experimentalchemiker dazu? Zunächst sehr wenig: Erst im letzten Jahrzehnt sind Methoden entstanden wie die Flash-Photolyse⁸ und die Molekelmassenspektroskopie⁹, die Informationen über die möglichen unstabilen und kleinen Atomverbände zwischen H, C, N und O liefern. Sind diese aber in hochverdünntem Zustand und bei tiefen Temperaturen ausfrierbar und im festen Zustand längere Zeit haltbar, selbst in Gegenwart eines Strahlungsfeldes und bei Kollisionen mit anderen Teilchen? Diese Fragen sind von enormer Bedeutung, weil eine beinahe lückenlose Argumentkette besteht, die uns glauben läßt, daß sich durch die Akkumulation und Reaktionen derartiger Teilchen die Himmelskörper gebildet haben – unser Planet eingeschlossen¹⁰.

Von den Raketentechnologen ist vor etwa sechs Jahren das gleiche Problem gestellt worden: Ist es möglich, Atome oder ganz unbeständige Atomverbände, z. B. freie Radikale, in größerer Konzentration als solche zu stabilisieren? Man würde dadurch Treibstoffe gewinnen, die den konventionellen chemischen bis um den Faktor 10 überlegen wären¹¹.

Tabelle 2: Konventionelle flüssige Raketentreibstoffe

Treibstoff	Energie/g kcal	Wirkungsgrad	Spezifischer Impuls sec	Ausströmgeschwindigkeit km/sec
N ₂ O ₄ -N ₂ H ₄	1,59	61 %	293	2,87
fl. O ₂ -H ₂	3,15	51 %	376	3,68
fl. F ₂ -H ₂	3,16	59 %	402	3,94
fl. O ₃ -H ₂	3,83	50 %	408	4,00
<i>Vorgeschlagene, energiereiche Treibstoffe</i>				
H	52,1	50 %	1520	14,7
CH	10,9	50 %	714	7,0
N	8,0	50 %	595	5,8
NH	5,2	50 %	465	4,6
HeH			2400	
10 % H in H ₂			500	4,8
20 % H in H ₂			660	6,4

⁸ z. B. G. PORTER, *Disc. Faraday Soc.* 9 (1950) 60, 14 (1953) 23.

⁹ z. B. J. D. WALDRON (ed.), *Advances in Mass Spectrometry*, Pergamon 1959. J. H. BEYNON, *Mass Spectrometry*, Elsevier 1960.

¹⁰ H. C. UREY und B. DONN, *Astrophys. J.* 124 (1956) 307. B. DONN und H. C. UREY, *Astrophys. J.* 123 (1956) 339; *Mém. Soc. Roy. Sci. Liège* 18 (1957) 124.

¹¹ M. W. WINDSOR, *Trapped Radicals in Propulsion*, chapter 13 in A. N. BASS und H. P. BROIDA (ed.), *Formation and Trapping of Free Radicals*, New York 1960.

Die Möglichkeit des Einfangens und Stabilisierens von kleinen, instabilen Atomverbänden im festen Zustand besitzt also kosmologische und technologische Bedeutung. Uns ist sie wichtig als ein Mittel zur Untersuchung der einfachsten Partikeln der Chemie und ihrer Umsetzungen zu den uns bekannten stabilen Verbänden. Unter den Bedingungen, die freie Radikale längere Zeit bestehen lassen, ist es wohl auch möglich, ihre Umsetzungen im Zeitlupentempo zu verfolgen.

2. Reproduktion interstellarer Bedingungen

Die laboratoriumsmäßige Reproduktion der kosmischen Tieftemperaturlaboratorien, etwa der Kometen, stößt auf ein Hauptproblem: Es sind gegenwärtig keine Verfahren bekannt, bei so kleinen Drucken, wie sie im interstellaren Gas herrschen, chemische Reaktionen im Gas zu verfolgen. Die Ultrahochvakuumtechnik führt bis jetzt zu tiefsten Drucken von etwa 10^{-12} mm Hg, entsprechend 10^5 Teilchen/cm³ bei 100°K, vielleicht sind vereinzelt schon Drucke von 10^{-14} mm Hg erreicht worden, die etwa der oberen Grenze von interstellaren Bedingungen entsprechen. Die dabei sich abspielenden Prozesse sind aber völlig verschieden. Sie gehen wegen der geringen Stoßwahrscheinlichkeit der Teilchen im Raum nämlich fast ausschließlich zwischen adsorbierten oder chemisorbierten Partikeln auf der Wand des Vakuumsystems vor sich und sind so langsam, daß man nur mit mikroskopischen Methoden und der Massenspektrometrie Information über sie erhalten kann. Auf diese Möglichkeiten komme ich etwas später zurück. Die Hauptideen, die heute über gefangene freie Radikale bestehen, sind durch optische Methoden und Elektronen-Spin-Resonanz-Messungen erhalten worden an Systemen, die bei viel höheren Drucken hergestellt worden sind: Hierbei hat eine Arbeitsgruppe um BASS und BROIDA im National Bureau of Standards, Washington, Pionierarbeit geleistet¹². Wir haben versucht, mit den einfachen uns zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln einen Weg zu diesen Untersuchungsverfahren zu finden. Dazu wurde ein einfaches Modellsystem gewählt: der elementare Schwefel¹³. Jeder Chemiestudent erfährt am Anfang seines Curriculums die phänomenologischen Unterschiede im Verhalten des Sauerstoffes und des Schwefels. Man erzählt ihm, σ , π -Doppelbindungen seien in der zweiten und in höheren Perioden nicht mehr stabil, so daß der Schwefel die Bildung von cyclo-S₈-Molekeln oder größeren Fadenmolekeln gegenüber dem Sauerstoffhomologen S₂ mit einer S-S-Doppelbindung bevorzugt. Das Auftreten von kleineren als S₈-Molekeln ist aber aus der Untersuchung der Dampfgleichgewichte zwischen

etwa 400° und 1200°C wohlbekannt: Verschiedene Autoren fanden damit S₆-, S₄-, S₂-Molekeln und bei sehr hohen Temperaturen auch S-Atome¹⁴. Es ist unglaublich, daß nur geradzahlige Molekeln erscheinen; denn wenn der S₈-Ring aufspringt und durch Stoß S₆ + S₂ oder S₄ + S₄ entstehen, so ist die Bildung von S₅ + S₃ oder S + S₇ nach bekannten statistischen Gesetzen über den Abbau von Fadenmolekeln ebenfalls zu erwarten. Erst eine massenspektrometrische Dampfuntersuchung¹⁵ hat den Nachweis von S₃, S₅, S₇ und S₉ im Dampf erbracht.

3. Modellversuche mit S₂; Apparatives und qualitative Ergebnisse

Wir setzten uns zum Ziel, die Partikel S₂ zu isolieren und ihre Eigenschaften zu untersuchen. Dieses Problem ist natürlich nicht neu. Als V. HENRI 1924 im Zürcher Universitätsinstitut das Elektronenübergangsspektrum des S₂ im Schwefeldampf untersuchte (Prädissoziation?)¹⁶, führte H. STAUDINGER an der ETH¹⁷ Experimente zum Ausfrieren von S₂ in einem heiß-kalten Quarzrohr nach St. CLAIRE-DEVILLE aus. Er erwartete violette, S₂-haltige Kondensate, die aber nicht auftraten. Erst 1953 beobachtete F. O. RICE gefärbte Schwefelkondensate aus thermolytisch dissoziiertem Schwefeldampf beim Abschrecken auf flüssige Lufttemperatur¹⁸. Er ordnete violette Kondensate ausgefrorenem S₂ zu, grüne paramagnetischen S₈-Kettenmolekeln.

Nun besteht Schwefeldampf bei etwa 600°C und Drucken von etwa 0,1 mmHg zu über 99,9% aus S₂-Molekeln. Falls man diesen Dampf unter Molekularstrahlbedingungen (also bei einer sehr großen mittleren freien Weglänge) auf eine kalte Fläche schießt, müßte es möglich sein, eine hohe Ausbeute von S₂-Molekeln zu erhalten und diese durch ihr Absorptionsspektrum und andere Eigenschaften zu charakterisieren.

Die dazu nötigen Geräte und Bedingungen werden folgendermaßen gewählt: Das Schwefelreservoir wird etwas über dem Schmelzpunkt des Schwefels, bei 140°C, gehalten, wo der Sättigungsdampfdruck 0,1 mmHg beträgt. Durch einen Ofen erfolgt die Thermolyse bei z. B. 600°C, und durch eine kleine Düse wird aus dem Gleichgewichtsdampf ein Molekularstrahl in den auf unter 10^{-3} mmHg evakuierten Vakuumtopf geschossen, in dem sich eine geeignete Kühlfläche befindet, deren Temperatur variabel ist.

Abb. 2, Teil 2a, zeigt ein Modell der verwendeten Molekularstrahlöfen, die aus Reservoir, Ofen und Düse bestehen, wobei das Oberflächen-Düsenöffnungs-Ver-

¹² Zusammenfassende Literatur: A. N. BASS und H. P. BROIDA (ed.); *Formation and Trapping of Free Radicals*, Academic Press, 1960. J. L. FRANKLIN und H. P. BROIDA, Trapped Free Radicals, *Ann. Rev. Physic. Chem.* 10 (1959) 145.

¹³ B. MEYER und E. SCHUMACHER *Nature (London)* 186 (1960) 801; *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 1333. B. MEYER, Diss. Universität Zürich 1960.

¹⁴ H. BRAUNE, S. PETERS und V. NEVELING, *Z. Naturforsch.* 6a (1951) 32, daselbst ältere Literatur.

¹⁵ P. BRADT, F. L. MOHLER und V. H. DIBELER, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 57 (1956) 223. P. GOLDFINGER und M. JEUNEHOMME in J. D. WALDRON, S. 9, S. 534.

¹⁶ V. HENRI, *C. R. Acad. Sci.* 177 (1923) 1037.

¹⁷ H. STAUDINGER und W. KREIS, *Helv. Chim. Acta* 8 (1925) 71.

¹⁸ F. O. RICE und C. SPARROW, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 848, 6066.

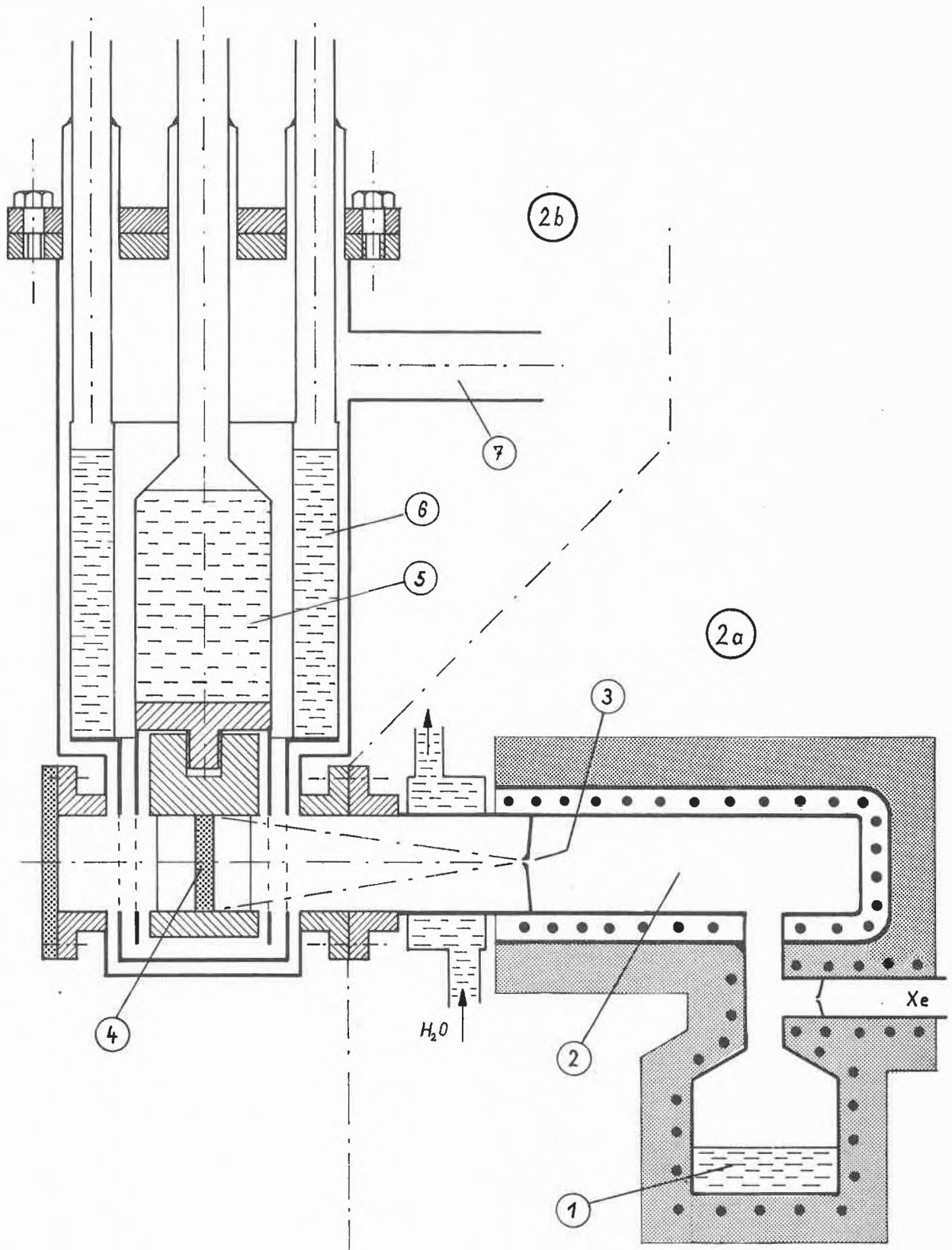


Abb. 2. Apparatur zur Erzeugung und Kondensation von S_2 -Molekularstrahlen und die optische Beobachtung der entstehenden S_2 -Filme bei tiefer Temperatur. - Teil 2a: Molekularstrahllofen mit Schwefelreservoir (1) Heizungslofen (2), und Molekularstrahlndüse (3). - Teil 2b: Vakuumtopf mit Zielscheibe (4), fl. H_2 oder fl. He-Reservoir (5) und fl. N_2 -Reservoir (6) sowie Vakuumleitung (7). Die Kühlgefäße sind nach unten mit entsprechenden Strahlungsschildern verlängert. Senkrecht zur Abbildung befinden sich unten am Topf noch zwei Kochsalzfenster zur Beobachtung der in den Strahlengang drehbaren Zielscheibe am Infrarotspektrograph

hältnis 10^6 beträgt, was thermisches Gleichgewicht im Dampfraum gewährleistet.

Abb. 2, Teil 2b, gibt den Schnitt eines der verwendeten Vakuumtöpfe wieder, wie sie zur qualitativen Beobachtung der Farberscheinungen und zur Aufnahme von Absorptionsspektren dienen. Die Apparatur ist auf einem Wagen montiert; sie ist auf Kugellagerschienen ausfahrbar zur Untersuchung im Infrarotspektrographen.

Die Ergebnisse lassen sich anhand einiger Bilder und Tabellen diskutieren:

Tabelle 3: Eigenschaften von molekular aufgedampften S-Filmen bei -188°C

S-Reservoir $^\circ\text{C}$	Ofen $^\circ\text{C}$	Kühlfläche $^\circ\text{C}$	mg S/cm ² min	Farbe des Kondensats 10 μ dick Aufsichts- Durchsichts- Farbe	
160	200	-188	0,3	gelblich-grün	
160	275	-188	0,3	dunkelgrün	rotbraun
160	300	-188	0,3	blaugrün	rot
160	380	-188	0,3	violett	gelbrot
105	600	-188	0,01	grün	rötlich
145	600	-188	0,2	dunkelgrün	rot
200	600	-188	1,6	violett	gelbrot

Bei konstantem Gasdruck ist die Farberscheinung von der Überhitzungstemperatur des Molekularstrahles abhängig, tiefe Temperaturen ergeben den gewöhnlichen Schwefel, bei höheren Temperaturen entsteht eine zunehmende Farbvertiefung. Hält man die Ofentemperatur konstant und damit die Zusammensetzung des Gleichgewichtschwefeldampfes, so ergibt eine Variation der Reservoirtemperatur eine über den Faktor 160 variierte Depositionsrates, was im Gegensatz zu den Befunden RICES zu Farbänderungen Anlaß gibt. Zu beachten ist noch die Beobachtung, daß die Schwefelkondensate in Aufsicht und Durchsicht ungefähr komplementäre Farberscheinungen zeigen und ein trübes, rauhes Aussehen aufweisen. Mit ähnlichen Beobachtungen, wenn auch nicht unter vergleichbar definierten Bedingungen gewonnen, schließt RICE auf die Anwesenheit von S_2 in den violetten, auf catena- S_8 in den grünen Kondensaten. Dies ist offenbar nicht zugänglich, da die gleiche Gaszusammensetzung bei variiertem Kondensationsgeschwindigkeit, aber gleichbleibender Kondensationstemperatur ganz verschiedene Farberscheinungen erzeugt.

4. Spektroskopie der Tieftemperaturkondensate

Wir wollen uns deshalb die spektroskopischen Resultate ansehen: Im Sichtbaren ist nichts Wesentliches zu erfahren. Eine breite Bande mit Maximum bei $500\text{ m}\mu$ bestätigt nur die qualitativen Farbeindrücke. Interessanter ist das Infrarotspektrum. Wir finden im ganzen Spektralbereich von 1 bis $25\ \mu$ im kalten Kondensat nur eine einzige Absorptionsbande bei etwa $15\ \mu$ (Abb. 3a). Diese verschwindet in dem auf Zimmertemperatur auf-

geheizten Kondensat und tritt bei erneutem Abkühlen nicht mehr in Erscheinung. Dabei gehen auch die abnormen Farbeffekte verloren. Die Bande ist recht scharf. Ihre Schultern sind je nach der Vergleichsstrahlkompensation verschieden stark geneigt, weil bei $15\ \mu$ die Eigenabsorption der Steinsalzfenster schon erheblich ist. Die IR-Bande fehlt bei einer Überhitzungstemperatur von nur 200°C , erscheint jedoch stets oberhalb 300°C (Abb. 3b). Dagegen tritt die Bande nur auf, wenn die Kühlfläche unterhalb -100°C gehalten wird (Abb. 3c). Heizt man ein kaltes Kondensat allmählich auf, so verschwindet die Bande nach und nach. Erwärmt man ein bei flüssiger Luft hergestelltes Kondensat auf die Siedetemperatur von Äthylen von -104°C und hält es dort über mehrere Tage, so verschwindet die Bande mit einer Halbwertszeit von 57 Stunden, währenddem sie bei flüssiger Lufttemperatur über eine Woche unverändert bleibt (Abb. 3d). Schließlich ist noch wesentlich, festzustellen, daß die Bande linear zunimmt mit der aufgedampften Menge (Abb. 3e); im linken Diagramm wird jeweils drei, im rechten bei einer tieferen Ofentemperatur zwei Minuten aufgedampft, dann die Kühleibe durch eine Blende vom Molekularstrahl abgeschirmt, in den IR-Strahlengang gedreht und die Bande aufgezeichnet. Es ist auch ersichtlich, daß bei 800° Ofentemperatur die pro Zeiteinheit entstehende Absorptionszunahme kleiner ist als bei 400° Ofentemperatur, obwohl die Kondensationsrate bei beiden Experimenten die gleiche ist.

Die Befunde ähnlicher Experimente bei Kühlflächen-temperaturen bis 4°K (flüssiges Helium) oder bei anderen Kühlflächenmaterialien wie (außer KBr und NaCl) Eis, Quarz ergeben keine neuen Effekte. Die Interpretation der Farb- und IR-Absorptionserscheinungen bedarf noch eines wesentlichen Experimentes: Während der Ausführung unserer Arbeit wurde aus den Resultaten der National-Bureau-Gruppe bekannt, daß es nicht gelingt, mehr als etwa 1% von unstabilen Teilchen aus einem Gasstrahl unverändert auszufrieren. Wir vermischten daher Schwefeldampf von weniger als $0,01\text{ mm Hg}$ in der Apparatur mit dem etwa 500fachen Druck von Xenon, überhitzten das Gemisch im Ofen auf 600°C und kühlten den Molekularstrahl auf flüssige Wasserstofftemperatur von 22°K . Das dabei entstehende Kondensat war grün und zeigte die bekannte IR-Bande bei $15\ \mu$ (Abb. 3f). Bei der Einbettung in die 500fache Menge einer Xenonmatrix werden die S_2 -Molekeln im Mittel soweit voneinander entfernt eingefroren, daß eine Polymerisation zu Ketten ganz unwahrscheinlich ist. Wir beobachten somit die grüne Eigenfarbe der S_2 -Molekeln und die IR-Bande, die als die Valenzschwingung der S_2 -Molekel interpretiert werden muß. Eine wiederholte Reproduktion dieser und aller anderen Versuche führt zur Bestätigung der erwähnten Phänomene. Die Interpretation wird auf Tabelle 4 ersichtlich.

Induzierte IR-Banden sind auch bei H_2 , O_2 , N_2 im festen und teilweise im flüssigen Zustand seit einigen Jahren bekannt.

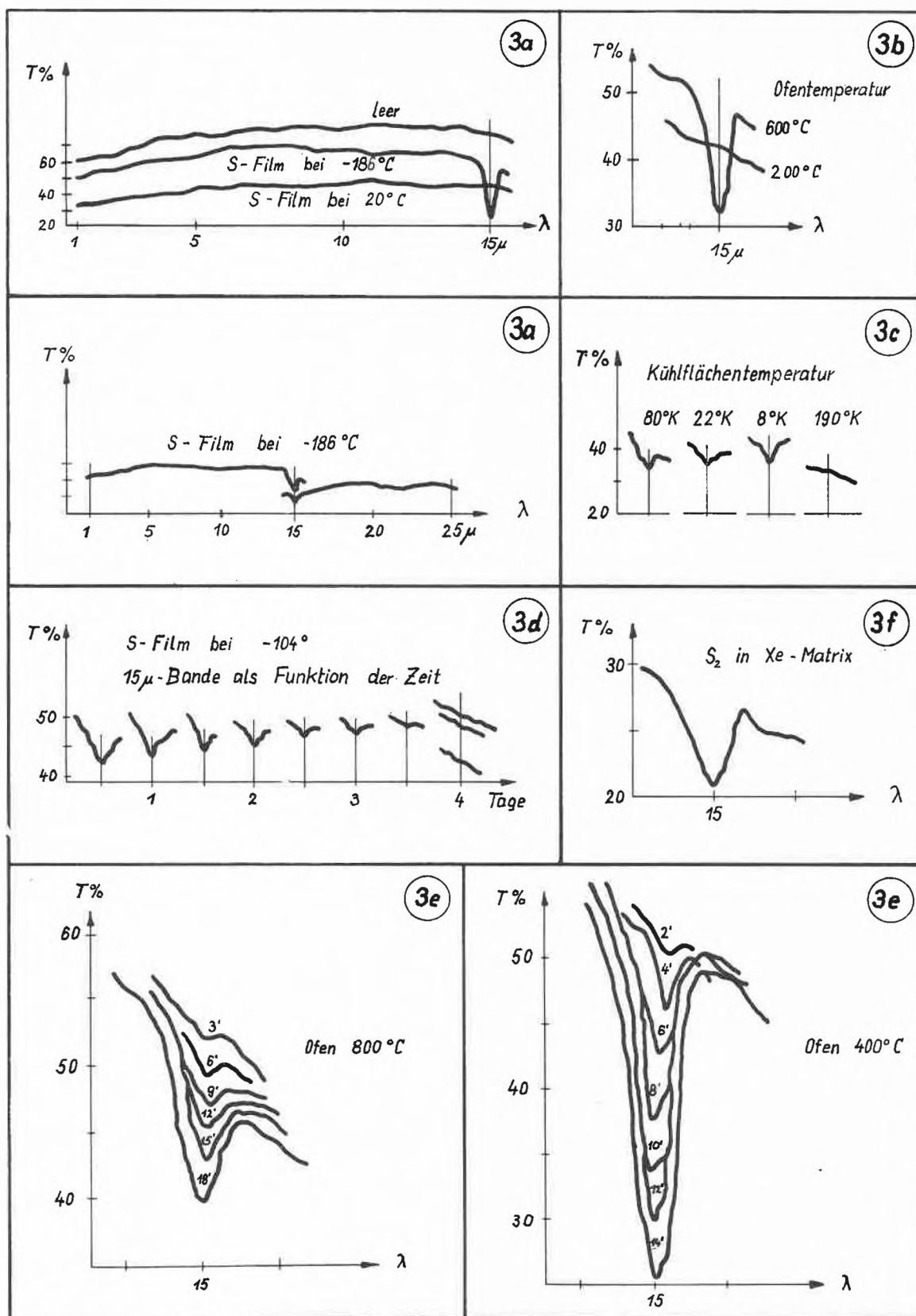


Abb. 3. Infrarotspektren von unter verschiedenen Bedingungen hergestellten und aufgedampften Schwefelfilmen. - 3e bezieht sich auf zyklisches Aufdampfen, bei dem unter stationären Ofen- und Reservoirbedingungen jeweils 2 bzw. 3 Minuten kondensiert und die Infrarotabsorption gemessen wurde. Die Erklärung der übrigen Spektren erfolgt im Text

Tabelle 4: Spektroskopische Daten zu S₂

Verdünntes Gas, Elektronenübergangsspektrum: Grundzustand $^3\Sigma_g^-$ $\omega_0 = 721,6 \text{ cm}^{-1}$ ¹⁹	
S ₂ in Xe- und S _x -Matrix, induzierter	
Schwingungsübergang	$\omega = 668,5 \text{ cm}^{-1}$
Verschiebung	$\Delta\omega = 53 \text{ cm}^{-1}$
Intensität unbekannt	

Schwieriger ist die Interpretation der Farberscheinungen: Wir schließen aus der IR-Absorptionsintensität auf einen S₂-Gehalt der Filme von höchstens 1%. 99 von 100 auftretende S₂-Molekeln müssen vor dem Einfrieren genügend Zeit haben, zweidimensional zu diffundieren und sich dabei zu S_x-Ketten, vielleicht zu Netzen oder großen Ringen zu vereinigen. Dies ist in Übereinstimmung mit ähnlichen kürzlich publizierten Daten an H, O, N, Atomen, NH, CH und anderen Radikalen¹². Etwa 1% der S₂-Molekeln werden an Orten auftreten, wo sich keine freien Enden von S_x-Ketten in genügender Nähe befinden und deshalb als solche eingefroren. Beim Aufwärmen wird die Matrix in der Gegend von -100° bis -80°C genügend beweglich, daß die S₂-Molekeln zu diffundieren vermögen, wodurch sie polymerisieren oder sich an Kettenenden anlagern. Da außer der $15\text{-}\mu$ -Bande keine IR-Absorption zu beobachten ist bis 25μ , können nur kleine Mengen oligo-Polymerer, wie S₃, S₄, S₆ usw., vorliegen, da S₃ drei, S₄ drei, S₆ sechs IR-Banden zeigen müßten, von denen höchstens eine ungefähr mit der S₂-Bande koinzidiert kann (S-S-Valenzschwingung! In aliphatischen Disulfiden liegt sie aber bei 400 bis 500 cm^{-1}). Wenn die Farbe also mit diesen zusammenhängt, müßten sie sehr hohe molare Extinktionen zeigen, worüber nur Vermutungen bestehen. Unsere Beobachtungen drängen den Schluß auf, daß die Farbe selektiver Lichtstreuung zuzuordnen ist und eine granulare Struktur der Kondensate vorliegt. Die Farberscheinungen und die Daten der Tabelle 3 bestätigen diese Interpretation. Die Inhomogenitäten müßten etwa 800 bis 1000 \AA Durchmesser haben. Elektronenmikroskopische Bilder, die wir durch Kohlebedampfung des kalten Kondensates gewonnen haben, scheinen diesen Schluß wahrscheinlich zu machen²⁰.

Die Farbe verschwindet bei etwa -80° in wenigen Minuten, wie auch die IR-Bande. Diese Temperatur beträgt 47% der absoluten Schmelztemperatur von α -Schwefel. Es ist eine bei vielen Systemen bestätigte Tatsache, daß man gestörte Kristallgitter ungefähr bei der halben Schmelztemperatur austempeln kann. In unserem System entsteht dann zunächst eine äußerst elastische Schwefelhaut, die bei Raumtemperatur in mehreren Tagen zum α -Schwefel kristallisiert.

Die ESR-Spektroskopie hat an einer 3 mg betragenden Menge von auf flüssige Lufttemperatur gekühltem S-Kondensat nicht zu einem meßbaren Signal geführt. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den Resultaten an anderen Molekeln in Triplettzuständen. Seit dem Abschluß unserer Arbeit haben F. O. RICE und Mitarbeiter ganz breite ESR-Signale gefunden mit einer etwa 100 mal empfindlicheren Apparatur und wesentlich größerem Probenraum. Die Resultate bestätigen unsere Folgerungen aus den IR-Spektren²¹.

5. Weitere eingefrorene Partikeln

Es mag erstaunen, wieviel Arbeit nötig ist, um einen so einfachen Atomverband wie S₂ im festen Zustand einigermaßen sicherzustellen. Dies trifft jedoch für fast alle Arbeiten auf diesem Gebiet zu, die in den letzten Jahren publiziert worden sind¹². Während der Nachweis von freien Radikalen und anderen reaktionsfähigen Molekeln im Gasraum und unter extremen Anregungsbedingungen (Flash-Photolyse) relativ einfach ist bei geeigneten, oft recht komplizierten instrumentellen Einrichtungen, so sind viele widersprechende Befunde erhoben worden, bis es gelang, den eindeutigen Nachweis von ausgefrorenen H-, N-, O- und Halogen-Atomen zu erbringen. In keinem Fall konnten Konzentrationen höher als etwa 1% der festen Matrix erhalten werden. Unter den Molekeln ist bei den N-H-Radikalen noch eine Reihe von Problemen zu lösen: Das Imin-NH- und Amin-NH₂-Radikal sind aus Mikrowellenentladungen erst vor drei Jahren in einer Argonmatrix entdeckt worden²². Hierbei gelang es auch, beim Aufwärmen der -269°C kalten Schichten, neben Hydrazin N₂H₃, N₃H₃ und N₄H₄, das Triazen und das Tetrazen, nachzuweisen. Dies ist ein interessantes Ergebnis für die allgemeine Chemie, weil es zeigt, daß die Bildungstendenz länger-kettiger Stickstoffwasserstoffe nicht ganz fehlt. Noch verwickelter ist die Situation bei den Sauerstoff-Wasserstoff-Teilchen. OH- und OH₂-Radikale sind noch nicht mit Sicherheit eingefroren erhalten worden²³, wenn auch für OH mehr Evidenz vorliegt als für das im Gas schon seit langem bekannte HO₂-Radikal (M. BODENSTEIN). Hingegen haben sich beim Auftauen von Matrizen mit diesen Teilchen Hinweise auf Polyoxane H₂O₃ und H₂O₄ ergeben, so daß auch hier sich eine Lücke zu schließen beginnt.

6. Produktion und Anwendung unstabiler Atomverbände

Für die Produktion von unstabilen Atomverbänden im Gasraum und zum nachträglichen Einfrieren haben sich Thermolyse und Mikrowellenentladungen vor allem als geeignet erwiesen, währenddem die spektroskopischen

¹⁹ Vgl. G. HERZBERG, *Molekülspektren und Molekülstruktur*, Band I (1950).

²⁰ E. SCHUMACHER und T. STALDER, unpubliziert. Die Kritik «kolloidaler» Farberklärungen an farbigen S-Lösungen von H. LUX und H. ANSLINGER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 94 (1961) 1161, ist natürlich für die festen S-Filme nicht stichhaltig.

²¹ H. E. RADFORD und F. O. RICE, *J. Chem. Physics* 33 (1960) 774.

²² G. W. ROBINSON und M. MCCARTY jr., *J. Chem. Physics* 28 (1958) 349. S. N. FONER, E. L. COCHRAN, V. A. BOWERS und C. K. JEN, *Physic. Rev. Letters* 1 (1958) 91.

²³ C. K. JEN, S. N. FONER, E. L. COCHRAN und V. A. BOWERS, *Physic. Rev.* 112 (1958) 1169.

Methoden der Flash-Photolyse und der Schockwellen bei zu hohen Gasdrücken arbeiten, als daß es möglich wäre, die dabei entstehenden Teilchen ohne Zwischenreaktionen auszufrieren. Dafür lassen sie sich in Fließsystemen für chemische Umwandlungen heranziehen. – Zusammenfassend ist noch einmal zu betonen, daß in der Gasphase erzeugte Radikale höchstens mit Ausbeuten von 1% in festen Matrizen eingeschlossen worden sind. Von dieser Seite her sind mit der bisherigen Technik also keine präparativen Radikalanwendungen, z. B. zum Raketenantrieb oder zur chemischen Synthese, zu erwarten.

Höchst interessant sind deshalb Methoden zur Erzeugung und Stabilisierung von instabilen Teilchen durch Bestrahlung gekühlter Substrate *in situ*: G. N. LEWIS, mit LIPKIN und BIGELEISEN, waren anfangs der vierziger Jahre die ersten Forscher²⁴, die auf diese Weise durch Bestrahlung mit UV in organischen Tieftemperaturgläsern freie Radikalbildung und Stabilisierung nachgewiesen haben. Es besteht dann ein offensichtlicher Weg, die Radikalkonzentrationen zu erhöhen, darin, das feste «Lösungsmittel» bei tiefen Temperaturen wegzusublimieren. Heute ist dieses Gebiet Teil der Strahlenchemie geworden mit Einbezug von α -, β -, γ -, Neutronen- und Protonen-Strahlen als Radikalbildner. In präparativem Maßstab ist die Verwandlung von Kernenergie in chemische Molekelenergie beim chemonuclearen Reaktor von P. HARTECK gelungen²⁵. Dabei wird die Rückstoßenergie der Kernfragmente bei der Uranspaltung direkt zur Dissoziation von N_2 und O_2 und damit zur Synthese von NO verwendet. Dieses Verfahren zur Stickstoff-Fixierung soll bereits konkurrenzfähig neben der Haber-Bosch-Synthese und katalytischen NH_3 -Verbrennung bestehen können und eine bessere Rentabilität der Kernreaktoren ergeben als der Betrieb als Ofen einer thermischen Energieerzeugungsanlage. Man kann sich außerdem überlegen, daß eingefrorene freie Radikale als Katalysatoren industrielle Anwendung finden könnten. Vielleicht sind wir in der Lage, Kettenreaktionen selektiver Art auszulösen, die man mit den üblichen Katalysatoren nicht zustande bringt, z. B. bei Krack-, Isomerisations- und anderen Reaktionen. Leider ist aber für derartige Prognosen noch wenig bekannt über Radikalrekombinationen oder Radikalketten in den festen Matrixmischungen.

Es ist deshalb noch eine große wissenschaftliche Arbeit zu leisten: Der nächste Schritt ist die direkte Beobachtung der an der Wand von Ultrahochvakuumssystemen ausfrierbaren Radikale und ihrer Reaktionsprodukte. Als Untersuchungsmittel eignet sich dazu das Feldemissionsmikroskop²⁶. Damit können Radikalbedek-

kungen einer Metallspitze auf einer Fläche von wenigen 100 \AA^2 beobachtet und Umwandlungen verfolgt werden, wie sie beim Aufwärmen oder bei der Reaktion mit kollidierenden Molekeln auftreten. Außerdem kann durch Feldumkehr eine Desorption der adsorbierten oder chemisorbierten Teilchen als positive Ionen erzwungen werden, die hierauf im Massenspektrometer untersucht werden können²⁷. Unser Instrument²⁸ ist in der Lage, mit dem Elektronenvervielfacher-Auffänger noch einzelne Ionen und ihre Massen zu registrieren, falls etwa alle Minuten eines auf den Auffänger kommt. Gleichzeitig vermag eine Molekularstrahlquelle über die im Gasraum zum Aufdampfen oder zur Reaktion verwendeten Teilchen Aufschluß zu geben. Falls wir etwas größere Mengen von Reaktionsprodukten sammeln können, so werden sie in einem auch für tiefe Temperaturen anwendbaren Gas-Chromatographen charakterisiert.

Von der Untersuchung von kleinen Radikalen oder instabilen Molekeln führt der Weg zum Studium von Ionen, die massenspektroskopisch relativ leicht nachgewiesen werden können. Dabei interessiert z. B. die Chemie der Atmosphäre. Bei großen Mach-Zahlen treten in der Nähe der Oberfläche von Flugkörpern in der höheren Atmosphäre Temperaturen von einigen $10000^\circ K$ auf. Die Luftmolekeln werden unter diesen Bedingungen dissoziiert und ionisiert, so daß man die folgenden Partikeln neben O_2 und N_2 findet: O , N , O^+ , N^+ , NO , NO^+ , O^- , N_2^+ , O_2^+ , e^- . Diese hochenergetischen Teilchen rekombinieren katalytisch an der Oberfläche des Flugkörpers und übertragen auf diese Weise sehr wirksam Wärme auf ihn und korrodieren seine Oberfläche.

Es ist ferner bekannt, daß die Aktivierungsenergie für die Reaktion zwischen freien Radikalen bis zu den tiefsten Temperaturen praktisch Null ist. Bei Ionen oder Radikalionen ist dies ähnlich. Hingegen ist es eher leichter, sie in einer inerten Matrix festzuhalten wegen der stärkeren Wechselwirkungen mit den Matrixpartikeln und damit auch wegen der Existenz einer größeren Potentialschwelle für die Diffusion. Natürlich muß für die Neutralisation der akkumulierenden Raumladung gesorgt werden.

Das Arbeitsgebiet der instabilen Teilchen kombiniert somit die sehr raschen chemischen Vorgänge bei höchsten Temperaturen mit denen im Hochvakuum, und beide werden durch den Übergang zu tiefsten Temperaturen in der Form von ausgefrorenen Systemen der Untersuchung im Zeitlupentempo zugänglich. Die Chemie im Hochvakuum allein ist bereits ein aktives Feld und wird heute vor allem von den Massenspektroskopikern vorangetrieben²⁹. Schon jetzt zeigt sich, daß das

²⁷ M. G. INGRAM und R. GOMER, *Z. Naturforsch.* 10a (1955) 863.

²⁸ E. SCHUMACHER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1248.

²⁹ «Komplexchemie» im Vakuum bei mittleren bis hohen Temperaturen: Studium von Festkörperreaktionen, die über die Gasphase ablaufen, vgl. *Symposium on High Temperature Technology, October 1959*, Stanford Research Institute, S. 338: M. G. INGRAM und J. DROWART, *Mass Spectrometry Applied to High Temperature Chemistry*.

²⁴ G. N. LEWIS und D. LIPKIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 64 (1942) 2801. J. BIGELEISEN, *ibid.* 65 (1943) 2424.

²⁵ P. HARTECK und S. DONDES, *J. Chem. Physics* 23 (1955) 902, 27 (1957) 546; *Z. Elektrochem.* 64 (1960) 983.

²⁶ R. GOMER, *Field Emission and Field Ionization*, Harvard University Press, Cambridge/Massachusetts 1961.

hochverdünnte Gas wohl das einzige ideale Reaktionsmedium ist, in dem man frei von Lösungsmiteleinflüssen chemische Reaktionen an wenigen Partikeln genau studieren kann. Die Übertragung der Resultate auf die praktischen Belange der Lösungchemie kann einen wichtigen Beitrag zu den Problemen der Solvations-einflüsse leisten.

Das schwierige Problem der Korrelation von thermodynamischer Stabilität, Reaktionsbereitschaft und Bauverhältnissen von Atomverbänden bekommt durch derartige Arbeiten neue Anhaltspunkte.

Die hier erwähnten Arbeiten aus unserem Institut wurden von der Kommission für Atomwissenschaft des Schweizerischen Nationalfonds unterstützt.

Stereospezifische Polymerisation

Von HEINRICH HOPFF und HANS-GEORG ELIAS

Laboratorium für Organisch-Chemische Technologie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

1 Historische Entwicklung

Noch bis vor etwa zehn Jahren galt als allgemeine Regel, daß die durch Polymerisation hergestellten makromolekularen Substanzen durchwegs amorph sind oder günstigstenfalls aus nebeneinanderliegenden amorphen und kristallinen Anteilen bestehen. Die geringe Kristallinität der einzelnen Verbindungen wurde auf Unterschiede im chemischen Aufbau der Polymeren zurückgeführt (1,2- neben 1,3-Verknüpfungen, Verzweigungen, Einfluß der Größe der Substituenten).

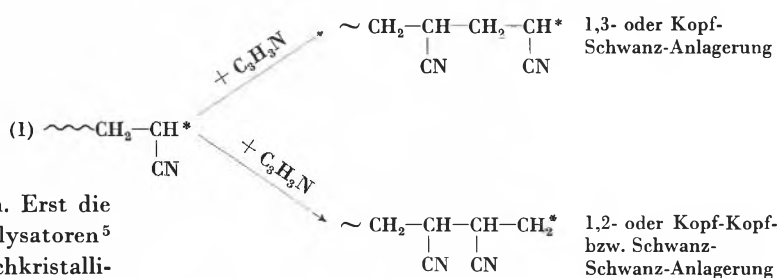
SCHILDKNECHT und Mitarbeiter¹ beobachteten dann 1948 bei Polyvinyläthern eine eindeutige Abhängigkeit der Festkörpereigenschaften von den Polymerisationsbedingungen. Radikalisch hergestellte Produkte waren amorph, kationisch bei tiefen Temperaturen erzeugte waren kristallin. Die Unterschiede wurden auch schon richtig als Unterschiede im sterischen Aufbau der Polymeren gedeutet (vgl.²), also in der gegenseitigen räumlichen Anordnung der Grundmonomereinheiten. Die kristallisierbaren Polyvinyläther sollten demnach eine regelmäßige D,L-Struktur aufweisen.

Auch die Ergebnisse von SCHILDKNECHT wurden aber mehr als Kuriosität denn als Fingerzeig für gelenkte Synthesen angesehen. Erst die Entdeckung von NATTA^{3,4}, daß Ziegler-Katalysatoren⁵ vom Typ Aluminiumalkyl-Titanchlorid hochkristallisierbare Polymere erzeugen können, rief auf diesem Gebiet eine ausgedehnte Aktivität in vielen Industrie- und Hochschullaboratorien hervor. In der Folgezeit

lernte man, daß auch andere Katalysatorsysteme ganz oder teilweise stereoreguläre Polymere aufbauen können. Die Einleitung stereospezifischer Polymerisationen kann nicht nur mit in heterogener Phase wirkenden, sondern auch mit molekular löslichen Katalysatoren^{6,7}, und zwar nicht nur durch «ionische», sondern auch durch radikalische Initiation⁸⁻¹⁰ erfolgen. Da fast alle Monomeren durch eine Vielzahl stereospezifisch wirkender Katalysatoren polymerisiert werden können, muß die eigentliche Frage daher lauten, warum in manchen Fällen keine stereospezifische Polymerisation beobachtet wird.

2 Aufbau stereoeinheitlicher Polymerisate

Zum Aufbau stereoeinheitlicher Polymerisate ist es stets notwendig, daß die Anlagerung eines Monomeren an eine wachsende Kette in 1,3-Stellung erfolgt, z. B. beim Acrylnitril



Im Prinzip sollten sich zwar auch stereoeinheitliche Polymere aufbauen lassen, wenn sich das neue Monomere ausschließlich in 1,2-Stellung anlagert. Nun ist jedoch bei Vinylverbindungen eine 1,2-Anlagerung gegen-

¹ C. E. SCHILDKNECHT, S. T. GROSS, H. R. DAVIDSON, J. M. LAMBERT und A. O. ZOISS, *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 2104.

² K. HAMANN, *Angew. Chem.* 63 (1951) 231.

³ G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA, G. MAZZANTI und G. MORAGLIO, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 1708.

⁴ G. NATTA und P. CORRADINI, *Makromol. Chem.* 16 (1955) 77; G. NATTA, *Makromol. Chem.* 16 (1955) 213.

⁵ K. ZIEGLER, *Kunststoffe* 45 (1955) 506; K. ZIEGLER und H. G. GELLERT, U.S. Pat. 2.699.457.

⁶ D. S. BRESLOW und N. R. NEWBURG, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 5072.

⁷ F. PATAT und H. J. SINN, *Angew. Chem.* 70 (1958) 496.

⁸ T. G. FOX, W. E. GOODE, S. GRATZ, C. M. HUGGETT, J. F. KINCAID, A. SPELL und D. STROUPE, *J. Polymer Sci.* 31 (1958) 173.

⁹ T. G. FOX, B. GARRETT, W. E. GOODE, S. GRATZ, J. F. KINCAID, A. SPELL und D. STROUPE, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 1768.

¹⁰ B. D. COLEMAN, *J. Polymer Sci.* 31 (1958) 155.

über einer 1,3-Anlagerung aus sterischen Gründen und vermutlich auch wegen einer um etwa 1 bis 2 kcal/mol höheren Potentialschwelle benachteiligt. Eine reine oder zumindest überwiegende 1,2-Anlagerung wird daher nie erreicht werden können, wohl aber eine fast völlig einheitliche 1,3-Verknüpfung. Stereoeinheitliche Polymerisate sind daher nur bei Kopf-Schwanz-Anlagerungen zu erwarten.

Das neu anzulagernde Monomere kann zum vorher eingebauten in D,D- bzw. L,L- oder aber auch in D,L-Stellung eintreten, wie Abb. 1 zeigt. Beide Formen werden auch als isotaktisch (D,D oder L,L) und syndiotaktisch (D,L) voneinander unterschieden. Polymere mit unregelmäßigem sterischem Aufbau heißen *ataktisch*, solche, bei denen größere Blöcke aus sterisch gleichen Einheiten vorhanden sind, *Stereoblock-Polymere*¹¹.

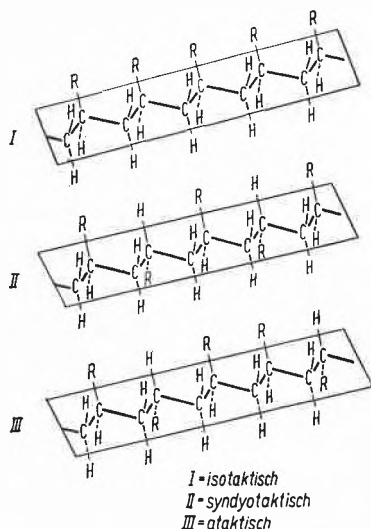


Abb. 1. Planare Darstellung der Ketten polymerer α -Olefine (nach NATTA), I = isotaktisch; II = syndiotaktisch; III = ataktisch

Polymere aus Monomeren des Äthylentyps mit zwei chemisch verschiedenen Substituenten R_1 und R_2 ($CHR_1 = CHR_2$) können in weiteren sterischen Formen

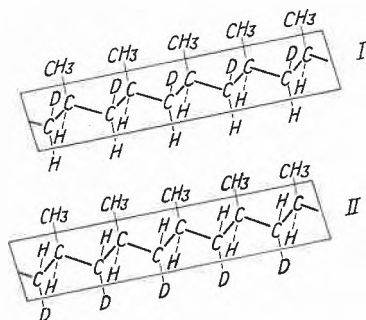
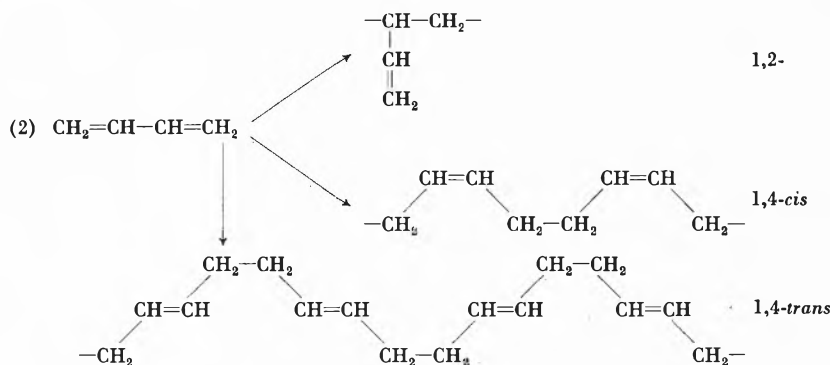


Abb. 2. Planare Darstellung di-isotaktischer Polypropylene (nach NATTA), I = threo-poly-L-deutero-propylen; II = erythro-poly-L-deutero-propylen

auftreten, die *di-isotaktischen* in einer *threo*- und in einer *erythro-Form*, wie z.B. Abb. 2 für Poly-l-deutero-propylen¹² zeigt.

Diene wie Butadien und Isopren können zu 1,2- und 1,4-Polymeren, letztere in *cis*- und *trans*-Formen polymerisiert werden; z.B. Butadien



Die physikalischen Eigenschaften stereoregulärer Polymerer sind häufig von denen nicht-stereoregulärer sehr verschieden, vor allem dann, wenn die Ausgangsmomeren einfach gebaut sind. Stereoreguläre Polymere des Propylens oder des Vinylchlorids nehmen z.B. im kristallinen Zustand eine Helixstruktur an. Abb. 3 zeigt solche Spiralketten für einige isotaktische Polymere. Die Zähligkeit der Helix wird dabei sehr durch die Natur der Substituenten beeinflusst (vgl.¹²).

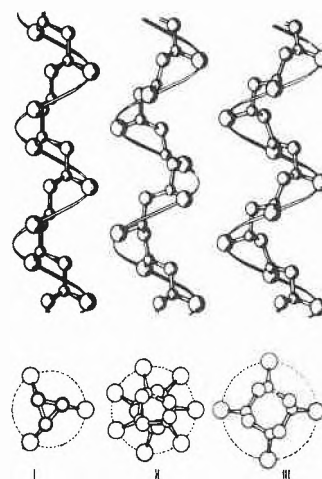


Abb. 3. Beispiele von Spiralketten isotaktischer Polymerer mit verschiedener Symmetrie (nach NATTA); \circ = CH; \circ = CH₂; \bigcirc = R

- I = -CH₃; -C₂H₅; -CH=CH₂; -CH₂-CH₂-CH(CH₃)₂;
-O-CH₃; -O-CH₂-CH(CH₃)₂; -C₆H₅
- II = -CH₂-CH(CH₃)-C₂H₅; -CH₂-CH(CH₃)₂
- III = -CH(CH₃)₂; -C₂H₅

¹¹ G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI und G. MORAGLIO, *Chim. e Ind. (Milano)* 39 (1957) 275.

¹² G. NATTA, *Makromol. Chem.* 35 (1960) 94.

Die Helixbildung ist für die höhere Kristallinität stereoregulärer Polymere verantwortlich. Wegen der größeren Kristallinität weisen stereoreguläre Polymere gegenüber ataktischen höhere Schmelzpunkte und schlechtere Löslichkeiten auf. Lösungen von stereoregulären Polymeren sind bei Temperaturen unterhalb ihres thermodynamischen Schmelzpunktes oft metastabil.

Durch höhere als statistische Ordnungen können bei stereoregulären Polymeren Überstrukturen erzeugt werden. Der erstmalige Schmelzpunkt liegt dann höher als der thermodynamisch zu erwartende. Überstrukturen werden besonders beim Arbeiten mit heterogenen Kontakten erzeugt, was auf den Einfluß der Katalysatoroberfläche hinweist. So liegt z. B. der Grenzwert des thermodynamischen Schmelzpunktes für Polyäthylen unendlich hohen Molekulargewichtes und 100% Kristallinität bei 137°C. Mit löslichen Katalysatoren hergestellte Polyäthylene hoher Kristallinität weisen Schmelzpunkte zwischen 133 und 135°C auf. Gereifte Ziegler-Katalysatoren liefern dagegen Polyäthylene mit erstmaligen Schmelzpunkten bis zu 200°C. In der Schmelze brechen jedoch die Überstrukturen zeitabhängig zusammen. Nach längerem Tempern bzw. häufigem Aufschmelzen weisen solche Polymere daher den thermodynamischen Schmelzpunkt auf.

Stereoreguläre Polymere sind jedoch nicht unbedingt kristallin, da große Substituenten den Aufbau einer Helix und damit die Kristallinität verhindern können^{13,14}, wie z. B. beim Poly-*p*-jodstyrol¹⁵. Die Kristallisation wird auch unterbunden, wenn die Zusammenlagerung der Helices zu einer höheren Ordnung nicht mit einer Dichtezunahme verbunden ist^{13,14}.

3 Chemie und Mechanismus

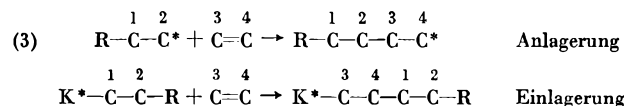
3.1 Historische Entwicklung der Vorstellungen

Die ersten zu stereoregulären Polymeren führenden Katalysatoren waren Suspensionen des «Misch»-Katalysators Aluminiumalkyl-Titanhalogenid. Man glaubte daher zunächst, daß feste Katalysatoroberflächen für eine stereoreguläre Polymerisation unumgänglich seien. Das ankommende Monomermolekül sollte durch das elektrische Feld der Kristalloberfläche polarisiert, ausgerichtet und so in die günstigste Lage zur Addition an das wachsende Polymere gezwungen werden. Nach dieser Vorstellung konnten nur spezielle Katalysatorsysteme eine stereospezifische Polymerisation hervorrufen³.

Mit der Entdeckung neuer Katalysatoren wurde dieses Bild bald erweitert¹⁶. Stereospezifische Polymerisationen sollten demnach immer dann ablaufen können, wenn eine ausgedehnte makroskopische Oberfläche mit rich-

tenden Kräften vorhanden ist (z. B. beim Phillips-Verfahren mit den Trägern Aktivkohle, Silikat oder Aluminiumoxyd) oder die Oberflächen mehr mikroskopischer Natur sind, wie bei den sehr feinen Suspensionen der Ziegler- und Alfin-Katalysatoren, oder wenn die bereits bestehenden Polymermoleküle als Matrize für die anzulagernden Monomeren dienen können oder wenn große «Gegenionen» des Katalysators eine Vorordnung des neu ankommenden Monomeren erzwingen.

Etwas gleichzeitig kam die Vorstellung auf, daß die isotaktische Polymerisation so vor sich ginge, wie «ein Haar aus einer Wurzel wächst» (H. MARK) oder «ein Kunststoffgranulat aus einer Strangpresse herausgedrückt wird» (F. PATAT). Das Monomer sollte demnach nicht *an* einen wachsenden Keim (Radikal, Kation, Anion) angelagert, sondern *zwischen* Initiatorfragment und Polymerkette eingelagert werden. Auf die Möglichkeit, daß sich ungesättigte Systeme zwischen Metall und Kohlenstoff einer metallorganischen Bindung einschließen können, hat wohl zuerst EISTERT hingewiesen¹⁷. Dieser Typ einer Polyreaktion war bereits von den enzymatischen Reaktionen bekannt; seine Verwandtschaft mit der stereospezifischen Polymerisation wurde auch schon relativ früh bemerkt¹⁸ und zu Analogiebetrachtungen herangezogen (vgl.¹⁹). Den Anlagerungstyp kann man als «Keimtyp» vom Einlagerungs- oder «Prägungstyp»¹⁸ unterscheiden:



Die mögliche Verwandtschaft der stereospezifischen Polymerisation mit den enzymatischen Polyreaktionen ließ wiederum vermuten, daß auch lösliche Katalysatoren stereoreguläre Polymere erzeugen könnten⁷, was etwa gleichzeitig bei der Äthylenpolymerisation mit dem löslichen Katalysatorsystem Bis-(cyclopentadienyl)-titandichlorid / Diäthylaluminiumchlorid experimentell bestätigt werden konnte²⁰. Nach den entwickelten Vorstellungen sollte z. B. die Polymerisation von α -Olefinen über einem Komplex zwischen Initiator und Monomer ganz bestimmter Bauart ablaufen⁷ (vgl. weiter unten). Auch andere Autoren^{6,21-23} nahmen ebenfalls an, daß die stereospezifische Polymerisation über Komplexe abläuft, doch war dazu nach NATTA⁸ immer die Gegenwart einer festen Phase erforderlich. Erst später²⁴ korrigierte

¹⁷ B. EISTERT, *Tautomerie und Mesomerie*, Verlag Enke, Stuttgart 1938, S. 108.

¹⁸ F. PATAT, *Mh. Chem.* 88 (1957) 560.

¹⁹ W. M. SALTMAN, *J. Polymer Sci.* 46 (1960) 375.

²⁰ — *Chem. Eng. News* 36 (1958) 56.

²¹ G. NATTA, U. GIANNINI, G. MAZZANTI und P. PINO, *Angew. Chem.* 69 (1957) 686.

²² G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI und U. GIANNINI, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 2975.

²³ G. NATTA, P. CORRADINI und I. W. BESSI, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 755.

²⁴ G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, U. GIANNINI und S. CESSA, *Angew. Chem.* 71 (1959) 205.

¹³ G. NATTA, F. DANUSSO und D. SIANESI, *Makromol. Chem.* 28 (1958) 253.

¹⁴ D. SIANESI, G. NATTA und F. DANUSSO, *Angew. Chem.* 70 (1958) 60.

¹⁵ D. BRAUN, *J. Polymer Sci.* 40 (1959) 578.

¹⁶ F. EIRICH und H. F. MARK, *Kunststoffe - Plastics* 3 (1956) 136.

NATTA seine Meinung anhand von Versuchen mit Vinyläthern und äußerte, daß die Anwesenheit einer festen Oberfläche dann nicht erforderlich sei, wenn am Substrat außer einer Vinyl Doppelbindung noch eine zweite, konjugierte Doppelbindung oder aber ein frei verfügbares Elektronenpaar vorhanden ist.

3.2 Allgemeine Vorstellungen

Exakt stereoeinheitliche Polymerisate entstehen immer dann, wenn durch einen geeigneten chemischen Mechanismus jeder einzelne Wachstumsschritt kontrolliert wird. Im Grenzfall erhält man bei Vinylverbindungen rein isotaktische oder rein syndiotaktische Polymerisate. Schon kleine Änderungen des Polymerisationssystemes (Katalysator, Lösungsmittel, Temperatur, Zusätze) erzeugen aber gelegentlich sehr verschiedene Substanzen.

Wegen der ungeheuren Fülle der sich teilweise widersprechenden Beobachtungen ist es bis jetzt noch nicht gelungen, eine zuverlässige Systematik der zu stereospezifisch aufgebauten Polymeren führenden Reaktionen aufzustellen. Man wird sich aber etwa folgende Vorstellung machen können:

Ein Monomer kann mit einem Katalysator entweder nach einem Einzentren- oder nach einem Mehrzentrenmechanismus reagieren, ganz gleich, welcher Art der eigentliche Chemismus ist. Bei einem Einzentrenmechanismus reagiert das an sich bifunktionelle Monomere monofunktionell. Während der Reaktion treten Elektronenpaare, ungepaarte Elektronen oder Elektronenpaarlücken am Initiator bzw. bei der wachsenden Kette auf. Zu diesem Typ zählen die anionische, die radikalische und die kationische Polymerisation.

Bei einer Mehrzentrenreaktion reagiert ein bifunktionelles Monomeres bifunktionell. Bei Vinylverbindungen werden so während des eigentlichen Wachstumsschrittes beide π -Elektronen der Doppelbindung beansprucht. Während der Polymerisation treten keine freien Ionen oder ungepaarte Elektronen auf. Polymerisationen vom Prägungstyp wären als Spezialfall einer Mehrzentrenreaktion aufzufassen. Ein anderer Spezialfall wäre die über Helices ablaufende stereospezifische Polymerisation²⁵.

Aus sterischen Gründen sollte man annehmen, daß bei einer Polymerisation über einen Einzentrenmechanismus die Ausbildung syndiotaktischer Strukturen bevorzugt ist. Die Substituenten sitzen dann jeweils in D,L-Stellung. Eine syndiotaktische Struktur ist bevorzugt dann zu erwarten, wenn sich große und möglichst verschiedene polare Substituenten an einem Vinylmonomeren befinden.

Ob neben syndiotaktischen Verknüpfungen auch isotaktische auftreten, hängt von der Differenz der Aktivierungsenergien für beide Anlagerungsarten ab. Man kann daher die stereospezifische Polymerisation auch als Spezialfall einer Copolymerisation auffassen²⁶. Sind k_s

und k_i die Geschwindigkeitskonstanten für die syndiotaktische bzw. isotaktische Anlagerung, so folgt¹²

$$(4) \quad k_s/k_i = \exp(\Delta S^\ddagger/R) \cdot \exp(-\Delta H^\ddagger/RT),$$

wobei ΔS^\ddagger und ΔH^\ddagger die Differenzen in den Aktivierungsentropien und -enthalpien für die beiden Arten der Anlagerung sind. Schon sehr geringe Enthalpie-Unterschiede können daher namentlich bei tiefen Temperaturen große Differenzen in den Geschwindigkeiten der beiden Anlagerungsmöglichkeiten hervorrufen. Bei der Polymerisation von Methylmethacrylat wurden die Aktivierungsentropien für beide Verknüpfungsarten als gleich groß gefunden, während die isotaktische Anlagerung eine um $0,775 \pm 0,075$ kcal/mol höhere Aktivierungsenthalpie aufwies²⁷. Bei tiefen Temperaturen ist also bei Einzentrenreaktionen die Polymerisation zu syndiotaktischen Verbindungen bevorzugt. Die Temperaturschwelle, oberhalb deren nur ataktische Polymere gebildet werden, hängt von der Natur des Monomeren ab.

Bei Mehrzentrenmechanismen muß das Monomere während des Wachstumsschrittes an mindestens zwei Stellen gleichzeitig reagieren. Eine solche Reaktion kann aber nur dann eintreten, wenn das Monomere richtig auf den Katalysator «paßt». Da bei Mehrzentrenmechanismen das Monomere immer in einer ganz bestimmten Lage reagieren muß, sollte man bei Polymerisationen nach diesem Mechanismus erwarten, daß nur isotaktische Polymere entstehen. Für den Grad der Stereoregularität ist wieder die Differenz in den Aktivierungsenergien entscheidend. Bei Reaktionen nach einem Mehrzentrenmechanismus sollten ebenfalls bei höheren Temperaturen in zunehmendem Maße ataktische Polymerisate auftreten. Bei festen Katalysatoren wird sich die Struktur des Katalysators mit der Polymerisationstemperatur nur wenig ändern, bei löslichen Katalysatoren aber unter Umständen sehr stark. Ganz allgemein ist daher zu erwarten, daß der Grad der isotaktischen Verknüpfung bei löslichen Katalysatoren stärker von der Temperatur abhängt als bei festen. Bei heterogenen Kontakten ist ferner die sterische Reinheit der Polymeren um so geringer, je niedriger die Konzentration an Monomeren ist¹², was auf einen Wechsel des wachsenden Moleküls vom einen zum anderen aktiven Zentrum durch Assoziations-Dissoziations-Phänomene zurückgeführt wurde²⁸.

Nach diesen Vorstellungen ist also zu einer kontrollierten, isotaktischen Polymerisation erforderlich, daß das neu ankommende Monomere irgendwie so ausgerichtet wird, daß es sich dem Katalysator stets nur von einer bestimmten Seite bzw. in einer bestimmten Lage nähert²⁹ und/oder daß der Katalysator es dann so fixiert.

²⁶ C. SCHUERCH, *J. Polymer Sci.* 40 (1959) 533.

²⁷ F. A. BOVEY, *J. Polymer Sci.* 46 (1960) 59.

²⁸ G. NATTA und I. PASQUON, *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8) 26 (1959) 617.

²⁹ L. C. ARENS, *J. Chem. Soc. (London)* 1955, 2801, 1957, 1189.

²⁵ G. E. HAM, *J. Polymer Sci.* 46 (1960) 475.

U. U. sollte das Gegenion lediglich so groß zu sein brauchen, daß es die Monomeren nur in einer bestimmten Lage fixieren kann³⁰.

Die Vorordnung eines ankommenden Monomeren kann auf verschiedene Weise erreicht werden. Das Monomere kann z. B. in einer Harnstoffeinschlußverbindung vorgeordnet und dann zur Polymerisation gebracht werden^{31,32}. Polare Gruppen als Substituenten werden sich gegenseitig abstoßen und daher das Monomere bei der Anlagerung in eine syndiotaktische Ordnung zwingen³³. Im gleichen Sinne wirken stark voluminöse Substituenten³⁴. Möglicherweise ist die zu syndiotaktischen Polymeren führende radikalische Polymerisation von Vinylchlorid unter Zugabe gleichmolarer Mengen Aldehyde bei 50°C³⁵ durch die richtende Wirkung der solvatisierten und damit sperrigeren Cl-Atome zu erklären.

In thermodynamisch schlechten Lösungsmitteln neigen die Polymeren zur Assoziation. Schlechte Lösungsmittel liefern daher nach Experiment⁸⁻¹⁰ und Theorie^{10, 36, 37} stereoreguläre, gute Lösungsmittel dagegen ataktische Polymere. Styrol kann z. B. mit Triphenylmethylkalium im Fällungsmittel *n*-Hexan zu einem kristallisierbaren Polymeren, im guten Lösungsmittel Benzol dagegen zu einem ataktischen Polymeren umgesetzt werden³⁸. Man nimmt dazu an, daß sich im schlechten Lösungsmittel aus relativ wenigen Monomeren zunächst ein stereoregulär aufgebautes, relativ unlösliches Oligomeres bildet. Das Oligomere fungiert dann gegenüber allen anderen anzulagernden Monomermolekülen als Matrice. Mischt man Methylmethacrylat mit Grignard-Verbindungen in homogener Lösung, so bekommt man syndiotaktische Polymere. Benutzt man aber eine Suspension des Katalysators, so erhält man bei gleicher Temperatur isotaktische Substanzen³⁹. Auch dieser Effekt wird so erklärt, daß die Polymerisation an einem festen Kontakt über Helices abläuft, während diejenige in homogener Lösung über statistische Knäuel vor sich geht.

Neigt dagegen das Monomere zur Assoziation, so wird die Vorordnung schwieriger erfolgen können. So geben die zu isotaktischen Polymeren führenden Polymerisationen von Styrol und Methylmethacrylat jeweils um so mehr kristalline Anteile, je verdünnter die Monomerlösung ist⁴⁰. Vermutlich wird durch die Anwesenheit des

Lösungsmittels die Eigenassoziation des Monomeren gestört. Auch über einen Einfluß des Druckes auf das Verhältnis isotaktische/syndiotaktische Verknüpfungen beim Polymethylmethacrylat wurde berichtet⁴¹.

Die Vorstellung, daß die Art der stereospezifischen Polymerisation primär vom Reaktionsmechanismus (Einzentren- oder Mehrzentrenmechanismus) abhängt und nicht von der chemischen Natur des Katalysators, gestattet also, eine Vielzahl von Beobachtungen zu deuten. Darüber hinaus liefert sie eine zwanglose Erklärung dafür, warum manchmal isotaktische Polymerisate neben ataktischen oder syndiotaktischen vorliegen oder Stereoblock-Polymere erhalten werden. Berechnungen⁴² der nichtbindenden Kräfte mit der Aussage, daß kationische und radikalische Polymerisationen zu syndiotaktischen, anionische zu isotaktischen führen sollen, dürften dagegen wohl kaum mit vielen Beobachtungen in Einklang gebracht werden können.

3.3 Konstitution des Monomeren und stereospezifische Polymerisation

Während sich in großen Zügen die Rolle des Milieus (Lösungsmittel, Temperatur, Zusätze, heterogene oder homogene Phasen) abzuzeichnen beginnt, weiß man trotz eines viel größeren Versuchsmaterials viel weniger über den Chemismus selbst, d. h. über die Abhängigkeit der Bereitschaft zur stereospezifischen Polymerisation von der Konstitution der Monomeren und vom Aufbau der Katalysatoren.

Allgemeine Regeln über das Verhalten beliebiger Monomere gegenüber beliebigen Katalysatoren lassen sich bis jetzt kaum aufstellen. Bei der Polymerisation mit Ziegler-Natta-Katalysatoren kann man jedoch feststellen, daß unpolare Monomere ein stärkeres Komplexbildungsvermögen des Katalysators benötigen als polare. In heterogener Phase werden zu stereoregulären Polymeren mit Ziegler-Natta-Katalysatoren polymerisiert: α -Olefine wie Propylen und Butylen, Styrol und seine Abkömmlinge sowie Diene zu 1,4-Polymerisaten. In homogener Phase bekommt man dagegen stereoreguläre Polymere des Vinylchlorids, der Vinylester, der Vinyläther, der Acrylate und Methacrylate sowie der Diene (zu 1,2-Polymerisaten). Alkylaluminiumhalogenide lösen jedoch nur dann die Polymerisation von Butadien, Dimethylbutadien, Isopren, Styrol oder Vinyläthern aus, wenn protonaktive Stoffe wie Wasser oder HCl in geringer Konzentration vorhanden sind⁴³. Auch die polaren Monomeren ergeben mit Ziegler-Natta-Katalysatoren nur dann stereoreguläre Polymere, wenn gleichzeitig noch an-

³⁰ A. V. TOBOLSKY, *Amer. Scientist* 45 (1957) 34.

³¹ H. CLASEN, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 60 (1956) 982.

³² J. F. BROWN und D. M. WHITE, *Chem. Eng. News* 36 (1958) 47, No. 17. D. M. WHITE, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 5678.

³³ J. W. FORDHAM, *J. Polymer Sci.* 39 (1959) 321. J. W. FORDHAM, G. H. MCCAIN und L. E. ALEXANDER, *J. Polymer Sci.* 39 (1959) 335.

³⁴ G. GREBER und G. EGLE, *Makromol. Chem.* 40 (1960) 1.

³⁵ P. H. BURLEIGH, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 749.

³⁶ M. SZWARC, *Chem. & Ind.* 1958, 1589.

³⁷ G. E. HAM, *J. Polymer Sci.* 40 (1959) 569.

³⁸ J. L. R. WILLIAMS, T. M. LAAKSO und W. J. DULMAGE, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 638.

³⁹ R. G. J. WILLIAMS, B. MILLS, P. A. SMALL, A. TURNER-JONES und D. G. M. WOOD, *Chem. & Ind.* 1958, 1523.

⁴⁰ S. OKAMURA und T. HIGASHIMURA, *J. Polymer Sci.* 46 (1960) 539.

⁴¹ V. P. ZUBOV, V. A. KABONOVA, V. A. KARGIN und A. A. SCEPENIN, *Vysikomol. Soed.* 2 (1960) 1722.

⁴² L. L. FERSTANDIG und F. C. GOODRICH, *J. Polymer Sci.* 43 (1960) 373.

⁴³ H. J. SINN, H. WINTER und W. V. TIRPITZ, Vortrag auf dem Erweiterten Makromolekularen Kolloquium, Freiburg im Breisgau, März 1961; Herrn Dr. SINN sei auch an dieser Stelle für die Überlassung eines Manuskriptes seines Vortrages in der BASF, Ludwigshafen am Rhein (26. Oktober 1960), gedankt.

dere die Komplexbildung fördernde Stoffe (Aether, Ester, Amine, Amide) zugegen sind.

Bei der Polymerisation von Isopren mit Lithiumbutyl entstehen je nach Polarität des Lösungsmittels Polymere verschiedener Stereoregularität⁴⁴. Der stereochemische Aufbau von Lithiumbutyl-katalysierten Polymethylmethacrylaten zeigt dagegen keine Abhängigkeit vom Lösungsmittel (Äther oder Toluol)⁴⁵. Die Feststellung⁴⁶, daß polare Vinylmonomere um so höher stereoreguläre Polymere geben, je niedriger die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist, läßt sich demnach nicht verallgemeinern. Unter Elektronenübertragung wirkende Initiatoren (Natriumnaphthalin, Lithiumstilben, Lithium) sollen bei polaren Vinylmonomeren Produkte niedrigerer Taktizität als Metallalkyle geben⁴⁶.

3.4 Einfluß der Konstitution des Katalysators

Die Konstitution der Polymerisationsprodukte kann außerordentlich stark von der Konstitution der Initiatoren abhängen, wie es z. B. bei der Polymerisation von Butadien mit Alfin-Katalysatoren bekannt ist²⁸. Das System Natriumisopropylat-Allylnatrium ruft beim Butadien einen Umsatz von 12%/Minute hervor; das ent-

stehende Produkt ist zu 95% in Pentan löslich. Das System sek. Natriumamylat/Allylnatrium gibt dagegen nur einen Umsatz von 11%/Stunde, wobei aber 93% des Polymerisates in Pentan unlöslich sind.

Einige Daten über den sterischen Aufbau von Polybutadienen und Polyisoprenen, die mit verschiedenen Initiatoren hergestellt wurden, sind in *Tabelle 1* aufgeführt. Man entnimmt ihr, daß eine außerordentliche Vielfalt von Polymerisaten wechselnden stereospezifischen Aufbaus erhalten werden können. Typische anionische Initiatoren wie Natriumalkyle erzeugen einen hohen Prozentgehalt an 1,2-Polybutadien und 1,2- und 3,4-Polyisopren. Lithiumalkyle und Lithiumdispersionen, die sicher nicht anionisch polymerisieren, geben bei der Polymerisation in Substanz überwiegend 1,4-Polyisopren. Gibt man jedoch Tetrahydrofuran als Lösungsmittel dazu, so erhält man wie bei der typisch anionischen Polymerisation 1,2- und 3,4-Polyisopren. Da Tetrahydrofuran ein die Ionisation begünstigendes Lösungsmittel ist, kann dieser Effekt leicht erklärt werden. Ganz allgemein kann gesagt werden, daß Katalysatoren, die einen hohen Anteil an 1,4-Polymeren liefern, gleichzeitig nur wenig isotaktische Strukturen erzeugen⁴⁷.

Tabelle 1: Polymerisation von Butadien und Isopren mit verschiedenen Katalysatoren

Polymerisationsbedingungen		Temp. °C	Butadien			Isopren				Autor
Initiator	Lösungsmittel		1,4 <i>trans</i>	1,4 <i>cis</i>	1,2	1,4 <i>trans</i>	1,4 <i>cis</i>	1,2	3,4	
BF ₃	Pentan	30	hoch	0	gering	90	0	4	6	48
AlCl ₃	Äthylbromid	-78	21,5	-	7,1	93	0	3	4	48
AlR ₃ + VCl ₃	Heptan	25	96-99	0-1	1-3	99	-	-	-	49
AlR ₃ + VCl ₃	Heptan	60	87	1	12	-	-	-	-	49
AlR ₃ + TiCl ₄	Kohlenwasserstoffe	50	49	49	2	0	96	4	0	50
NaR bzw. Na	?	50	25,6	14,3	60,1	38,4	0	6,6	5,5	52,48 a
Na	-	5	17,3	6,7	76	52	0	5	43	52
Na	-	30	22,1	11,4	66,5	-	-	-	-	52
Li	-	30-60	-	-	-	96	0	0	4	53
LiR	Heptan	42	-	-	-	92	0	0	8	53
LiR	Benzol	0-40	-	-	-	90	-	-	8	44
LiR bzw. Li	Tetrahydrofuran	0-60	-	-	-	0	0	30	70	53
NaR + NaOR + NaCl	-	30	68,3	16,8	15,9	73	1	5	21	54
NaR + LiAlH ₄ + TiCl ₄ (+ R ₂ O)	?	?	4-45	15-35	25-80	-	-	-	-	51
LiAlH ₄ + TiJ ₄	?	?	86,5	9	4,5	85-90	?	?	?	51
Radikalisch (Redox)	Emulsion	-20	76	7,6	16,4	90,2	0,0	5,3	4,5	52
Radikalisch (Redox)	„	5	67,3	14,4	18,3	-	-	-	-	52
Radikalisch (Redox)	„	10	-	-	-	77,3	11,9	5,6	5,2	52
Radikalisch (Persulfat)	„	50	-	-	-	71,9	17,6	5,2	5,3	52

Schon aus Tabelle 1 geht hervor, daß die Mikrostruktur der Polymerisate stark von der Elektronegativität der Metalle abhängt, wenn Alkaliälyle oder Alkali-metalldispersionen als Initiatoren verwendet werden.

Tabelle 2: Mikrostruktur von Polydienen, die mit Alkali-metallen polymerisiert wurden⁵⁵

Initiator	1,4 <i>cis</i>	1,4 <i>trans</i>	1,2	+ 3,4
<i>Polyisopren</i>				
Lithium	94	0	0	6
Natrium	0	43	6	51
Kalium	0	52	8	40
Rubidium	5	47	8	39
Caesium	4	51	8	37
<i>Polybutadien</i>				
Lithium	35	52	13	—
Natrium	10	25	65	—
Kalium	15	40	45	—
Rubidium	7	31	62	—
Caesium	6	35	59	—

Tabelle 2 zeigt diese Abhängigkeit für die Polymerisation von Isopren und Butadien mit Alkalimetallen. Die Sonderstellung des Lithiums tritt bei der Polymerisation von Isopren deutlich hervor. Mit Lithium bekommt man 94% *cis*-1,4-Strukturen, keine *trans*-1,4-Anteile und etwa 6% an 3,4-Strukturen. Alle anderen Alkalimetalle liefern einen etwa konstanten *trans*-1,4-Anteil von rund 50% und fast keine *cis*-1,4-Strukturen. Der Anteil an 3,4-Strukturen nimmt mit steigender Elektronegativität leicht ab, während gleichzeitig ein kleiner Anteil an *cis*-1,4-Strukturen auftritt. Beim Butadien sieht dagegen das Bild anders aus. Zwar liefert auch hier das Lithium den höchsten Anteil an *cis*-1,4-Strukturen, gleichzeitig sind jedoch schon wesentliche Anteile von 1,2-Strukturen vorhanden. Der *trans*-1,4-Anteil beträgt bei der mit Lithium ausgelösten Polymerisation von Butadien über 50%, während er beim Isopren gleich null ist.

⁴⁴ H.J. SINN, C. LUNDBORG und K. KIRCHNER, *Angew. Chem.* 70 (1958) 744.

⁴⁵ A. KAWASAKI, J. FURNKAWA, T. TSURUTA, S. INONE und K. ITO, *Makromol. Chem.* 36 (1960) 260.

⁴⁶ K. BUTLER, P. R. THOMAS und G. J. TYLER, *J. Polymer Sci.* 48 (1960) 357.

⁴⁷ A. A. MORTON und L. D. TAYLOR, *J. Polymer Sci.* 38 (1955) 7.

⁴⁸ W. S. RICHARDSON, *J. Polymer Sci.* 13 (1954) 325.

^{48a} W. S. RICHARDSON und A. SACHER, *J. Polymer Sci.* 10 (1953) 353.

⁴⁹ G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI und D. MACERO, *Chim. e Ind. (Milano)* 40 (1958) 362.

⁵⁰ *Goodrich-Gulf Chemicals, Inc.*, Belg. Pat. 543 292.

⁵¹ *Phillips Petroleum Company, Inc.*, Belg. Pat. 551 851.

⁵² P. SCHNEIDER, I. DANE, R. ECKER, W. HUHNEN, K. OETTNER, S. REISSINGER, G. SINN und F. v. SPULAK, in *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, Band 9 (1957) S. 324.

⁵³ H. HSIEH, D. J. KELLEY und A. V. TOBOLSKY, *J. Polymer Sci.* 26 (1957) 240.

⁵⁴ W. S. RICHARDSON und A. SACHER, *J. Polymer Sci.* 10 (1953) 353.

⁵⁵ C. F. FOSTER und J. L. BINDER, Lithium and Other Alkali Metall Polymerization Catalysts, in «Handling and Uses of Alkali Metals», *Adv. in Chem.* 19 (1957) 26.

Tabelle 3: Mikrostruktur von Polyisopren in Abhängigkeit von der Initiator-Zusammensetzung⁵⁶

TiCl ₄ /AlEt ₃ Mol/Mol	Ausbeute	<i>cis</i> -1,4	<i>trans</i> -1,4	3,4
5	5	42	52,5	3,8
2,5	60	50,5	44,0	4,2
1,25	58	89,6	6,1	4,2
1,0	95	95,2	0,7	4,0
0,83	100	96,1	0,0	3,5
0,71	68	96,3	0,0	3,7
0,62 ₅	41	95,8	0,0	4,2
0,55 ₅	10	95,8	0,0	4,2

Bei zusammengesetzten Initiatoren beobachtet man eine deutliche Variation der Mikrostruktur mit dem Molverhältnis der Anteile des Initiators, wie Tabelle 3 für die Polymerisation von Isopren mit dem Initiator-system Titan-tetrachlorid-Aluminiumälyl zeigt. Die Ausbeute nimmt mit fallendem Molverhältnis TiCl₄/Al (C₂H₅)₃ zunächst zu, läuft durch ein Maximum von 100% bei einem Molverhältnis von etwa 1:1 und nimmt dann wieder stark ab. Der Anteil an *cis*-1,4-Struktur nimmt langsam zu und wird bei einem Molverhältnis 1:1 oder geringer dann konstant. Gleichzeitig sinkt der Anteil an *trans*-1,4-Strukturen von 50% bei einem Molverhältnis 5 bis auf 0% bei einem Molverhältnis 1. Der Anteil an 3,4-Strukturen ist dagegen unabhängig vom Molverhältnis immer konstant und beträgt etwa 4%. Die einfachste Erklärung ist, daß sich aus beiden Komponenten eine Verbindung bildet, die beide Teile im gleichen Verhältnis enthält und die erst den eigentlichen Initiator darstellt.

Die stereoregulierende Wirkung geht nicht mit der Bruttogeschwindigkeit der Polymerisation parallel. Die durch Aluminiumälyl/Titanhalogenid katalysierte Polymerisation von Propylen bei 60°C weist z. B. die höchste Polymerisationsgeschwindigkeit bei einem Verhältnis Al/Ti = 2,0 auf, während die beste stereoregulierende Wirkung bei 1,0 und 3,0 gefunden wurde⁵⁷. Ähnliche Verhältnisse liegen für das gleiche Katalysatorsystem beim Butadien vor⁵⁸.

4 Spezielle Mechanismen

Über den eigentlichen Reaktionsablauf stereospezifischer Polymerisationen ist trotz einiger Experimente und vieler Spekulationen nur wenig bekannt. Die Hauptursache dafür liegt in den großen experimentellen Schwierigkeiten, da Spuren von Verunreinigungen in der Größenordnung von p.p.m., die im Monomeren,

⁵⁶ H. E. ADAMS, R. S. STEARNS, W. A. SMITH und J. L. BINDER, *Abstr. Papers, 132nd Meeting ACS, New York, Sept. 1957*, p. 10 u; *Chem. Eng. News* 35 (1957) 81; *Rubber World* 136 (1957) 706; *Ind. Eng. Chem.* 50 (1958) 1507.

⁵⁷ G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI und P. LONGI, *Gazz. Chim. Ital.* 87 (1957) 549.

⁵⁸ N. G. GAYLORD, T. K. KWEI und H. F. MARK, *J. Polymer Sci.* 42 (1960) 417.

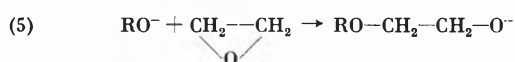
Katalysator, Lösungsmittel oder der Gefäßwand vorhanden sind, schon ganz andere Polymerisate erzeugen können. Wie immer in der makromolekularen Chemie setzen Nebenreaktionen nicht wie in der niedermolekularen organischen Chemie einfach nur die Ausbeute herab, sondern bewirken eine völlig andere Konstitution des Polymeren.

Als Beispiele für die Ergebnisse und Probleme der mechanistischen Untersuchungen seien die Polymerisation von Äthylenoxyd, die Polymerisation von α -Olefinen mit Ziegler-Natta-Katalysatoren und die Polymerisation von Isopren mit Lithium bzw. Lithiumalkylen herausgegriffen.

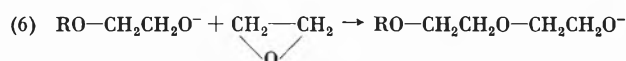
4.1 Polymerisation von Äthylenoxyd

Obwohl die Polymerisation von Äthylenoxyd nicht zu stereoregulären Polymeren führen kann, sei sie doch im Rahmen dieses Artikels besprochen, da ihr Reaktionsablauf als Modell für die Polymerisation anderer Epoxyde dienen kann.

Die Anlagerung von Äthylenoxyd an organische Verbindungen mit aktivem Wasserstoff (Säuren, Phenole, Alkohole) wird durch Basen katalysiert, im einfachsten Falle durch die Alkaliverbindungen dieser Stoffe selbst (Salze, Phenolate, Alkoholate). Als erster und geschwindigkeitsbestimmender Schritt wurde die Anlagerung von Äthylenoxyd an das Anion unter Aufspaltung des Ringes angesehen⁵⁹:



Das so entstehende neue Anion $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$ sollte nun seinerseits ein neues Äthylenoxydmolekül anlagern



oder andererseits mit anderen Hydroxylgruppen das Proton austauschen können



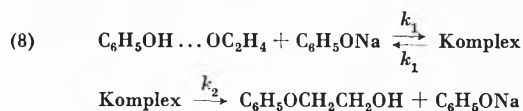
Da aber die Konzentration an Hydroxylgruppen immer sehr viel höher als die der Anionen ist, wird ein Protonenaustausch viel wahrscheinlicher als die Anlagerung eines anderen Äthylenoxydmoleküls sein. Nach diesem Reaktionsschema liegt also eine Basen- oder Anionenkondensation vor, die durch Austauschreaktionen auf jeder Stufe, also durch Gleichgewichte, gekennzeichnet ist. Trotz des Auftretens von Anionen handelt es sich demnach nicht um eine anionische Polymerisation.

Genauere Untersuchungen ergaben, daß dieser Reaktionsverlauf nicht zutreffen kann⁶⁰. Weder Phenol noch

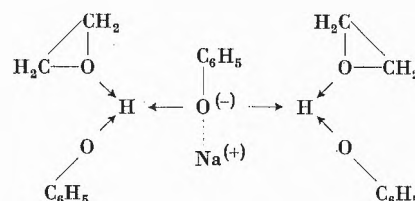
⁵⁹ D. R. BOYD und J. MARLE, *J. Chem. Soc. (London)* 105 (1914) 2117.

⁶⁰ F. PATAT und B. WOJTECH, *Makromol. Chem.* 37 (1960) 1.

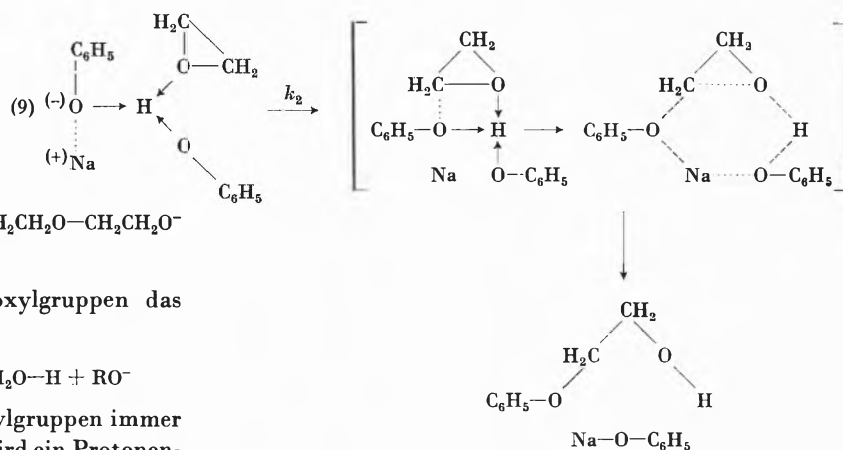
Natriumphenolat reagieren allein mit Äthylenoxyd. Die molare Abnahme von Phenol und Äthylenoxyd mit der Zeit ist fast gleich. Die Abnahme des Phenols ist bis zum Molverhältnis Äthylenoxyd/Phenol 1 : 1 praktisch unabhängig von der Äthylenoxydkonzentration; die hängt aber sowohl von der Natriumphenolatkonzentration als auch von der Konzentration an Phenol selbst ab. Die Reaktion muß demnach über einen Komplex ablaufen, der alle drei Komponenten vereinigt. Äthylenoxyd tritt dabei in Form seines Ätherates in den Komplex ein, wie durch gesonderte Untersuchungen nachgewiesen werden konnte. Der Reaktionsverlauf ist dann



Die Konstitution des stabilen Komplexes konnte durch Löslichkeitsuntersuchungen, Dichtemessungen, Ermittlung der Dielektrizitätskonstanten, Dampfdruckbestimmungen und Infrarotspektren wahrscheinlich gemacht werden. Unter Annahme einer Zweierkoordination wäre er als



zu formulieren. Für den eigentlichen Reaktionsablauf wurde folgendes Detailbild vorgeschlagen:



Der Mechanismus der Polymerisation von Propylenoxyd ist noch ungeklärt. L-Propylenoxyd gibt mit KOH und FeCl_3 kristalline Polymere, D,L-Propylenoxyd nur mit FeCl_3 , nicht aber mit KOH⁶¹. Bei der Polymerisation von Propylenoxyd mit Trimethylaluminium und Spuren Wasser wurde angenommen, daß die Reaktion über einen katalytisch wirkenden Brückenkomplex abläuft⁶².

⁶¹ C. C. PRICE und M. OSGAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 4787, 690.

⁶² R. O. COLCLOUGH, G. GEE und A. H. JACGER, *J. Polymer Sci.* 48 (1961) 273.

4.2 Polymerisation der α -Olefine mit Ziegler-Natta-Katalysatoren

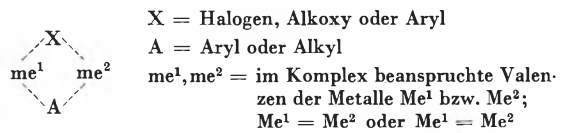
Zum Aufbau eines guten Ziegler-Natta-Katalysators müssen zwei verschiedene Typen von Verbindungen zugegen sein: einmal Verbindungen der Übergangsmetalle der Gruppen VI und VIII, zum anderen Verbindungen wie Metallhydride oder Metallalkyle. Die überwiegende Anzahl der Forscher auf diesem Gebiet nimmt an, daß sich aus diesen beiden Verbindungsklassen Komplexe bilden, wobei jedoch die Ansichten über Zusammensetzung, Aufbau, Wertigkeit des Übergangsmetalle und Wirkungsweise zum Teil stark divergieren. Diese Komplexe sollen wiederum eine stereoregulierte Polymerisation auslösen, wobei der eigentliche Wachstumsschritt nach der einen Auffassung kationisch⁶³, nach einer anderen anionisch⁶⁴ oder nach einer dritten nach einem speziellen Komplexmechanismus⁷ erfolgen soll. Im folgenden sei nur auf das schon klassische System Titanhalogenid-Aluminiumalkyl eingegangen.

Ein Teil der Autoren nimmt an, daß bei diesen heterogen wirkenden Katalysatoren nur das zwei- oder dreiwertige Titan wirksam ist⁶⁵⁻⁶⁷, das aus dem vierwertigen durch Reduktion entsteht. Ein anderer glaubt dagegen, daß auch vierwertiges Titan zusammen mit Aluminiumalkylen wirksam sei^{6,22}. Beim Propylen sollen Katalysator Komplexe mit $TiCl_4$ Polymere mit weniger isotaktischen Anteilen liefern als solche mit $TiCl_3$ ⁶⁸.

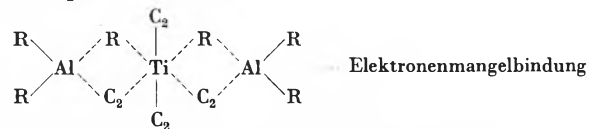
Katalysatoren auf Basis Titanhalogenid-Aluminiumalkyl sind nur wirksam, wenn das Verhältnis $Al/Ti > 1$ ist. Das wurde so gedeutet, daß ein Überschuß von Aluminiumalkyl gemeinsam mit dem Monomeren an den aktiven Zentren adsorbiert wird⁶⁹. Vielleicht liegen jedoch auch Gleichgewichte zwischen Komplexen verschiedener Zusammensetzung vor, von denen nur ein bestimmter aktiv ist.

Als Konstitution der wirksamen Komplexe wurden von PATAT und SINN⁷ solche ganz bestimmter Bauart

vorgeschlagen. Wirksam sollen demnach nur solche sein, die Elektronenmangelbindungen aufweisen, wie z. B.



Ein Komplex von Dicyclopentadienyl-titanchlorid und Aluminiumtrimethyl konnte isoliert werden⁷⁰. Nach kinetischen Messungen⁷¹ der Reaktion zwischen Titan-tetrachlorid und Aluminiumtriäthyl bei molaren Ausgangsverhältnissen $Ti : Al = 2 : 1$ und $3 : 1$ soll ein Komplex



wahrscheinlicher sein als der obengenannte 1 : 1-Komplex.

Die eigentliche Polymerisation (genauer: die Öffnung der me -C-Bindung bei Annäherung eines neuen Monomeren) soll nach vielen Autoren am Titanatom erfolgen. Für die Richtigkeit dieser Vorstellungen sprechen Untersuchungen über die Copolymerisation von Äthylen und Propylen⁷². Copolymerisiert man Äthylen und Propylen

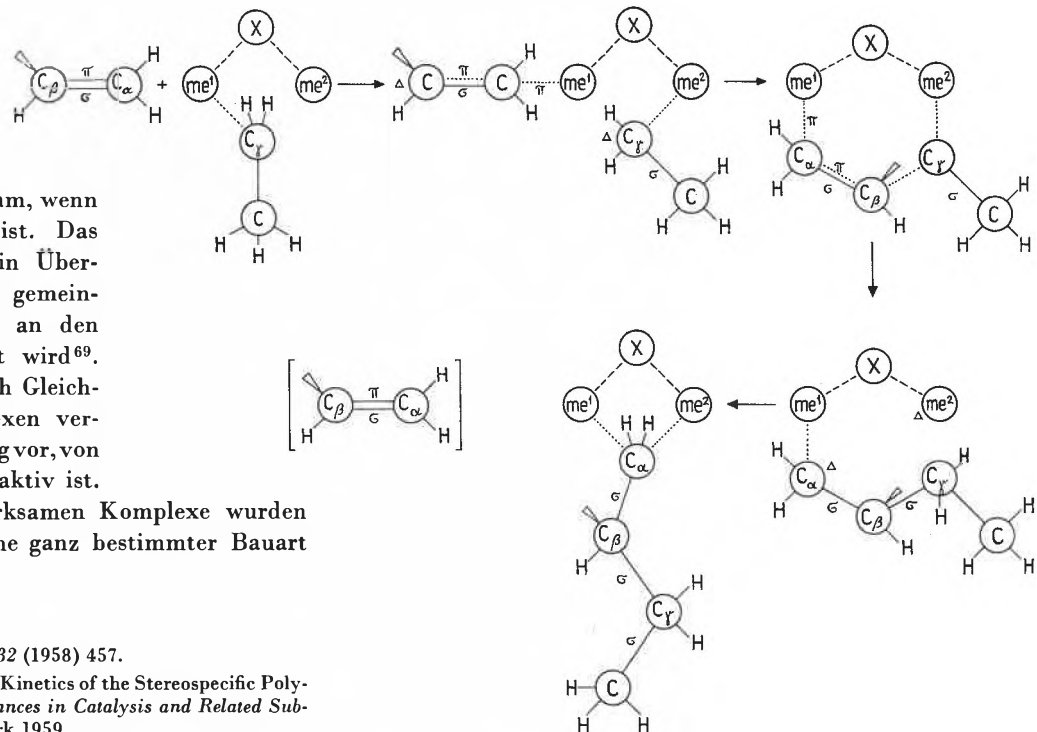


Abb. 4. Mechanismus der Äthylen-Polymerisation mit Ziegler-Natta-Katalysatoren (nach PATAT und SINN)

⁶³ H. UELZMANN, *J. Polymer Sci.* 32 (1958) 457.
⁶⁴ G. NATTA und L. PASQUON, The Kinetics of the Stereospecific Polymerization of α -Olefins, in *Advances in Catalysis and Related Subjects*, Academic Press, New York 1959.
⁶⁵ H. N. FRIEDLANDER und K. OITA, *Ind. Eng. Chem.* 49 (1957) 1885.
⁶⁶ D. B. LUDLUM, A. W. ANDERSON und C. E. ASHBY, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 1380.
⁶⁷ W. L. CARRICK, A. G. CHASAR und J. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 5319.
⁶⁸ A. V. TOPCIEV, B. A. KRÄNZEL und L. G. SIDOROVA, *Kunststoffe* (Moskau) 2 (1961) 3.
⁶⁹ N. G. GAYLORD und H. F. MARK, *Makromol. Chem.* 44/46 (1961) 448.

⁷⁰ G. NATTA und G. MAZZANTI, *Tetrahedron* 8 (1960) 86.
⁷¹ E. J. BADIN, *J. Physic. Chem.* 63 (1959) 1791.
⁷² W. L. CARRICK, F. J. CAROL, G. L. KARAPINKA und J. J. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 1502.

mit einem Katalysator aus Al (iso-bu)₃ und verschiedenen Übergangsmetallen, so steigt der Propylengehalt in Richtung



an. Polymerisiert man dagegen mit einem Katalysator aus VCl₄ und wechselnden Metallalkylen

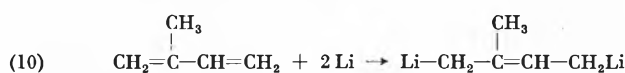


so bleibt der Propylen-Äthylen-Anteil im Copolymerisat unverändert.

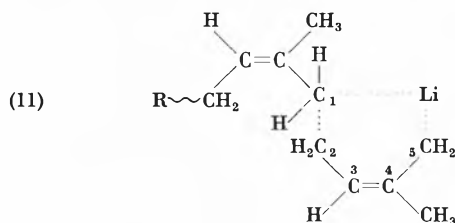
Abb. 4 zeigt einen Reaktionsablauf, der hypothetisch vorgeschlagen worden ist⁷ (für weitere Mechanismen siehe auch^{63, 73}).

4.3 Polymerisation von Isopren mit Lithium oder Lithiumalkyl

Bei der Polymerisation von Isopren mit Lithiummetall lagert sich dieses zunächst an die Doppelbindung an



Das in den entstehenden lithiumorganischen Stoffen vorhandene Lithiumatom kann mit einem neuen Monomeren einen Komplex bilden⁷⁴.



Dadurch wird die Aktivierungsenergie zur Einlagerung des neuen Monomeren herabgesetzt und die *cis*-Form bevorzugt ausgebildet. Nähert sich nämlich das C₂-Atom des neuen Monomeren dem C₁ der nach Gl. (10) gebildeten lithiumorganischen Verbindung, dann wird die C₁-Li-Bindung gedehnt. Das π-Elektronenpaar der zweiten Doppelbindung bewirkt eine Anziehung zum positiv geladenen Li-Atom. Damit wird die Elektronenresonanz zwischen Li und C₅ größer als zwischen Li und C₁. Bei weiterer Annäherung von C₂ an C₁ wird die Li-C₁-Bindung immer schwächer, bis sie gelegentlich einmal geöffnet wird und sich dann eine homöopolare Bindung zwischen C₁ und C₂ und eine neue semipolare Bindung zwischen Li und C₅ ausgebildet hat.

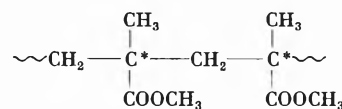
Die Stereospezifität ist weder mit der Kristallstruktur des Lithiums noch mit der heterogenen Reaktionsmischung verbunden⁷⁵.

Bei der Polymerisation des Isoprens mit Lithiumbutyl scheinen sich zunächst ebenfalls lithiumorganische Ver-

bindungen zu bilden, wobei aber in nichtpolaren Lösungsmitteln nur die nichtassoziierten Butyllithium-Moleküle wirksam sein sollen⁷⁵ (vgl. aber⁴⁴). Die Polymerisation geht entgegen älteren Ansichten⁷⁶ in homogener Phase vor sich^{44, 75, 77}. Die kinetischen Befunde sind unklar: Auf der einen Seite werden echte Induktionsperioden von zum Teil beträchtlicher Dauer berichtet⁷⁸, auf der anderen die Abwesenheit von Induktionsperioden^{75, 76}. Einer gefundenen Abhängigkeit der Reaktionsordnung von der Initiatorkonzentration⁷⁸ steht eine am gleichen System erhaltene Unabhängigkeit^{76, 79} gegenüber.

5 Optisch aktive Polymere

Zum Auftreten optischer Aktivität ist bekanntlich erforderlich, daß asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden und sämtliche Symmetrie-Elemente abwesend sind, auch Spiegelbildsymmetrien. Die aus 1,1-substituierten Monomeren aufgebauten Vinylpolymeren, wie z. B. das Polymethylmethacrylat



sind daher trotz asymmetrischer Kohlenstoffatome nicht optisch aktiv. Zwar sind die einzelnen Kettenglieder rechts und links des betrachteten asymmetrischen C-Atomes verschieden lang und erfüllen somit die Forderung nach unterschiedlichen Substituenten; im Mittel über alle Kettenglieder betrachtet, hebt sich jedoch ihr Einfluß auf. Zur optischen Aktivität solcher Vinylpolymeren können daher nur entsprechende Endgruppen beitragen. Ihr Einfluß ist aber bei genügend großer Kettenlänge verschwindend gering.

Optisch aktive Vinylpolymere können natürlich hergestellt werden, wenn man von Monomeren mit optisch aktiven Substituenten ausgeht, z. B. vom (+)sec-butyl-*p*-vinylbenzoat⁸⁰. Diese additive optische Aktivität verschwindet jedoch beim Abspalten der optisch aktiven Substituenten^{80, 81}.

Polymerisiert man optisch aktive α-Olefine, so weisen die entstehenden Polymeren oft eine höhere optische Aktivität auf, als man nach den Werten für das Monomere erwarten würde^{82, 83}. Diese zusätzliche optische Aktivität rührt wahrscheinlich von einer Helix-Bildung der Hauptkette her, der durch den asymmetrischen Substituenten eine bevorzugte «schiefe» Drehrichtung

⁷³ C. M. FONTANA und R. J. OSBORNE, *J. Polymer Sci.* 47 (1960) 522.

⁷⁴ R. S. STEARNS und L. E. FORMAN, *J. Polymer Sci.* 44/46 (1960) 519.

⁷⁵ J. MINOUX, B. FRANÇOIS und CH. SADRON, *Makromol. Chem.* 44/46 (1961) 519.

⁷⁶ K. F. DRISCOLL und A. V. TOBOLSKY, *J. Polymer Sci.* 35 (1959) 229.

⁷⁷ F. PATAT, *Kunststoffe - Plastics* 5 (1958) 5.

⁷⁸ C. LUNDBORG und H. J. SINN, *Makromol. Chem.* 41 (1960) 242.

⁷⁹ A. A. KOROTKOV, N. N. CHESUOKOVA und D. V. TRUCHMANOVA, *Vysokomol. Soed.* 1 (1959) 46.

⁸⁰ C. S. MARVEL und C. G. OVERBERGER, *J. Amer. Chem. Soc.* 68 (1946) 2106.

⁸¹ C. G. OVERBERGER und L. C. PALMER, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 666.

⁸² P. PINO und L. LARDICCI, *Chim. e Ind.* 42 (1960) 711.

⁸³ W. J. BAILEY und E. T. YATES, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 1800.

aufgezwungen wird. Bei einer solchen Schraube unterscheidet sich jedes Kettenglied vom nächsten, erst nach einem Umgang hat man wieder gleiche Symmetrieverhältnisse. In Lösung können sich solche Helices nur dann ausbilden, wenn die intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Gliedern der Polymerkette genügend groß gegenüber den intermolekularen Wechselwirkungen Polymer-Lösungsmittel und Polymer-Polymer sind. Sind die Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel zu stark, so geht die Helix in ein statistisches Knäuel über. Löst man also Polymere, die in festem Zustand als Helix vorliegen, in solchen Lösungsmitteln auf, so beobachtet man einen zeitabhängigen Rückgang der optischen Aktivität. Bei Wahl geeigneter Lösungsmittelgemische kann man einen Teil der Helices in Knäuel umwandeln. Dieser Übergang Helix-Knäuel läßt sich gut durch Bestimmung der optischen Drehung verfolgen, wie Abb. 5 für ein Poly- γ -benzyl-L-glutamat vom Molekulargewicht 350 000 in Gemischen von Chloroform (Helix) und Dichloressigsäure (statistisches Knäuel) zeigt⁸⁴. Interessanterweise unterscheidet sich Polystyrol, das mit den optisch aktiven und stereospezifisch wirkenden Katalysatoren 2-Methylbutylnatrium und Tris-2-methylbutylaluminium/Titantrichlorid polymerisiert wurde, nicht von dem mit den entsprechenden racemischen Katalysatoren hergestellten⁸⁵, obwohl man eine Helix-Bildung erwarten sollte.

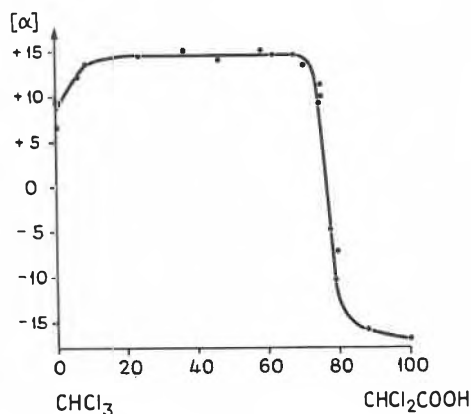
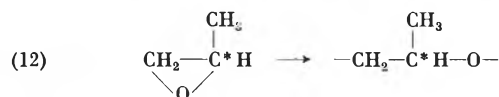


Abb. 5. Änderung der optischen Drehung von Poly- γ -benzyl-L-glutamat als Funktion der Lösungsmittelzusammensetzung (nach YANG und DOTY)

Durch geeignete Auswahl von Monomeren kann man jedoch auch bei Vinylpolymeren Copolymere mit Asymmetriezentren in der Hauptkette erzeugen⁸⁶. Maleinsäureanhydrid und 1- α -Methylbenzylvinyläther werden z. B. homogen radikalisch zu einem linksdrehenden Copolymer polymerisiert⁸⁷. Nach Entfernung der ur-

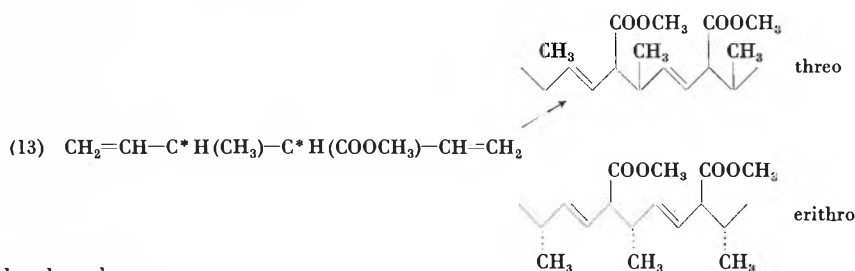
sprünglichen Asymmetriezentren durch Photobromierung und Hydrolyse wurde ein rechtsdrehendes Copolymeres erhalten. Während des Wachstumsschrittes muß daher in der Hauptkette irgendeine Konfiguration im Überschuß gebildet worden sein.

Optisch aktive Unipolymere, deren Aktivität von der Kette selbst herrührt, können durch isotaktische Polymerisation geeigneter optisch aktiver Monomere hergestellt werden, wie z. B. bei der Polymerisation von 1-Propylenoxyd zum Poly-1-propylenoxyd⁶¹:



Wenn aber bei dieser Polyreaktion das sekundäre C-Atom anstelle des primären angegriffen wird, bricht die Bindung zwischen dem Asymmetriezentrum und dem Sauerstoffatom. Das Wachstum erfolgt dann am asymmetrischen Kohlenstoffatom, und es resultiert ein nicht optisch aktives Polymeres.

Bei Vinylpolymeren können Asymmetriezentren in der Hauptkette nicht auf diese Weise erzeugt werden, da sie notwendigerweise stets aus Monomeren mit Doppelbindungen hergestellt werden müssen. Jedoch bekommt man optisch aktive Polymere mit einem Asymmetriezentrum in der Hauptkette, wenn man von Monomeren mit zwei Doppelbindungen und entsprechenden asymmetrischen Kohlenstoffatomen sowie optisch aktiven Katalysatoren ausgeht. Der selbst nicht optisch aktive *trans-trans*-Sorbinsäuremethylester läßt sich so mit geeigneten metallorganischen Verbindungen zu zwei isotaktischen Di-*iso-trans*-sorbinsäuremethylestern polymerisieren⁸⁸:



Die optische Drehung des entstehenden Polymethylsorbates ist um Zehnerpotenzen größer als die von den optisch aktiven, aus dem Katalysator stammenden Endgruppen herrührende. Sie ist ferner zeitkonstant, wird also mindestens nicht zum größeren Teil durch eine Helixbildung hervorgerufen, sondern durch asymmetrische Kohlenstoffatome der Hauptkette. Leider wurde von den Autoren nicht geprüft, ob ein Teil der optischen Aktivität durch etwa entstehende Cyclopolymerisate hervorgerufen wird:

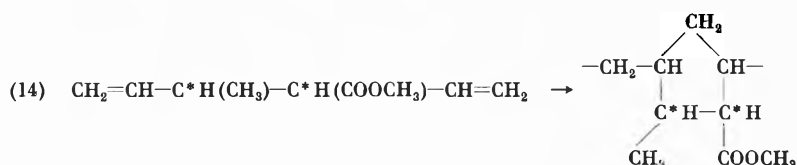
⁸⁴ J. T. YANG und P. DOTY, vgl. P. DOTY, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.* 22 (1957) 5.

⁸⁵ S. MURAHASHI, S. NOZAKURA und S. TAKENCHI, *Bull. Chem. Soc. (Japan)* 33 (1960) 658.

⁸⁶ N. BEREDJICK und C. SCHUERCH, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 1933.

⁸⁷ G. C. SCHMITT und C. SCHUERCH, *J. Polymer Sci.* 45 (1960) 313.

⁸⁸ G. NATTA, M. FARINA, M. DONATI und M. PERALDO, *Chim. e Ind.* 42 (1960) 1363.



Auch aus Monomeren ohne asymmetrische C-Atome können optisch aktive Polymere erhalten werden, wenn das Monomere eine geeignete Struktur besitzt und der Cokatalysator optisch aktiv ist. Benzofuran konnte so mit Aluminiumäthylchlorid als Katalysator und Substanzen wie (-)- β -Phenylalanin oder (-)-Brucin als Cokatalysator bei tiefen Temperaturen zu hoch optisch aktiven Polymeren umgesetzt werden⁸⁹:



Ohne optisch aktive Cokatalysatoren entstehen nur inaktive Polymere.

6 Technische Anwendungen

Schon die ersten Arbeiten über die Olefinpolymerisation von NATTA und Mitarbeitern (vgl. ³ und ⁴) mit den Zieglerischen Katalysatoren (vgl. ⁵) führten bei Propylen zu einem großen technischen Erfolg. Die bisher bekannten Propylenpolymerisate waren niedermolekulare Öle. Mit den Katalysatorkombinationen aus Aluminiumalkylen und Titan-tetrachlorid erhielt NATTA zum erstenmal feste Polypropylene mit isotaktischer Struktur⁹⁰, die sich durch einen hohen Erweichungspunkt (176 °C) und einen hohen Grad von Kristallinität auszeichnen.

Das isotaktische Polypropylen fand schon bald nach seiner Erfindung großes Interesse für die Herstellung von glasklaren Folien, die für ähnliche Verwendungszwecke in Betracht kommen wie die bekannten Folien aus Polyäthylen. Darüber hinaus aber konnte NATTA zeigen, daß sich das isotaktische Polypropylen nach dem Schmelzspinnverfahren in eine hochwertige Spinnfaser überführen läßt, die nach dem Recken ein ausgesprochenes Faserdiagramm aufweist (Abb. 6). Sie besitzt sogar höhere Reißfestigkeiten als die handelsüblichen Polyamide Nylon und Perlon. Infolge der Kohlenwasserstoffnatur sind derartige Fasern natürlich gegen fast alle aggressiven Chemikalien wie Säuren und Laugen vollkommen beständig. Ebenso werden sie von hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmitteln nicht gequollen. Gegenüber dem Polyäthylen ist das isotaktische Polypropylen allerdings

weniger kältefest und wird bereits bei Temperaturen unter 0 °C spröde. Auch ist seine Beständigkeit gegen Luftsauerstoff in Gegenwart von Licht wesentlich geringer.

Nach diesen ersten Erfolgen auf dem Gebiet der isotaktischen Olefinpolymerisation haben NATTA (vgl. ¹²) und seine Schüler das gesamte Gebiet der stereospezifischen Polymerisation von Olefinen systematisch bearbeitet. Aus Polystyrol konnte ein isotaktisches Polymerisat mit einem Erweichungspunkt von etwa 240 °C dargestellt werden.

In Tabelle 4 sind die wichtigsten physikalischen Daten über die bisher dargestellten isotaktischen Olefinpolymeren zusammengestellt.

Die von SCHILDKNECHT^{1,91} erstmals 1947 beschriebenen isotaktischen Vinyläther haben bis jetzt noch keine praktische Anwendung gefunden. Das gleiche gilt für die von PRICE⁶¹ mit KOH als Katalysator bei etwa 56 °C hergestellten Polypropylenoxyde. Ein höhermolekulares, optisch aktives Produkt mit einem Schmelzpunkt von etwa 70 °C wurde mit Eisen-3-chlorid als Katalysator erhalten.

Von den vielen in der Zwischenzeit dargestellten isotaktischen Polymeren haben das Polyvinylchlorid, die Polyacrylate, die Polymethacrylester usw. bis jetzt noch keine praktische Anwendung gefunden. Dagegen haben die Block-Copolymerisate aus isotaktischem Äthylen und Propylen von NATTA zur Entwicklung eines neuen Elastomeren geführt, dem größeres praktisches Inter-

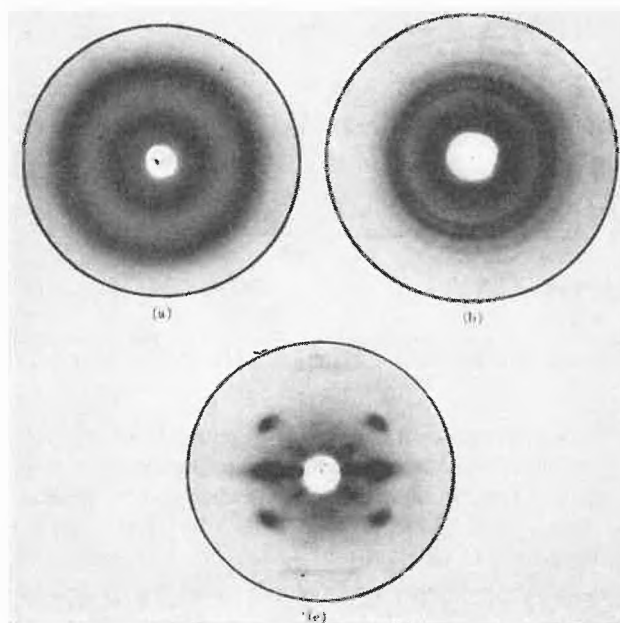


Abb. 6. Röntgendiagramm von Polypropylen: (a) ataktisches Polymeres; (b) unorientiertes isotaktisches Polymeres; (c) gestreckte und orientierte isotaktische Faser (nach N.G. GAYLORD und H.F. MARK)

⁸⁹ G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO und G. BRESSAN, *Makromol. Chem.* 43 (1961) 68.

⁹⁰ G. NATTA, G. MAZZANTI, G. MORAGLIO, P. PINO, I. W. BASSI, P. CORRADINI, G. DALL'ASTA, P. LONGI, F. DANUSSO *et al.*, *Atti Accad. Naz. Lincei, Mem. VIII, 4, Sect. II*, (4) 61 (1955); (4) 73, (1955); *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 1708; *J. Polymer Sci.* 16 (1955) 143, 20 (1956) 251, 25 (1957) 119, 26 (1957) 120; *Chim. e Ind. (Milano)*, 37 (1955) 888, 927; 38 (1956) 124; 39 (1957) 19, 275; *Angew. Chem.* 68 (1956) 393, 69 (1957) 213.

⁹¹ C. E. SCHILDKNECHT *et al.* *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 1998, 2891.

Tabelle 4: Einige physikalische Daten von linearen, isotaktischen und nicht-isotaktischen Polymeren (nach NATTA)

Polymeres	Dichte g/cm ³	Umwandlungs-temperatur °C	Identitätsperiode längs Faserachse c in Å	Zahl der Monomer-Einheiten pro Identitätsperiode
Polypropylen isotaktisch	0,92	160-170 I. Ordnung	6,50	3
Polypropylen ataktisch	0,85	-35 II. Ordnung	-	-
Polybuten-1, isotaktisch I	0,91	126-128 I. Ordnung	6,50	3
Polybuten-1, isotaktisch II	-	-	6,85	4
Polybuten-1, ataktisch	0,87	-42 II. Ordnung	-	-
Polypenten-1	0,87	75-80 I. Ordnung	6,60	-
Poly-3-methylbuten-1	0,90	245 I. Ordnung	6,84	4
Poly-4-methylpenten-1	0,83	205 I. Ordnung	13,85	7
Poly-4-methylhexen-1	0,86	188 I. Ordnung	14,0	7
Poly-5-methylhexen-1	0,85	130 I. Ordnung	6,50	3
Polystyrol, isotaktisch	1,08	230 I. Ordnung	6,65	3
Polystyrol, ataktisch	1,05	85 II. Ordnung	-	-

esse zukommt. Bei der günstigen Rohstoffbasis kann von diesem neuen Kautschuktyp eine bedeutende Entwicklung erwartet werden, wenn damit auch nicht alle Eigenschaften der bekannten synthetischen Kautschuke erreicht werden.

Ein weiterer technischer Erfolg war den isotaktischen Dienpolymerisaten beschieden. Bekanntlich erhält man aus den wichtigsten Dienen, wie Butadien, Isopren und Chloropren, je nach den Polymerisationsbedingungen Produkte verschiedener Struktur mit verschiedenen Eigenschaften. Von Polybutadien sind sechs verschiedene Arten von Polymerisaten bekannt: *cis*-1,4-, *trans*-1,4-, das Copolymere aus beiden, ferner das ataktische, isotaktische und syndiotaktische 1,2-Polymere (vgl. Abb. 7). Nach den üblichen Polymerisationsmethoden in Emulsion oder Substanz mit radikalischen oder ionischen Katalysatoren werden Gemische aller dieser Formen erhalten.

Polybutadien mit 1-2-Verkettung: isotaktisch
 Polybutadien mit 1-2-Verkettung: syndiotaktisch
 Polybutadien mit 1-4-trans-Verkettung
 Polybutadien mit 1-4-cis-Verkettung

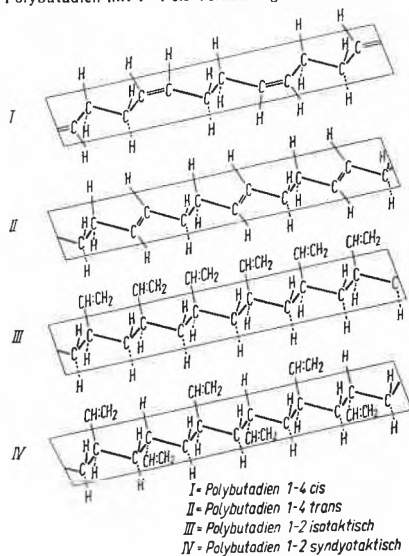


Abb. 7. Planare Darstellung der Ketten verschiedener Polymerer des Butadiens (nach NATTA)

Durch Polymerisation von Isopren mit den Ziegler-Katalysatoren gelang es der Firma Goodrich 1954, das reine *cis*-1,4-Polyisopren darzustellen, das in allen seinen wesentlichen Eigenschaften mit dem Naturkautschuk identisch ist und unter dem Namen «Ameripol SN» in den Handel gebracht worden ist.

Mitte 1955 kündigte Firestone ebenfalls die Synthese von *cis*-1,4-Polyisopren an, das unter dem Namen «Coral Rubber» in den Handel kam. Es wird durch Verwendung von Lithium als Katalysator hergestellt. KOROTKOV und Mitarbeiter (vgl. ⁷⁹) benutzten Lithiumalkyle für den gleichen Zweck.

NATTA und CORRADINI⁸² stellten unter Verwendung von Ziegler-Katalysatoren die isotaktischen und syndiotaktischen 1,2- und 1,4-*trans*-Polybutadiene her. Letzteres existiert wie Balata in zwei kristallinen Modifikationen mit einem Umwandelungspunkt von 60°C. Die Kettenstruktur der beiden kristallinen Formen des 1,2-Polybutadiens ist in Abb. 8 dargestellt.

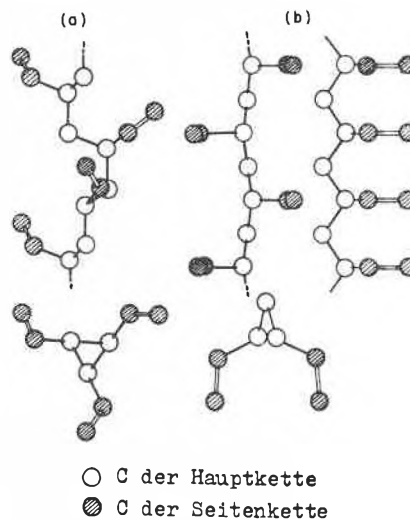


Abb. 8. Kettenstruktur von kristallinem 1,2-Polybutadien: (a) isotaktisch; (b) syndiotaktisch (nach N.G. GAYLORD und H.F. MARK)

⁸² G. NATTA und P. CORRADINI, J. Polymer Sci. 20 (1956) 251.

Aus den ähnlichen Identitätsperioden von Polyvinylfluorid, -chlorid, -cyanid, Polyvinylalkohol und Polychlorotrifluoräthylen kann man schließen, daß alle diese Polymeren längs der Kette aus ataktischen und syndiotaktischen Abschnitten bestehen. Letztere sind für das verhältnismäßig scharfe Röntgendiagramm verantwortlich.

Von Polyisopren existieren neun verschiedene Modifikationen der 1,2-, 1,4- und 3,4-Derivate, die haupt-

sächlich von NATTA (vgl. ¹²) und seiner Schule untersucht worden sind. Durch sorgfältiges Studium der Reaktionsbedingungen, vor allem der Katalysatoren, ist es möglich, die Polymerisation stereospezifisch zu lenken und jede der gewünschten Modifikationen in ziemlicher sterischer Einheitlichkeit herzustellen.

In den hier aufgezeigten Möglichkeiten liegt die große Bedeutung der stereospezifischen Polymerisation für das Gesamtgebiet der makromolekularen Chemie.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Umwandlung von Phenolen in allylierte *para*-Dienone durch direkte Allylierung*

Kürzlich haben wir gezeigt¹, daß sich Phenole in wäßrigem Milieu mit Allylbromid in Gegenwart von Alkali (Methode A) oder von Silbersalzen (Methode B) in *ortho*- und namentlich *para*-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe allylieren lassen, und darauf hingewiesen, daß sich diese Verfahren zur Gewinnung von allylierten *para*-Dienonen aus 4-substituierten Phenolen eignen sollten.

para-Alkylierung von 4-substituierten Phenolen war bisher nur möglich: 1. durch intramolekulare, zu Spirodienonen führende Alkylierung von Phenolationen, die in Stellung 4 eine Seitenkette mit einem geeignet angeordneten elektrophilen Zentrum besitzen² und 2. durch abnormale Reimer-Tiemann-Reaktion³.

Eine 1-molare wäßrige Lösung von *p*-Kresol ergab mit überschüssigem Silbercarbonat und 1 bis 1,2 Äquivalenten Allylbromid unter Rühren bei 10 bis 15° nach Abtrennung phenolischer Produkte etwa 30% Neutralteil. Durch Chromatographie ließen sich daraus neben *p*-Tolylallyläther (8%), 2-Allyl-4-methylphenylallyläther (4%), 5% analysenreines 4-Methyl-4-allylcyclohexadien-(2,5)-on (I) (I) und 6,5% 2,4-Diallyl-4-methylcyclohexadien (2,5)-on (II) (II) abtrennen. Die öligen Dienone wurden durch Hochvakuumdestillation unter 45° gereinigt und gaben korrekte Analysen. Ihre wichtigsten Eigenschaften sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt. Ihre Konstitution ergibt sich aus den physikalischen Daten, NMR-Spektren und der thermischen Umlagerung⁴ zu 2-Allyl-4-methylphenol bzw. 2,6-Diallyl-4-methylphenol.

Auf ähnliche Weise wurde das Benzylidenon III bereitet. Aus *ar*-2-Tetralol entstanden in 2 bis 4% Ausbeute 10-Allyl-2-keto- $\Delta^{1,(9),3,(4)}$ -hexahydro-naphthalin (IV) und ein Gemisch der höher, in 1- oder 3-allylierten Dienone, aus dem sich durch Chromatographie das Dienon V in fast reiner Form⁵ abtrennen ließ. Seine Struktur folgt aus dem NMR-Spektrum (CCl₄), das zwei Vinylsinglette für die Protonen C-1 und C-4 bei 3,98 τ und 3,65 τ zeigt.

Mit Hilfe der Methode A gelingt es, phenolische Steroide durch Allylierung in Stellung 10 zu desaromatisieren⁶. Aus Östron erhält man nach Chromatographie 10 β -Allyl-1,4-östradien-3,17-dion (VI) sowie die Allyldienone VII und VIII in Ausbeuten von 8,5 bzw. 1,5 und 2,5%. Das aus Östradiol gewonnene Dienon IX wurde bisher nur als 2,4-Dinitrophenylhydrazon isoliert.

Die Konstitution der aufgeführten Steroid-Dienone folgt aus Analysen, physikalischen Daten⁷ und thermischen Umlagerungen, wobei aus VI ein Gemisch von 2-Allyl- und 4-Allyl-östron wie aus Östronallyläther, aus VII und VIII 2,4-Diallyl-östron entsteht⁸. Die Stellung (2 oder 4) des zweiten Allylrestes in VII ist unbestimmt. Ebenso ist die Konstitution des *ortho*-Dienons VIII nicht abgeklärt. Die große Ähnlichkeit der spektroskopischen

* Eingegangen am 19. Juli 1961.

¹ R. BARNER und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 1393. Vgl. auch N. KORNBLUM *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 1257.

² S. WINSTEIN und R. BAIRD, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 756. A. S. DREIDING, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 1812. R. BARNER, A. S. DREIDING und H. SCHMID, *Chem. & Ind.* 1958, 1437. S. DORLING und J. HARLEY-MASON, *ibid.* 1959, 1551.

³ cf. H. WYNBERG, *Chem. Rev.* 60 (1960) 169.

⁴ F. KALBERER und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 555. P. FAHRNI und H. SCHMID, *ibid.* 42 (1959) 1102.

⁵ Die isolierte Verbindung enthält noch, wie aus dem NMR-Spektrum hervorgeht, geringe Mengen des isomeren 1-Allyldienons und eines *ortho*-Dienons.

⁶ Die Reaktion stellt sozusagen ein Gegenstück zu der von INHOFFEN aufgefundenen Aromatisierungsreaktion, z. B. $\Delta^{1,4}$ -Androstadien-17- β -ol-3-on $\xrightarrow{\Delta}$ Östradiol (H. H. INHOFFEN, *Angew. Chem.* 53 [1940] 471) dar. Versuche zur Alkylierung von phenolischen Steroiden mit Hilfe der abnormalen Reimer-Tiemann-Reaktion scheinen erfolglos verlaufen zu sein: H. WYNBERG und W. S. JOHNSON, *J. Org. Chem.* 24 (1959) 1424.

⁷ $\Delta^{1,4}$ -Androstadien-3,17-dion zeigt $\lambda_{\max}^{C_6H_5OH}$ 244 m μ ($\epsilon = 15696$) und im IR (CHCl₃) Banden bei 5,79, 6,00, 6,14 μ . Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon von $\Delta^{1,4}$ -Androstadien-3-on-17-ol zeigt $[\alpha]_{D}^{20} = +175^\circ$ (Alkohol) und ein UV-Maximum $\lambda_{\max}^{C_6H_5OH}$ 395 m μ ($\epsilon = 33160$).

⁸ P. L. PATTON, *Chem. & Ind.* 1960, 1567.

Dienon	Smp.	UV-Absorption $\lambda_{\max}^{96\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}} (\epsilon)$	IR-Absorption* Δ λ_{\max}	2,4-Dinitrophenylhydrazon		$[\alpha]_{600}^{96\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}}$
				Smp.	$\lambda_{\max}^{96\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}} (\epsilon)$	
I	-	239 m μ (13840)	5,98 6,11 6,21 μ	104°	388 m μ (33980)	
II	-	241 m μ (11730)	5,98 6,07 6,18 μ	89-90°	391 m μ (32000)	
III	85 bis 86°	235 m μ (13200)	5,99 6,12 6,23 μ	124-125°	390 m μ (33250)	
IV	49,5 bis 50,5°	245 m μ (13720)	6,02 6,13 6,21 μ	115-116,5°	395 m μ (33400)	
V	-	247 m μ (12290)	6,00 6,12 6,22 μ 5,79 6,00 6,15 6,22 μ	106-107°	395 m μ (32130)	
VI		245 m μ (13500)		3-Mono-hydrazon 130-131°	395 m μ (29130)	+ 250°
VII	149 bis 150°	248 m μ (11200)	5,79 6,00 6,15 6,23 μ	Bis-hydrazon 158-159°		
VIII	133 bis 134°	335 m μ (4940)	5,79 6,02 6,15 6,45 μ			
IX				132-133°		+ 240°

* Alle Verbindungen zeigen Vinylabsorption.

Δ I-V in CCl₄, VI-VIII in CHCl₃.

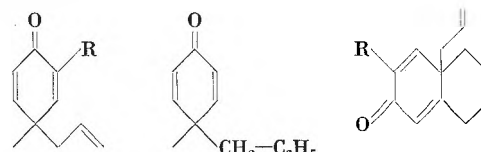
Daten von VIII mit 4,4-Diacetoxy- $\Delta^{1,5(10)}$ -östradien-3,17-dion⁹ macht die 4,4-Stellung der Allylgruppen wahrscheinlich.

Auf Grund der ungefähr gleich großen positiven Drehungen des Mono-2,4-dinitrophenyl-hydrazons von VI, in dem, wie aus spektroskopischen Daten hervorgeht, die 17-Ketogruppe noch vorhanden ist, und der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von IX und $\Delta^{1,4}$ -Androstadien-3-on-17-ol läßt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit auf β -Stellung der 10-ständigen Allylgruppe schließen. Die Ähnlichkeit der Rotationsdispersionskurven von $\Delta^{1,4}$ -Androstadien-3-17-dion und VI und VII spricht für diese Annahme.

Versuche beim Verfahren A, die Lauge durch stark basischen Anionenaustauscher zu ersetzen, waren nicht erfolgreich. Hingegen wurde festgestellt, daß sich mit Hilfe solcher Ionenaustauscher in Hydroxylform einfache Phenole auf sehr milde Weise veräthern lassen. Das in einer Mischung von Pentan/Wasser aufgelöste Phenol wird mit überschüssigem Ionenaustauscher (1,3 bis 3,8 Äquivalente)¹⁰ mit 2 bis 4 Molen Allyl-, Methyl- oder Äthylbromid während 24 Stunden oder mehr bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die entsprechenden O-Äther fallen in guter Ausbeute und hoher Reinheit an. Schon früher haben ROWE, KAUFMANN und PIANTADOSI¹¹ die Verwendung von Anionenaustauschern zur Synthese von Benzyläthern von Phenolen in alkoholischer Lösung beschrieben.

Der Kommission für Atomwissenschaft des Schweizerischen Nationalfonds danken wir für die gewährte Unterstützung und den Herren Dr. W. v. PHILIPSBORN, Zürich, und Dr. F. BURKHARDT in Firma Hoffmann-

La Roche, Basel, für die Aufnahme und Diskussion der Kernresonanzspektren bzw. der Rotationsdispersionen. G.P. dankt dem Royal College of Science and Technology, Glasgow, J. B. der Monsanto Research S. A., Zürich, für ein Stipendium.



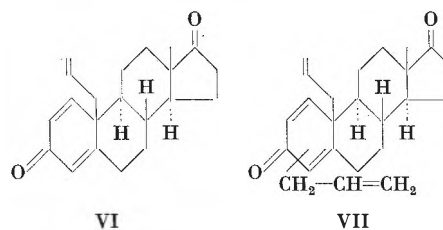
I: R = H

II: R = CH₂-CH=CH₂

III

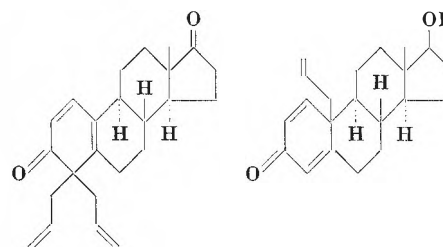
IV: R = H

V: R = CH₂-CH=CH₂



VI

VII



VIII (oder dazu isomere Struktur mit den beiden Allylresten in 2)

IX

R. BARNER, J. BORGULYA, G. PROCTOR¹²
und H. SCHMID

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

⁹ A. M. GOLD und E. SCHWENK, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 5683.
E. HECKER und E. WALK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 93 (1960) 2928.

¹⁰ Vgl. R. KUNIN und R. J. MYERS, *Ion Exchange Resins*, John Wiley, New York 1950, S. 150.

¹¹ E. J. ROWE, K. L. KAUFMANN und C. PIANTADOSI, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 1622.

¹² Chemistry Department, Royal College of Science and Technology, Glasgow.

Chronique Chronik Cronaca

Ruzicka-Preis 1961. Der schweizerische Schulrat hat auf Antrag der Fondskommission den Ruzicka-Preis für Chemie des Jahres 1961 an Dr. DUILIO ARIGONI, Privatdozent für spezielle organische Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule, verliehen, in Anerkennung seiner ausgezeichneten Arbeiten über die Konstitution und Biogenese der organischen Naturstoffe.

Talanta-Medaille. Anlässlich des Kongresses für Analytische Chemie 1961 in Budapest wurde an Prof. Dr.-Ing. F. FEIGL, Rio de Janeiro, Honorarprofessor der Technischen Hochschule Wien, die Talanta-Medaille verliehen.

Universität Zürich. Der Zürcher Regierungsrat hat Dr. ALBRECHT DOLD, zurzeit Assistent Professor an der Columbia University in New York, als ordentlichen Professor für Mathematik an die Universität Zürich gewählt.

40 Jahre Müller & Krempel AG. Im Oktober dieses Jahres begeht die Firma Müller & Krempel AG in Zürich, Fabrik für

chemisch-pharmazeutische Flacons, Hohl- und Geräteglas sowie Laboratoriumsutensilien und -apparate, das Jubiläum ihres 40jährigen Bestehens. Aus kleinsten Anfängen, in gemieteten Räumen und mit einem Personalbestand von 6 Personen einschließlich der beiden Inhaber, entwickelte sich bis zum Jahre 1959 ein blühendes Unternehmen mit über 40 Beschäftigten und eigenem Geschäftsdomizil an der Limmatstraße 107-111 in Zürich 5. Um in der Versorgung mit Flacons und Flaschen aller Art unabhängig zu sein, wurde im Jahre 1948 die Glashütte AG Wauwil erworben. Anfangs 1959 gingen die beiden Firmen mit den großen schweizerischen Glashütten Verrieres de St-Prex S.A. und Bülach AG eine Interessengemeinschaft ein. Heute beliefert die Firma Müller & Krempel AG in der ganzen Schweiz die Forschungs- und Industrielaboratorien, die Apotheken, Drogerien und Spitäler und besitzt in Fachkreisen einen Namen, der weit über die Landesgrenzen reicht.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Photographisches Kolloquium ETH, Zürich, 2. November: PD Dr. E. KLEIN (Agfa Aktiengesellschaft, Leverkusen-Bayerwerk), Latentes photographisches Bild; Prof. Dr. J. EGGERT (Zollikon), Spektrale Sensibilisation. – 16. November: Prof. Dr. W. JAENICKE (Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe) und Prof. Dr. W. F. BERG (Photographisches Institut der ETH, Zürich), Photographische Entwicklung. (Jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25.)

Société chimique de Genève. Professor J. CATHALA (Institut du Génie chimique de Toulouse), Cours de perfectionnement. 3 novembre: Le génie chimique, ses objets et ses méthodes; 6 novembre: Applications à la fluidisation des procédés d'investigation du génie chimique; 7 novembre: Problèmes de distillation industrielle et ébulliométrie de précision. (Ecole de chimie, petit amphithéâtre, 18.10 h.)

Internationale Kautschuktagung. Das Institut Français du Caoutchouc veranstaltet vom 14. bis 18. Mai 1962 in Paris eine internationale Kautschuktagung, für die das International Rubber Research and Development Board das Patronat übernimmt. Als die beiden Hauptziele dieses Treffens werden genannt: 1. Es soll ein Querschnitt der neuen Fortschritte auf Naturkautschukgebiet geboten werden. 2. Im Rahmen von Materialvergleichen sind die Perspektiven für das Naturprodukt auf der einen und für synthetische Kautschuke auf der andern Seite zu beleuchten. Sowohl Mitarbeiter der Naturkautschukinstitute wie Spezialisten der Syntheseproduktion stellen sich als Referenten zur Verfügung. Interessenten erhalten weitere Auskünfte vom Internationalen Kautschukbüro, Sektion Schweiz, Badenerstraße 29, Zürich 4.

6. Welt-Erdölkongress. Vom 19. bis 26. Juni 1963 findet in Frankfurt am Main der sechste Welt-Erdölkongress statt. Es ist das Ziel dieses Kongresses, allen an der technischen und wissenschaftlichen Entwicklung des Erdöls interessierten Persönlichkeiten die Möglichkeit des freien Austausches von Informationen und Kenntnissen zu bieten und ihnen Gelegenheit zu geben, persönliche Kontakte zu Wissenschaftlern und Tech-

nikern der teilnehmenden Nationen der ganzen Welt zu knüpfen. Interessenten, die weiteres Informationsmaterial und zu gegebener Zeit die Anmeldeformulare zu erhalten wünschen, wenden sich an das Generalsekretariat für den 6. Welt-Erdölkongress, Glockengießerwall 2-4, «Wallhof», Hamburg 1.

Internationales Symposium «Reinstoffe in Wissenschaft und Technik». Dieses Symposium findet vom 30. November bis 2. Dezember 1961 in Dresden statt. Veranstalterin ist die Chemische Gesellschaft der DDR, Unter den Linden 68/70, Berlin.

14. Technische Ausstellung der Farbenindustrie. Der britische Verband der Öl- und Farbenchemiker veranstaltet vom 26. Februar bis 1. März 1962 in London die 14. Technische Ausstellung der Farbenindustrie. Anhand reichhaltigen Materials soll sie ein Bild vom neuesten Stand der Zulieferungsindustrie für Hersteller von Anstrichfarben, Lacken, Druckerfarben und Linoleum vermitteln. Interessenten wenden sich an Chemists Association, Wax Chandler's Hall, Gresham Street, London E. C. 2.

2. Internationales Fluor-Symposium. Vom 17. bis 20. Juli 1962 wird in Estes Park (Colorado, USA), ein Symposium über die Fluorchemie von der Abteilung Fluorchemie, einer Untergruppe der Abteilung für industrielle und technische Chemie der American Chemical Society, veranstaltet. Zu den Tagungsthemen gehören Fluorierungsverfahren und fluorhaltige organische und anorganische Verbindungen. Für Auskunft wende man sich an Dr. K. N. GRAY, Denver Research Institute, Denver 10 (Colorado, USA).

2. Internationales Symposium über die Chemie der Naturstoffe. Dieses Symposium wird vom 27. August bis 2. September 1962 in Prag von der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften und der Tschechoslowakischen Chemischen Gesellschaft unter der Schirmherrschaft der IUPAC veranstaltet. Behandelt wird die organische Chemie der Isoprenoide (Terpene und Steroide) und der Alkaloide. Zwei Einführungsvorträge werden von Sir ROBERT ROBINSON und L. RUZICKA gehalten. Insgesamt werden etwa 150 Vorträge gehalten. Nähere Auskunft erteilt The Chairman Organising Committee, II. International Symposium on the Chemistry of Natural Products, P. O. B. 159, Prague 6 (Dejvice Czechoslovakia).

3. *Internationale Konferenz über verstärkte Kunststoffe*. Diese Tagung gelangt vom 20. bis 28. November 1962 in London zur Durchführung. Für Auskunft wende man sich an die Veranstalterin, The British Plastics Federation, 47-48 Picadilly, London W 1.

Neue internationale Zeitschrift. Pergamon Press kündigt die Herausgabe einer vierteljährlich erscheinenden Zeitschrift mit dem Titel *Photochemistry and Photobiology* mit Beginn im Januar 1962 an. Als Redaktor zeichnet A. D. McLAREN, Department of Soils and Plant Nutrition, University of California. Der Abonnementspreis beträgt jährlich für Privatpersonen \$ 10.00, für Bibliotheken, Institute usw. \$ 20.00.

Technisch-wissenschaftliche Mitteilungen. Die Emschergenossenschaft und der Lippe-Verband stellen durch diese Mitteilungen ihre Erfahrungen und Erkenntnis auf dem Gebiete der Wasserwirtschaft, die sie durch Forschung und Fortentwicklung gewonnen haben, der Fachwelt zur Verfügung. Die Hefte erscheinen in zwangloser Reihenfolge im Vulkan-Verlag, Essen. Vorerst sind ein bis zwei Ausgaben pro Jahr vorgesehen. Der Abonnementspreis beträgt bei Abnahme von mindestens vier aufeinanderfolgenden Heften DM 12.- pro Heft. Der Preis der Einzelhefte beträgt DM 16.-.

Broschüren über Thiopropionsäure und Thiomilchsäure. Evans Chematics, Inc., 250 East 43rd Street, New York 17 (N. Y., USA), stellt allen Interessenten auf Anforderung je eine vierseitige technische Broschüre über Thiopropionsäure oder Thiomilchsäure zur Verfügung.

Fabrikationsabkommen zwischen einer britischen und einer schweizerischen Firma. Die Steel & Co. Ltd. in Sunderland

(Nordostengland) hat mit der Luwa AG in Zürich ein Fabrikationsabkommen getroffen, wonach sie die Verkaufs- und Fabrikationsrechte für den von der Luwa AG entwickelten Zerstäubungstrockner, einer Großanlage zur Herstellung verschiedenartiger Trockensubstanzen, übernimmt. Mit der Übergabe der Verkaufs- und Fabrikationsrechte gingen auch sämtliche Patente und das Entwicklungsprogramm der Luwa AG an die Steel & Co. Ltd. über.

Eine neue Fabrik für Isocyanate in Frankreich. Die Etablissements Kuhlmann, Paris, und Du Pont de Nemours, Wilmington (USA), werden ein neues französisches Unternehmen gründen, welches Isocyanate, einen Grundstoff für die Herstellung von Urethan-Schaumstoff, herstellen und verkaufen wird. Die neue Firma soll die Bezeichnung «Dekachemie» führen und in der Nähe von Lille bei bereits bestehenden Werkanlagen der Firma Kuhlmann errichtet werden. Mit dem Bau soll Anfang des nächsten Jahres begonnen und die Produktion 1963 aufgenommen werden.

Atlas Chemical Industries. Die Firma Atlas Powder Company in Wilmington (Delaware) hat ihren Namen in Atlas Chemical Industries, Inc., abgeändert.

Neues Elementarteilchen des Atomkerns. Wissenschaftler der Universität von Kalifornien gaben die Entdeckung eines neuen Elementarteilchens bekannt, das wichtige Einblicke in die Struktur und das Verhalten des Atomkerns gestattet. Das Materiepartikel mit der Bezeichnung Omega-Meson hat keine elektrische Ladung und ist kleiner als die Protonen und Neutronen, jedoch 1540 mal massiver als das Elektron. Nach einer äußerst kurzen Lebensdauer zerfällt es in drei kleinere Partikel.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Communications de l'Association Suisse des Chimistes
Comunicazioni dell'Associazione Svizzera dei Chimici

Neue Mitglieder

Blaser Kurt, stud. chem., Falkenstrasse 4B, Thun 4
Born Roland, stud. chem., Sulgenrain 6, Bern
Daepf Anton, stud. chem., Bernstrasse 110, Ober-Wichtrach BE
Ellenberger Peter, stud. chem., Kalchmatt, Zollbrück i. E.
Flachsmann René, stud. chem., Butzenstrasse 54, Zürich 2/38
Fuhrer Walter, stud. chem., Bäraugrund 20, Bärau i. E.
Hunkeler Walter, stud. chem., Altshofen LU
Keller Annelies, stud. chem., Grünegg, Konolfingen

Kühne Hubert, Dr., Oberburgstrasse 41, Burgdorf
Meier Christian, stud. chem., Eichhornstrasse 39, Basel 24
Meili Christoph, stud. chem., Falkenweg 3, Burgdorf
Ruch Walter, stud. chem., Uferweg 54, Bern
Scherz Rudolf, stud. chem., Niederscherli BE
Spycher Eduard, stud. chem., Staufferstrasse 16, Bern 16

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 9 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Economie Wirtschaft Economia

Bundesrepublik Deutschland

Mit dem bereits im Mai dieses Jahres verkündeten Außenwirtschaftsgesetz traten am 1. September 1961 zwei wichtige Durchführungsverordnungen (Außenwirtschafts- und Zuständigkeitsverordnung) in Kraft. Die Erlasse treten an die Stelle der bisherigen Devisenbewirtschaftungsgesetze.

Indien

In Goregaon bei Bombay wird ein von der «CIBA of India Private Ltd.» geplantes Forschungszentrum errichtet. Es handelt sich um ein Institut für Grundlagenforschung. Die Gebäude werden zu Beginn des Jahres 1963 erstellt sein.

Ungarn

Die «Theiß-Chemiewerke» werden durch Errichtung einer neuen Abteilung zur Herstellung von Superphosphat weiter ausgebaut. Die neue Anlage soll Anfang 1962 die Produktion aufnehmen. Die Jahreskapazität wird mit voraussichtlich 200 000 t angegeben.

Australien

Die «Merok Sharp and Dohme International» wird für eine Million Dollar ein neues pharmazeutisches Werk errichten, das der Fabrik in South Granville (Sydney) angeschlossen werden soll. Der neue Betrieb wird weitere Präparate herstellen, die bereits 1962 auf den australischen Markt kommen werden.

Schweizerische chemische Industrie Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Juli 1961, verglichen mit Juli des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen :

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Juli 1961	Total Jan.-Juli 1961	Juli 1960	Total Jan.-Juli 1960	Juli 1961	Total Jan.-Juli 1961	Juli 1960	Total Jan.-Juli 1960
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	2732	17 750	2 665	19 324	9 895	69 416	8 627	62 573
Organische chemische Erzeugnisse	29	36 241	264 197	33 929	234 029	28 267	210 777	31 637	193 740
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	34 280	217 016	30 679	196 908	5 394	33 014	3 495	27 274
Düngemittel	31	161	1 097	353	1 489	4 990	23 121	4 794	21 621
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinten	32	38 783	266 016	37 168	243 742	6 910	47 280	6 419	39 340
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	5 086	33 494	4 392	30 058	3 138	18 870	2 352	13 139
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	3 479	23 570	2 903	22 614	2 455	15 008	1 891	10 847
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	666	4 622	504	4 138	882	6 970	918	5 137
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 a	304	2 248	87	501	229	1 400	281	900
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37 b	12	127	10	82	140	1 569	195	1 181
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	7 204	62 399	6 618	69 686	5 277	33 252	4 777	26 320
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktismassen und Kautschukwaren	39	9 299	65 432	9 529	63 721	18 415	129 563	16 418	105 511
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel ...	div. c	3 108	19 664	1 909	15 857	10 346	68 751	10 904	60 808
Total		141 355	977 632	130 746	902 149	96 338	658 991	92 708	568 391

Die gesamtschweizerische Ausfuhr/Einfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen für den Monat Juli 1961, kumulativ für Januar bis Juli 1961, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild :

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	Juli 1961	Total Jan.-Juli 1961	Juli 1960	Total Jan.-Juli 1960	Juli 1961	Total Jan.-Juli 1961	Juli 1960	Total Jan.-Juli 1960
Maschinen und Apparate	179 726	1 173 196	159 455	1 009 047	116 260	730 006	75 775	505 386
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	47 852	289 916	31 831	242 974	41 420	258 829	30 640	187 539
Optische, medizinische Instrumente und Apparate	30 778	195 612	27 520	172 609	15 508	102 386	11 917	74 131
Diverse Fahrzeuge	6 131	37 675	8 887	39 827	78 906	681 029	62 377	538 691
Diverse Metalle	39 943	263 712	37 348	241 758	149 451	979 611	112 580	702 349
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	20 294	135 581	14 884	107 545	26 687	175 247	20 251	134 054
Uhren	125 029	704 949	129 515	675 459	3 815	22 781	2 628	15 958
Chemische Erzeugnisse	141 355	977 632	130 746	902 149	96 338	658 991	92 708	568 391
Textilien	81 797	584 992	77 484	569 315	76 347	618 890	73 657	529 229
Erzeugnisse übriger Industrien	84 436	568 338	77 258	526 448	360 172	2 392 677	331 891	2 140 531
Total	757 341	4 931 603	694 928	4 487 131	964 904	6 620 447	814 424	5 396 259

a Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10. - b Nur Position 3708.01. - c Die Rubrik «Diverse Kapitel» bezieht sich auf Waren der folgenden Kapitel und Positionen: 5 0508.10, 0514. - 7 0706. - 11 1108, 1109. - 12 1201.30, 1207, 1208. - 13 1301, 1302, 1303. - 15 1502.01, 1503.01, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. - 19 1901, 1902. - 21 2107.10. - 22 2208.20. - 23 2305.01. - 25 2501.40, 2502, 2503, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2519, 2529, 2530, 2531. - 27 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40, 2711, 2712, 2713, 2714.10. - 40 4006.10/20/30. - 48 4812.01. - 59 5910.01.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen
Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Handliche Sammlung mathematisch-statistischer Tafeln. Von A. LINDER. 40 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1961. Broschiert Fr. 4.50. – Nach kurzem Durchblättern des 40seitigen Büchleins erscheint es dem Leser nicht mehr zufällig, daß bereits die Wahl des Titels in abgewogener Weise geschehen ist. Der Umfang der hier vorliegenden Tabellen liegt zwischen den meist allzu kurzen Auszügen und Anhängen statistischer Lehrbücher und den wirklich ausführlichen und dementsprechend teuren Tabellenwerken. Er entspricht demnach gerade den täglichen Bedürfnissen des statistisch auswertenden Naturwissenschaftlers, Mediziners oder Ingenieurs. Während im ersten Teil die mit Hilfe von Abbildungen klar definierten üblichen Verteilungsfunktionen niedergelegt sind, enthält ein zweiter Teil Transformationstabellen (Winkel-, Probit-, Logit- und komplementäre Loglogtransformationen). Erwähnenswert ist ferner, daß zudem nicht nur Tafeln zufällig angeordneter Zahlen enthalten sind, sondern auch, was der Nichtstatistiker oft vermißt, wertvolle Hinweise zur richtigen Benützung derselben. – Bei der vorliegenden, tadellos ausgestatteten Schrift handelt es sich um eine nützliche Arbeitshilfe, die übrigens auch einen willkommenen Zusatz zu den zwei bekannten Werken des Verfassers darstellt.

B. Messikommer

Organische Chemie in Frage und Antwort. Von W. RADMACHER. 214 Seiten. Verlag Girardet, Essen 1961. Auslieferung für die Schweiz: Verlag Hans Huber, Bern. Plastikband Fr. 15.–. – Dieses Buch stellt eine Ergänzung zum *Repetitorium der Chemie* desselben Autors dar, das ebenfalls nur aus Fragen und den zugehörigen Antworten besteht. Die 405 Fragen beziehen sich teils auf ganz elementare Tatsachen, teils aber auch auf speziellere Struktur-, Analysen- und Syntheseprobleme, so daß vom Chemielaboranten bis hinauf zum akademischen Examenkandidaten jeder seine Knacknüsse finden wird. Das handliche Bändchen wird deshalb manchem bei der Vorbereitung nützlich sein.

H. Nitschmann

Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions, Part I. Von S. L. FRIESS, E. S. LEWIS und A. WEISSBERGER. *Techniques of Organic Chemistry*, Vol. VIII. Herausgegeben von A. WEISSBERGER. 2. Auflage. XII + 702 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1961. Gebunden \$ 23.50. – Die zweite Auflage von Band VIII dieser bekannten Handbuchserie erscheint in zwei Teilen, von denen der erste Teilband nun vorliegt. Er enthält die Methode der klassischen Kinetik (inklusive Isotopeneffekte), die zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen gebraucht werden. Neben den drei Herausgebern zeichnen für diesen Band zwölf weitere Autoren: Nach einer allgemeinen Einführung (E. S. LEWIS) behandelt R. LIVINGSTON die Theorie der Kinetik, die allgemeinen experimentellen Grundlagen, die Bestimmung und Auswertung von Geschwindigkeitskonstanten. Besonders gut und neuartig ist J. F. BUNNETTS Kapitel über die Interpretation von kinetischen Daten. Im Gegensatz zu manchen Teilen von Handbüchern mit einer Vielzahl von Verfassern, die – bedingt durch die Kürze, der sich die einzelnen Autoren befleißigen müssen – die elementaren Grundlagen vernachlässigen, diskutiert BUNNETT in nachahmungswerter Art und Weise die an sich einfachen Gesichtspunkte, die man bei kinetischen Arbeiten berücksichtigen muß, die aber erfahrungsgemäß häufig vergessen werden. Weitere Kapitel methodischer Art betreffen die Zeitmessung und die Verwendung von Schreibern (E. F. MACNICHOL) und Rechenmaschinen (J. HIGGINS). Das Kapitel über die kinetischen Isotopeneffekte (W. H. SAUNDERS) leitet über zu vier längeren Darstellungen der Gas- und Lösungsreaktionen (A. MACCOLL bzw. B. K. MORSE), der Katalysen in homogener Phase (S. A. BERNARD) sowie der heterogenen Reaktionen, wobei besonders die Diskussion der heterogenen Katalyse, welche in andern Büchern häufig zu kurz kommt, bemerkenswert ist (J. C. JUNGERS und J. C. BALACEANU). In den meisten Kapiteln wurde die Literatur bis etwa 1959 berücksichtigt. Als Handbuch wird dieses Werk dem Fachmann viel Anregung geben können, es ergänzt und erweitert in vorteilhafter Weise Darstellungen lehrbuchartiger Natur, wie z. B. diejenigen von FROST und PEARSON.

H. Zollinger

Mikromethoden für das Klinisch-Chemische und Biochemische Laboratorium. Von H. MATTENHEIMER. VIII + 146 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1961. Gebunden DM 16.–. – In den letzten Jahren wird von Klinikern und Biochemikern immer mehr von Mikro- und Ultramikromethoden gesprochen. Während in englischer Sprache bereits meh-

re Bücher über dieses Gebiet erschienen sind, stellt die Monographie von MATTENHEIMER unseres Wissens den ersten Versuch im deutschen Sprachgebiet dar. Folgende Kapitel werden behandelt: I. Geräte zur Mikroanalyse, II. Allgemeine Arbeitsvorschriften, III. Chemische Bestimmungsmethoden, IV. Enzymatische Bestimmungsmethoden, V. Bestimmung von Enzymaktivitäten, VI. Enzymbestimmungen in Gewebeproben, VII. Ultramikroverfahren zur Enzymbestimmung. Das Büchlein will sowohl dem klinischen Routine-Laboratorium wie auch dem Forschungslabor gerecht werden und überschreitet damit in der Zielsetzung bei weitem die auf 146 kleinen Seiten realisierbaren Möglichkeiten. Im Prinzip lehnt sich der Autor an die von HOLTER und LINDERSTRÖM-LANG entwickelten Geräte an; im letzten Kapitel übernimmt er die von LOWRY beschriebenen fluorimetrischen Techniken. Bei den für das klinische Laboratorium empfohlenen Methoden vermißt man ein einheitliches Prinzip. Wir sehen das Wesentliche der Ultramikromethoden im Routinelaboratorium nicht darin, Makromethoden durch die Verwendung von Mikrogeräten einfach auf einen anderen Maßstab zu übertragen. Dies mag mit hervorragend ausgebildetem Personal in einigen Laboratorien gelingen; das Ziel der Ultramikrotechnik soll vielmehr darin liegen, neue Methoden so zu entwickeln, daß mit Ultramikro-Analysenmengen auch mit den üblichen Makro-Geräten gearbeitet werden kann. Der Hauptwert des Büchleins liegt darin, daß zum erstenmal der Versuch unternommen wurde, die beiden neuen und schwierigen Gebiete, die Ultramikro-Analyse im klinischen Laboratorium und die Enzymbestimmung in Serum und Gewebe, zusammenfassend darzustellen. Für manchen biochemisch interessierten Arzt und Biologen wird das Bändchen eine große Hilfe sein. Die Aufmachung ist graphisch hervorragend. Die Darstellung ist übersichtlich und erlaubt eine rasche Orientierung über jede Methode.

R. Richterich

Standard Methods of Clinical Chemistry, Vol. 3. Herausgegeben von D. SELIGSON. X + 230 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 6.50. – Es handelt sich um den dritten Band einer bewährten, durch die «American Association of Clinical Chemists» herausgegebenen Reihe. Die Methoden, für Blut und/oder Urin, werden von einem Fachmann unterbreitet und von zwei anderen geprüft. Diese «Checker» kommentieren das Verfahren, und erst dann wird die Methode in die «Standard Methods» aufgenommen. Dies gibt im Gegensatz zu den meisten anderen Laborbüchern Gewähr für die Reproduzierbarkeit einer Methode. Nicht alle angegebenen Bestimmungen sind als Routinemethoden gedacht, sondern sollen vielmehr zur Testung derselben herangezogen werden. Die Tücken jeder Methode werden in einer anschließenden Diskussion genau erörtert und zum Teil durch Bemerkungen der «Checkers» geklärt. Folgende Methoden sind beschrieben: für das klinische Routinelaboratorium: Creatin und Creatinin, Fibrinogen, Magensaftazidität, Chlor (Coulometrie); für das Speziallaboratorium: Ascorbinsäure, Catecholamine im Urin (Aortastrip Bioassay und chemisch), pathologische Hämoglobine, Hydrocortison im Plasma; als enzymatische Bestimmungen: Cholinesterase in Erythrocyten und Plasma, Aldolase (colorimetrisch), Glutamat-Oxalacetat Transaminase (optischer Test). In diesem Band wurden noch einige toxiologische Bestimmungen einbezogen: Alkohol, Arsen, Barbiturate, Quecksilber (im Urin) Salicylate, Sulfonamide.

J. P. Colombo/R. Richterich

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Metall und Wasser. Eine kleine Korrosionskunde. Von H. E. HÖMIG. Herausgegeben von der Vereinigung der Großkesselbesitzer e. V. 112 Seiten. Vulkan-Verlag Dr. Classen, Essen 1961. Broschiert DM 9.80.

Chemistry of Natural Products. International Symposium, Australia 1960. 635 Seiten. Butterworths, London 1961. Gebunden 70 s.

Valency and Molecular Structure. Von E. CATRMELL und G. W. A. FOWLES. 2. Auflage. XII + 294 Seiten. Butterworths, London 1961. Gebunden 32 s 6 d.

Grundriß der technischen organischen Chemie. Von A. RIECHE. 2. Auflage. XVIII + 549 Seiten. Verlag Hirzel, Leipzig 1961. Gebunden DM 24.60.

- Combustion, Flames and Explosions of Gases.* Von B. LEWIS und G. VON ELBE. 2. Auflage. XX + 731 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 22.00.
- Quantitative Organic Microanalysis.* Von A. STEYERMARK. 2., erweiterte Auflage. XVIII + 665 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 16.50.
- Handbuch der Technischen Elektrochemie.* Herausgegeben von G. EGGER. 2. Auflage, Band 1, Teil I: Die technische Elektrolyse wässriger Lösungen. VIII + 706 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1961. Gebunden DM 78.-.
- Progress in Reaction Kinetics*, Vol. 1. Von G. PORTER. VIII + 276 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden 75 s.
- Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region.* Textteil. Bände I und II. Von L. LANG. 2. englische Ausgabe. 56, 414 und 408 Seiten. Verlag der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest 1961. Textteil und Band I zusammen \$ 18.00, Band II \$ 16.00.
- Photochemistry of Air Pollution.* Von P. A. LEIGHTON. Physical Chemistry, A Series of Monographs, Band IX, herausgegeben von E. HUTCHINSON und P. VAN RISSELBERGHE. X + 300 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden 88 s.
- Protein Structure.* Von H. A. SCHERAGA. Molecular Biology, An International Series of Monographs and Textbooks, Band 4, herausgegeben von N. O. KAPLAN und H. A. SCHERAGA. XII + 303 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 8.00.
- Analytik organischer Verbindungen.* Von S. VEIBEL. XX + 320 Seiten. Akademie-Verlag, Berlin 1960. Gebunden DM 24.-.
- Verfahrenstechnik im In- und Ausland.* Entwicklung, Wesen und Bedeutung; Forschung und Lehre; Fachausschüsse und Organisationen; Fachveranstaltungen; Schrifttum. 259 Seiten. Herausgegeben von der Verfahrenstechnischen Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure, Frankfurt am Main 1961. Broschiert.
- Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Kautschuk und Cellulose.* Von H. STAUDINGER. Neudruck. XVI + 540 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960. Gebunden DM 59.-.
- Polymeric Materials.* Von C. C. WINDING und G. D. HIATT. X + 406 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1961. Gebunden 93 s.
- Isopropyl Alcohol.* Von L. F. HATCH. X + 184 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1961. Gebunden 54 s 6 d.
- Physical Chemistry of Process Metallurgy.* Discussions of the Faraday Society, No. 4 (1948). 344 Seiten. Neudruck. Butterworths, London 1961. Gebunden 60 s.
- Qualitative Schnellanalyse der Kationen und Anionen nach G. Charlot.* Von A. PFLUMACHER. 3., neubearbeitete und erweiterte Auflage. XVI + 112 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1961. Broschiert DM 10.80.
- Separation of Heavy Metals.* Von A. K. DE. 308 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden 60 s.
- Constantes sélectionnées relatives aux Semi-Conducteurs.* Tables de constantes et données numériques, N° 12. Herausgegeben von P. AIGRAIN und M. BALKANSKI. 65 Seiten Pergamon Press, Oxford/Paris/London/New York/Los Angeles/Frankfurt am Main. Gebunden 27 NF.
- Chimie et Éléments de Chimie Nucléaire.* Von D. MONNIER und J. HOCHSTÄTTER. VI + 311 Seiten. Librairie de l'Université Georg & Cie., Genf 1961. Gebunden.
- Interfacial Phenomena.* Von J. T. DAVIES and E. K. RIDEAL. XIV + 474 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 14.00.
- Les Phytohormones de Croissance.* Méthodes, Chimie, Biochimie, Physiologie, Applications pratiques. Von P. E. PILET. 774 Seiten. Masson & Cie., Paris 1961. Gebunden 110 NF.
- Mises au point de chimie analytique pure et appliquée et d'analyse bromatologique.* Publié sous la direction de J. A. GAUTIER. Neuvième série. 210 Seiten. Masson & Cie., Paris 1961. Broschiert 40 NF.
- International Congress 1960 on the Technology of Plastics Processing, Amsterdam 17th to 19th October 1960.* 434 Seiten. Verlag N. V. t' Raedthuys, Amsterdam. Gebunden hfl. 25.-.
- Nuclear Science Series.* National Academy of Sciences, National Research Council, Washington 1961.
- Nr. 36: *A Cross-Referenced Index of Radiochemical Teaching Experiments Applicable to Chemistry.* Von G. R. CHOPPIN. 50 Seiten. Geheftet.
- Nr. 3038: *The Radiochemistry of Tellurium.* Von G. W. LEDDICOTTE. 42 Seiten. Geheftet \$ 0.50.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Cibantingelb F2G*, ein Leukoesterfarbstoff, ergibt in der Färbung und im Druck auf natürlichen und regenerierten Cellulosefasern lebhaftere, grünstichige Gelbtöne von ausgezeichneter Leuchtbarkeit und sehr guter Wasch-, Chlor-, Sodakoch-, Peroxyd-, Säure- und Reibechtheit. Er ist praktisch nicht faserschädigend. Der Farbstoff gehört zur Affinitätsgruppe III. Die Färbungen und Drucke erfahren beim Seifen nur einen geringen Nuancenumschlag. Cibantingelb F2G färbt Mischungen aus Baumwolle und Viscosekunstseide fasergleich und reserviert Effekte aus Acetatkunstseide. Der Farbstoff ist für Gummierungszwecke geeignet. Im Druck läßt er sich für den Direktdruck sowie für Buntreserven unter Anilinschwarz und Naphtholblau mit Blausalz CIBA V einsetzen. Cibantingelb F2G wird für Kleider-, Wäsche- und Dekorationsstoffe empfohlen. Der Farbstoff ist für die internationale Echtheitsmarke «Felisol» angemeldet.

® *Cibacronbraun 4GR*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein Reaktivfarbstoff für Cellulosefasern, der sehr gut lichtechte und sehr gut wasser-, wasch- und schweißechte Färbungen und Drucke ergibt. Gegenüber der in der Nuance und in den Echtheiten sehr nahestehenden Marke Cibacronbraun 3GR, weist der Farbstoff einige bemerkenswerte Vorteile auf: bessere Löslichkeit, im Ausziehverfahren bessere Beständigkeit gegen höhere Temperaturen, Unempfindlichkeit gegen Dampfschwankungen beim Fixieren. Cibacronbraun 4GR eignet sich für Gummierungszwecke, PVC-Beschichtungen und Kunstharzausrüstungen. Helle bis mittlere Färbungen sind weiß ätzbar. Der Farbstoff dient zur Herstellung von gelbstichigen Brauntönen und bietet besonderes Interesse für Kombinationen zur Herstellung von Dunkelbraun-, Olive- und Khakinuancen.

® Registrierte Marke.

® *Drimarenorange Z-2GL**. Die SANDOZ AG, Basel, bereichert mit Drimarenorange Z-2GL* ihr Reaktivfarbensortiment um einen wertvollen Vertreter. Der neue Farbstoff druckt bzw. färbt eine gelbstichige, lichtechte Nuance, deren Reinheit vor allem in hellen Tönen auf nicht mercerisierter Baumwolle und auf Zellwolle zutage tritt. – Die drucktechnischen Eigenschaften von Drimarenorange Z-2GL* sind einwandfrei. Die Druckpasten sind beständig; der nicht fixierte Farbstoffanteil läßt sich aus den Drucken leicht auswaschen. – Auch in färberischer Hinsicht verhält sich der neue Farbstoff ausgezeichnet. Er wird dank seiner hervorragenden Löslichkeit vorzugsweise in der kontinuierlichen und halbkontinuierlichen Färbung nach dem Thermofixier-, Einbaddämpf-, Pad-Roll- und Kalt-Aufdock-Verfahren eingesetzt. Auch hier sind Haltbarkeit der Klotzflotten und Auswaschbarkeit des nicht fixierten Farbstoffanteils bemerkenswert. – Die Echtheiten entsprechen dem Drimaren-Standard. Das Verhalten von Drimarenorange Z-2GL* in der alkalischen Mehrfachkochwäsche ist perfekt. Der Farbstoff ist gegen Chlorbadewasser beständig. – Die guten Eigenschaften machen Drimarenorange Z-2GL* zu einem gesuchten Kombinationselement. – Der Farbstoff ist in Nachträgen zu den Drimaren-Musterkarten 1396, Druck, und 1400, Kontinuierliche Färbung, illustriert.

® *Lanasynreinfarbstoffe sind Walkfarbstoffe!* Die metallfreien, hochlichtechten Lanasynreinfarbstoffe, deren Färbungen in der strengen alkalischen Walkechtheit mindestens mit 3 bis 4 bewertet werden, sind, einem vielfach geäußerten Wunsch zufolge, unter der Bezeichnung Xylenbrillantwalkfarbstoffe in die Reihe der Walkfarbstoffe der SANDOZ AG, Basel, aufgenommen worden. – Die neutral oder schwach sauer ziehenden Xylenbrillantwalkfarbstoffe dienen als Selbstfarben, können aber beliebig auch zum Nuancieren von sauren Walkfarbstoffen, z. B. den Brillantalizarinwalkfarbstoffen, und 1:2-Metallkomplexfarbstoffen, z. B. den ®Lanasynfarbstoffen, auf Wolle, Seide und synthetischen Polyamidfasern verwendet werden.

* In zahlreichen Industrieländern patentrechtlich geschützt.

® Der SANDOZ AG in zahlreichen Ländern geschützte Marke.

Chemie der photographischen Farbentwicklung*

Von J. EGGERS

AGFA AG, Leverkusen-Bayerwerk

Inhalt

- 1 Prinzip der farbenphotographischen Verfahren
- 2 Die oxydative Farbkupplung nach RUDOLF FISCHER
- 21 Entwicklersubstanzen
- 22 Kuppler
- 23 Bruttoreaktion
- 3 Mechanismus und Kinetik der oxydativen Farbkupplung
- 31 Untersuchungsmethoden
- 32 Untersuchungsergebnisse
- 321 Oxydation der Entwicklersubstanz
- 322 Kupplung
- 323 Farbstoffbildung
- 324 Nebenreaktionen
- 3241 Autokupplung
- 3242 Desaminierung
- 3243 Desaminierungsgleichgewicht
- 3244 Zerstörung des Chinonmonoamins
- 3245 Die Wirkung von Sulfit und anderen Entwicklerzusätzen
- 3246 Sonstige Nebenreaktionen
- 325 Anwendung der Untersuchungsergebnisse auf die Verhältnisse in der photographischen Schicht

1. Prinzip der farbenphotographischen Verfahren

Alle zurzeit praktisch ausgeübten farbenphotographischen Verfahren arbeiten nach dem Dreifarben-Prinzip. Dieses geht davon aus, daß ein Farbeindruck im menschlichen Auge aus der Übereinanderlagerung von drei Farbeempfindungen, z. B. Blau, Grün und Rot, gebildet wird. Auch das photographische Colormaterial enthält drei in verschiedenen Spektralgebieten, meistens für blaues, grünes und rotes Licht empfindliche Körper. Bei den hauptsächlich angewendeten Farbverfahren sind diese in drei übereinanderliegenden Schichten getrennt angeordnet. In diesem Falle muß man nach dem Prinzip der Restfarben, dem subtraktiven Farbverfahren, arbeiten, d. h. an den farentwickelten Stellen in der blauempfindlichen Schicht wird ein Gelbfarbstoff, in der grünempfindlichen Schicht ein Purpurfarbstoff und in der rot-empfindlichen Schicht ein Blaugrünfarbstoff erzeugt. Man erhält durch Kombination der Teilfarbbilder der einzelnen Schichten ein Farbnegativ in den Komplementärfarben des Originals. Durch Verwendung des Farbnegatives als Objekt in einem erneuten Belichtungsvorgang (Kopieren oder Vergrößern) und anschließender Farberzeugung gewinnt man dann ein Positiv des Originals. Im sogenannten Farbumkehrverfahren wird das Farbbild des Originals durch Entwicklung des Rest-

halogensilbers, welches nach einer vorangegangenen Schwarzweißentwicklung übriggeblieben ist und damit einem Positivbild entspricht, ohne Zwischennegativ erzeugt.

2. Die oxydative Farbkupplung nach Rudolf Fischer

Die Erzeugung von Farbstoffen in photographischen Schichten kann im Prinzip auf verschiedene Weise geschehen, z. B. bilden manche Entwicklersubstanzen farbige Oxydationsprodukte¹, oder man verwendet Leukoformen von Farbstoffen als Entwicklersubstanzen². Man erhält zwar bei diesen Verfahren an den belichteten Stellen einer photographischen Schicht farbige Bilder, aber drei Hindernisse stehen der Anwendung auf die Farbenphotographie, d. h. auf die farbtreue Wiedergabe von Objekten, in der Praxis entgegen³: a) die Unmöglichkeit der Erzeugung von verschiedenen Farbstoffen in einem Entwicklungsgang, b) die geringe Variationsmöglichkeit in der Farbnuance und c) die etwa gleiche Molekülgröße bei Leukoverbindung und Farbstoff, wodurch die entgegengesetzten Forderungen des leichten Eindringens des Entwicklers in die Schicht und der Diffusionsfestigkeit des Farbstoffes kaum erfüllt werden können.

Eine Möglichkeit der Farbstoffbildung in der photographischen Schicht aus zwei im allgemeinen farblosen Bestandteilen erkannte RUDOLF FISCHER^{4, 5} in der Kondensation der Oxydationsprodukte von *p*-Phenylendiaminen mit Kupplern, welche aktive Methylen- oder Methingruppen enthalten. Dabei bilden sich Indoanilin- oder Azomethinfarbstoffe, deren Synthese schon früher von KOEHLIN und WITT⁶ bzw. EHRLICH und SACHS⁷ entdeckt worden war. Das *p*-Phenylendiaminderivat dient als Entwicklersubstanz der photographischen Silberhalogenidschicht. Im Gegensatz zur Schwarzweiß-

* Nach einem Vortrag, gehalten am 6. Juli 1961 im Photographischen Kolloquium der ETH, Zürich.

¹ B. HOMOLKA, *Photogr. Korresp.* 44 (1907) 115.

² RUDOLF FISCHER, U. S. Pat. 1 102 028 (1914).

³ P. W. VITTMUM und A. WEISSBERGER, *J. Photogr. Sci.* 2 (1954) 81.

⁴ RUDOLF FISCHER, DRP 253 335 (1912).

⁵ RUDOLF FISCHER und H. SIEGRIST, *Photogr. Korresp.* 51 (1914) 18.

⁶ H. KOEHLIN und O. N. WITT, DRP 15 915 (1881).

⁷ P. EHRLICH und F. SACHS, *Chem. Ber.* 32 (1899) 2341; F. SACHS, *Chem. Ber.* 33 (1900) 959.

entwicklung ist bei der Farbenentwicklung, wie der Gesamtprozeß der Farbbildung in photographischen Colorschichten genannt wird, die Bildung des Silbers zwar eine notwendige, aber unerwünschte Begleiterscheinung, deren Folgen durch einen besonderen Arbeitsgang, das Bleichen, nachträglich beseitigt werden müssen. Es kommt vielmehr auf die Entstehung des kuppelungsfähigen Entwickleroxydationsproduktes an den belichteten Stellen und dessen Reaktion mit dem gleichzeitig vorhandenen Farbkuppler an.

Durch Verwendung verschiedener Farbkuppler in den einzelnen Schichten kann man mit einer einzigen Farbentwicklersubstanz gleichzeitig die verschiedenfarbigen Bilder der drei Schichten erzeugen, deren Kombination das Farbnegativ- bzw. -umkehrbild ergibt.

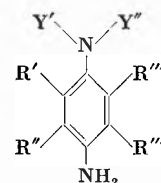
Der Unterschied zwischen den einzelnen nach diesem Prinzip arbeitenden Verfahren besteht in der verschiedenen Lösung der Forderung, die Farbkupplung in den drei Schichten so vor sich gehen zu lassen, daß keine gegenseitige Beeinflussung stattfindet.

Die zur Erzeugung der drei Farbbilder in den betreffenden Schichten verwendeten Kuppler können durch lange aliphatische Reste diffusionsfest gemacht werden. Diese Eigenschaft bleibt nach der Kupplung bei den Farbstoffen erhalten. Durch Einbau hydrophiler Gruppen wird eine gewisse Löslichkeit in wäßrigem Medium und damit eine feine Verteilung des Kupplers in der wäßrigen Phase der Gelatineschicht bei der Herstellung erreicht. Die Diffusionsfestigkeit des Kupplers und Farbstoffes kann auch durch Auflösen des nicht mit hydrophilen Gruppen versehenen Kupplers in wasserunlöslichen, hochsiedenden organischen Lösungsmitteln und Dispergieren der Lösungen in der wäßrigen Phase der Emulsionsschicht erreicht werden. Eine andere Möglichkeit ist in der selektiven Farbenentwicklung jeder Schicht mit einem Gemisch des Farbentwicklers mit dem entsprechenden gelösten Kuppler gegeben. Die Kuppler dürfen keine zusätzliche hydrophile Gruppe besitzen, sondern sind allein durch die aktive Methylene- bzw. Methingruppe in der alkalischen Entwicklerlösung löslich. Nach der Kupplung ist diese Gruppe verschwunden, die Farbstoffe sind daher wasserunlöslich und in der wäßrigen Gelatinephase damit auch diffusionsfest.

21. Entwicklersubstanzen

In der Literatur werden eine große Anzahl von Farbentwicklersubstanzen beschrieben, welche zur oxydativen Farbkupplung nach RUDOLF FISCHER^{4,5} geeignet sind. Praktisch werden hauptsächlich *p*-Phenylendiaminderivate, welche auf die folgende Gerüstformel zurückgeführt werden können, verwendet⁸, wobei Y' und Y'' reine oder mit verschiedenen hydrophilen Gruppen versehene Alkylgruppen oder die Enden eines gesättigten Ringes u. a. m. sein können. R' bis R'''' bedeuten entweder H oder Alkylgruppen, welche wiederum mit ver-

schiedenen hydrophilen Gruppen substituiert sein können, oder auch aktive Substituenten wie NY'Y''.



Die Variation der Konstitution wurde nach drei Gesichtspunkten vorgenommen:

- Erhöhung der Aktivität als Entwicklersubstanz, d. h. der Entwicklungsgeschwindigkeit.
- Absorptionsverschiebung der mit herkömmlichen Kupplern gebildeten Farbstoffe in gewünschter Richtung.
- Erhöhung der Wasserlöslichkeit und damit Erniedrigung der Lipoidlöslichkeit in alkalischem Medium zur Verringerung der allergenen Eigenschaften dieser Körperklasse. Leider bedingen oft Verbesserungen in einer Richtung Verschlechterungen in einer anderen, so daß man zu Kompromissen gezwungen ist.

Die Erhöhung der Entwicklungsaktivität wird durch Einführung einer weiteren substituierten Aminogruppe⁹ oder einer Alkylgruppe¹⁰ oder Alkoxygruppe¹¹ in *ortho*-Stellung zur primären Aminogruppe oder anderer Elektronendonatorgruppen im Kern¹² erreicht. Eine starke Aktivitätszunahme ist aber auf diesem Wege auch in Zukunft nicht zu erwarten¹³.

Die Absorption wird bei Farbstoffen mit herkömmlichen Purpur- und Blaugrünkupplern durch Einführung von einem oder zwei Substituenten, z. B. CH₃-Gruppen, in *ortho*-Stellung zur primären Aminogruppe der Entwicklersubstanz verschoben¹⁴.

Die Herabsetzung der allergenen Wirkung des *N*-*N*-Diäthyl-*p*-phenyldiamins wird durch Einführung geeigneter hydrophiler Substituenten wie -OH, -SO₃R, -COOR, -SO₃^o oder -COO^o in den Kern oder in die Alkylgruppen der Aminogruppe erreicht. Die Schwierigkeit liegt in einer häufig mit dieser Substitution verbundenen Verringerung der Entwicklungsaktivität. Dies versucht man durch Verminderung der induktiven Wirkung der elektronenanziehenden hydrophilen Gruppen, z. B. durch Zwischenschaltung einer aliphatischen Kette mittlerer Länge abzuschwächen¹⁵. Lange Ketten vermindern die Diffusionsgeschwindigkeit und damit indirekt die Aktivität^{13,15}. Durch Veresterung der freien Säure wird die induktive Wirkung abgeschwächt, aber natürlich

⁹ U.S.Pat. 2652331 (1951).

¹⁰ A. WEISSBERGER, *Sci. Ind. Phot.* 23 A (1951) 238.

¹¹ F.Pat. 980533 (1951).

¹² R. L. BENT, J. C. DESSLOCH, F. C. DUENNEBIER, D. W. FASSETT, D. B. GLASS, T. H. JAMES, D. B. JULIAN, W. R. RUBY, J. M. SNELL, J. H. STERNER, J. R. THIRTLE, P. W. VITTUM und A. WEISSBERGER, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 3100.

¹³ P. W. VITTUM und A. WEISSBERGER, *J. Photogr. Sci.* 6 (1958) 157.

¹⁴ D.Pat. 749866 (57b) (1943).

¹⁵ M. S. RAASCH, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 2950.

⁸ P. MARTINELLI und L. DEL BO, *J. Prog. Fot.* 62 (1955) 266.

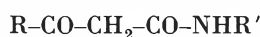
auch die Hydrophilie¹⁶. Die Einführung einer Hydroxy-Gruppe in die substituierte Aminogruppe vermindert die allergene Wirkung, gleichzeitig aber auch die Entwicklungsaktivität. Starke Verminderung der allergenen Wirkung bei nur geringer Abnahme der Aktivität wird durch Ersatz einer Äthylgruppe am Stickstoff durch die Gruppe $-C_2H_4NHSO_2CH_3$ ^{17, 18} oder durch Substitution am Stickstoff z. B. mit den Gruppen $-C_4H_9$ und $-C_3H_7SO_3^-$ ¹⁹ erzielt.

22. Kuppler

Während die Farbwirkstoffe alle einer Verbindungsklasse angehören, werden als Kuppler Substanzen der unterschiedlichsten Konstitution verwendet. Man unterscheidet:

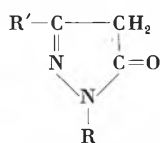
- offenkettige Methylenkuppler,
- zyklische Methylenkuppler,
- Methinkuppler,
- Kuppler mit anderen aktiven Gruppen.

Zur Gruppe a mit der allgemeinen Formel $R'-CH_2-R''$ gehören die zu Gelbfarbstoffen kuppelnden Substanzen, welche durch die allgemeine Formel



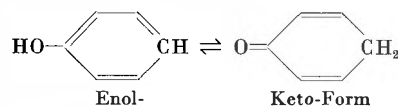
wiedergegeben werden können. Die meistens zur Aktivierung der Methylengruppe benutzten Carbonylgruppen können z. B. auch durch Vinylgruppen oder Cyangruppen oder heterozyklische Ringe ersetzt werden. Auch die zu Purpurfarbstoffen kuppelnden Cyanacetyl-Verbindungen mit der allgemeinen Formel $R-CO-CH_2-CN$ sind offenkettige Methylenverbindungen.

Die Gruppe b wird in der Hauptsache durch die zu Purpurfarbstoffen kuppelnden Pyrazolone der folgenden Formel ausgefüllt:



wobei R im allgemeinen ein aromatischer, aber auch ein heterozyklischer Rest, R' ein aliphatischer Rest, aber auch eine $-NH-COR$ -Gruppe²⁰ sein kann. Auch die Purpurkuppler der Gruppe der Pyrazolobenzimidazole²¹ besitzen eine zyklische Methylengruppe.

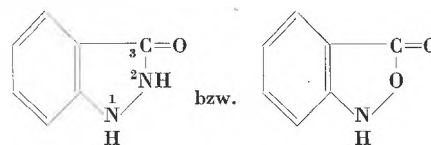
Die Gruppe c stellt im wesentlichen die Blaugrünkuppler, als Grundkörper dient das Phenol oder α -Naphthol. Einen Methinkuppler kann man auch als zyklischen Methylenkuppler auffassen, wenn von der in geringem Maße vorhandenen tautomeren Ketoform ausgegangen wird.



Im allgemeinen findet die Kupplung in *p*-Stellung zur HO-Gruppe statt.

Bei allen Kupplerarten tritt die Kupplung auch dann ein, wenn bestimmte eliminierbare Gruppen am Kohlenstoff der Methylen- bzw. Methingruppe substituiert sind. Als eliminierbare Substituenten werden beschrieben: Halogen, Acyl, Vinyl, Carboxyl, Sulfonsäure, S- oder S-S-. Besondere Bedeutung hat diese Art Kuppler, welche nach einem etwas anderen Mechanismus reagieren (s. Abschnitt 323), wenn farbige eliminierbare Substituenten wie die Azogruppe²² verwendet werden. Man ist dadurch in der Lage, störende Nebenabsorptionen von Colorfarbstoffen im Bild zu unterdrücken.

In der Gruppe d sind die in letzter Zeit zu Bedeutung gekommenen Indazolone^{23, 24} und Benzisoxazolone²⁵ Kuppler zu nennen.



Sie besitzen keine aktive Methylen- oder Methingruppe. Während bei in 2-Stellung unsubstituierten Indazolonekupplern die Kupplung ohne Ringspaltung unter Bildung von Purpurfarbstoffen erfolgt²³, tritt bei den in 2-Stellung substituierten Indazolonen²⁴ bei der Kupplung bzw. Farbstoffbildung Ringspaltung zwischen 1- und 2-Stellung ein, die Absorption der Farbstoffe ist wesentlich kurzwelliger.

23. Bruttoreaktion

Wichtige Hinweise für den Mechanismus der Reaktion erhielt man einmal aus dem Vergleich der Ausgangs- und Endprodukte, zum anderen aus den feststellbaren Umsätzen. Zur Bildung von 1 Mol Farbstoff werden 1 Mol Entwicklersubstanz und 1 Mol Farbkuppler benötigt. Die Zahl der Äquivalente Oxydationsmittel (also in der photographischen Schicht das Silberhalogenid) beträgt im allgemeinen 4²⁶⁻³⁰. Nur bei den Kupplern, welche nicht Wasserstoff, sondern andere eliminierbare Substituenten an der Kupplungsstelle besitzen, werden nur zwei Äquivalente Oxydationsmittel benötigt^{26, 27, 31}.

²² U.S.Pat. 2453661 (1948), 2455169 (1948), 2455170 (1948).

²³ J. JENNEN, III. Congrès National des Sciences, Brüssel 1950.

²⁴ U.S.Pat. 2881167 (1956).

²⁵ E.Pat. 778089 (1954).

²⁶ A. E. PORAI-KOSHITZ, Ber. Akad. Wiss. URSS 1945, Nr. 3, 261.

²⁷ F. E. FLANNERY und R. B. COLLINS, Photogr. J. 86B (1946) 86.

²⁸ A. N. JORDANSKI und G. I. ARBUSOW, J. angew. Chem. 24 (1951) 337 (russ.).

²⁹ K. OKUZAWA und H. SHIMIZU, J. Photogr. Soc. (Japan) 13 (1951) 112.

³⁰ Siehe auch W. BRUNE und U. KRONACHER, Z. wiss. Photogr. 50 I (1955) 78.

³¹ J. B. WILENSKI und BONGARD, J. angew. Chem. 26 (1953) 89 (russ.).

¹⁶ U.S.Pat. 2603659 (1950).

¹⁷ U.S.Pat. 2449919 (1948).

¹⁸ F.Pat. 980375 (1951).

¹⁹ DBP 965617 (1955).

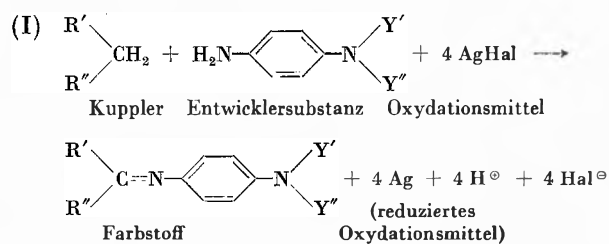
²⁰ a) U.S.Pat. 2343703 (1944).

b) U.S.Pat. 2829975 (1956).

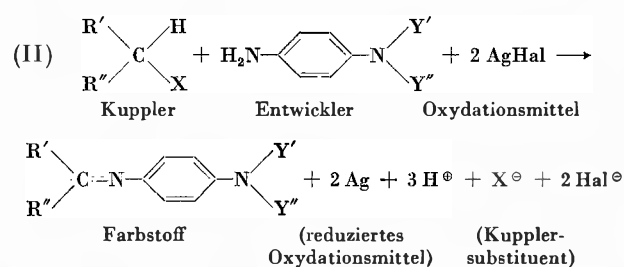
²¹ DAS. 1070030 (1958).

Die Bruttogleichung der Farbentwicklungsreaktion in der photographischen Schicht ergibt sich dann allgemein wie folgt:

Kuppler ohne Substituent (Ku I):



Kuppler mit Substituent X (Ku II):



(Die Kupplerformel gilt auch für phenolische Kuppler, wenn diese nicht in der Enol-, sondern in der Keto-Grenzstruktur geschrieben werden.)

3. Mechanismus und Kinetik der oxydativen Farbkupplung

Die Notwendigkeit der Anwesenheit von drei Substanzen bei der Reaktion sowie die Reduktion von mehreren Äquivalenten Silberhalogenid zur Bildung eines Farbstoffmoleküls deutet darauf hin, daß der Prozeß nicht in einem Schritt vor sich geht.

3.1. Untersuchungsmethoden

Zur Klärung des Reaktionsmechanismus und der Kinetik der Teilprozesse wurden verschiedene Methoden angewendet, deren Ergebnisse später diskutiert werden sollen.

Mikroskopische Untersuchungen der photographischen Schicht während der Farbentwicklung^{32, 33} sollten den Ort der Silber- und Farbstoffbildung, die Diffusion von Kuppler und Farbstoff in der Schicht und ähnliche Probleme prüfen, aus deren Ergebnissen zum Teil auch Erkenntnisse über den Reaktionsmechanismus gewonnen werden konnten.

Die Erforschung eines Reaktionsmechanismus in dem heterogenen System der photographischen Schicht ist wegen der schwierigen Konzentrationsbestimmung der Reaktionspartner im inhomogenen Medium und wegen der Überlagerung der Reaktionskinetik durch vor- und

nachgelagerte Diffusionsprozesse sehr erschwert. Bei den Untersuchungen der letzten Jahre, welche maßgebend zur Erforschung des Prozesses beigetragen haben, wurden daher Modellversuche mit anderen Oxydationsmitteln anstelle des Silberhalogenids, wie Persulfat und Ferricyanid, und wasserlöslichen Kupplern in homogener wäßriger Lösung ausgeführt und daran die Kinetik der Teilprozesse studiert.

TONG³⁴⁻⁴⁰ verwendete zum kinetischen Studium der Kupplungs- und Nebenreaktionen im allgemeinen Kaliumferricyanid als Oxydationsmittel, da man hierbei den Vorteil einer schnellen Oxydationsreaktion hat, so daß man die Folgeprozesse gesondert verfolgen kann. HÜNIG und DAUM⁴¹ und HÜNIG und RICHTERS⁴² verwendeten zum Teil Ferricyanid, zum Teil nahmen sie die Oxydationsreaktion durch präparative Herstellung des Semichinondiimins (Wurstersches Rot) und des Chinondiimins vorweg. Auch EGGERS und FRIESER⁴³ verwendeten präparativ hergestelltes Wurstersches Rot, EGGERS nahm zum Teil Kaliumpersulfat^{44, 45}, zum Teil Kaliumferricyanid⁴⁶.

Zur Charakterisierung und Konzentrationsbestimmung der Oxydations- und Nebenprodukte wurden folgende Methoden verwendet:

- Lichtabsorption im Sichtbaren und UV (TONG^{37, 40}, EGGERS^{44, 45, 47, 48}),
- paramagnetische Elektronenresonanz (EGGERS^{46, 47, 48}),
- Redoxpotentialmessungen (EGGERS⁴⁶⁻⁴⁸),
- schnelle quantitativ verlaufende Farbkupplung, Messung der Lichtabsorption des Farbstoffes (TONG³⁴, EGGERS⁴⁰),
- Farbkupplung in der Fließapparatur, Messung der Lichtabsorption des Farbstoffes (TONG^{35-37, 40}).

Die Farbkupplung und Farbstoffbildung wurden im allgemeinen durch Lichtabsorptionsmessungen im Sichtbaren und UV, eventuell unter Zuhilfenahme einer Fließapparatur, verfolgt (TONG³⁵⁻³⁹, HÜNIG und DAUM⁴¹, HÜNIG und RICHTERS⁴², EGGERS und FRIESER⁴³, EGGERS^{44, 46-48}).

³⁴ L. K. J. TONG, *J. Physic. Chem.* 58 (1954) 1090.

³⁵ L. K. J. TONG und M. C. GLESMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 5827.

³⁶ L. K. J. TONG und M. C. GLESMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 583.

³⁷ L. K. J. TONG und M. C. GLESMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 592.

³⁸ L. K. J. TONG und M. C. GLESMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 4305.

³⁹ L. K. J. TONG, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 4310.

⁴⁰ L. K. J. TONG und M. C. GLESMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 1988.

⁴¹ S. HÜNIG und W. DAUM, *Ann. Chem.* 295 (1955) 131.

⁴² S. HÜNIG und P. RICHTERS, *Liebigs Ann. Chem.* 612 (1958) 272.

⁴³ J. EGGERS und H. FRIESER, *Z. Elektrochem.* 60 (1956) 372.

⁴⁴ J. EGGERS, *Z. Elektrochem.* 60 (1956) 987.

⁴⁵ J. EGGERS, *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 1210.

⁴⁶ J. EGGERS, *Agfa Mitt.* III, im Druck.

⁴⁷ J. EGGERS, *Z. Elektrochem.* 63 (1959) 1011.

⁴⁸ J. EGGERS, Jubiläums-Festschrift 100 Jahre Photographische Gesellschaft, Wien 1961, Verlag O. Helwich, Wien/Darmstadt, S. 40.

³² A. V. BROMBERG und J. B. WILENSKI, *J. angew. Chem.* 22 (1948) 128 (russ.).

³³ C. F. A. WHITE, U.S. Pat. 2350280 (1944).

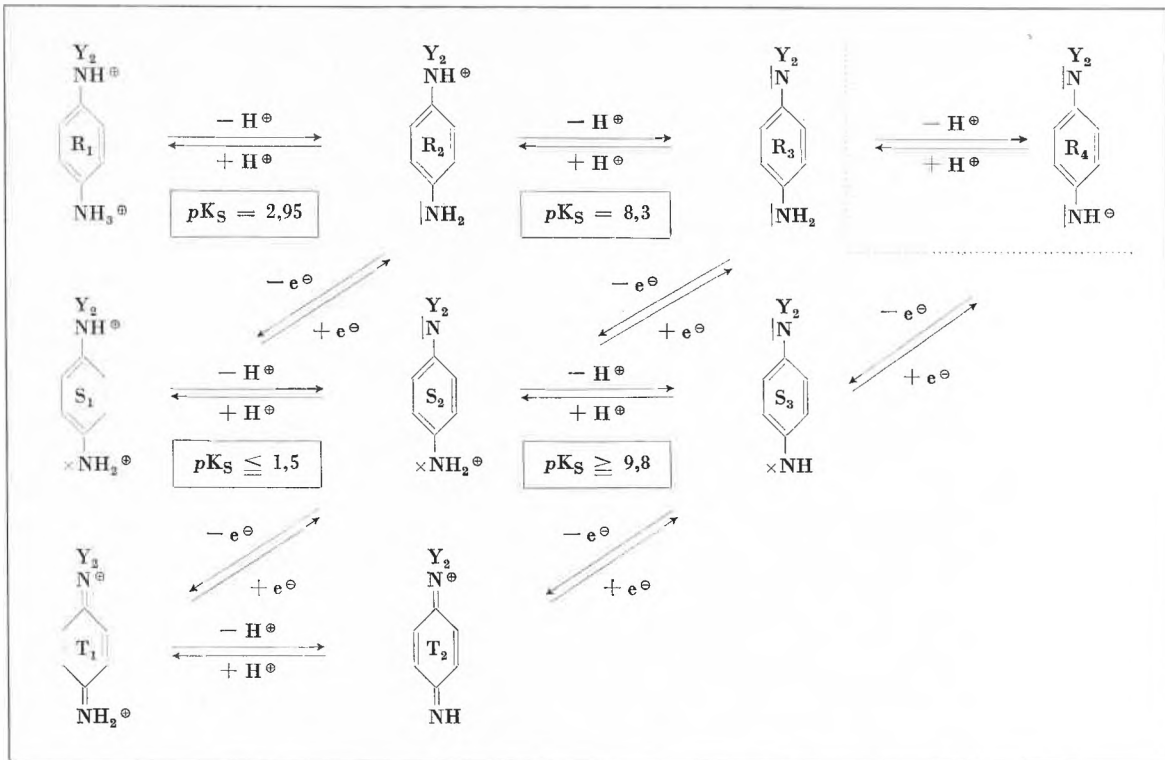


Abb. 1. Theoretisch mögliche Ionenformen des N,N-disubstituierten *p*-Phenylendiamins (R), des Semichinons (S) und des Chinon diimins (T). Die gemessenen bzw. bekannten *pK*-Werte der Kationsäuren (*pK*_S) beziehen sich auf Y = C₂H₅ und gelten für 20°C

32. Untersuchungsergebnisse

Die Versuche in der photographischen Schicht hatten gezeigt, daß der Reaktionsort der Entwickleroxydation (Oberfläche des Silberhalogenidkorns) und der Ort der Farbkupplung und Farbstoffbildung mit diffusionsfesten bzw. in der wäßrigen Phase unlöslichen und daher unbeweglichen Kupplern bei Ausschluß von physikalischer Entwicklung beträchtlich voneinander entfernt sein können^{32, 33}. Das Zwischenprodukt, das von der Stelle der Oxydationsreaktion der Entwicklersubstanz bis zum Ort der Farbkupplung diffundiert, konnte nach diesen Befunden nur ein Oxydationsprodukt oder eine daraus in einer Sekundärreaktion gebildete Substanz sein.

Die Untersuchungen der letzten Jahre über den Mechanismus der Reaktion lassen klar erkennen, daß die Gesamtreaktion in den folgenden Schritten verläuft: Oxydation der Entwicklersubstanz, Kupplung und Farbstoffbildung.

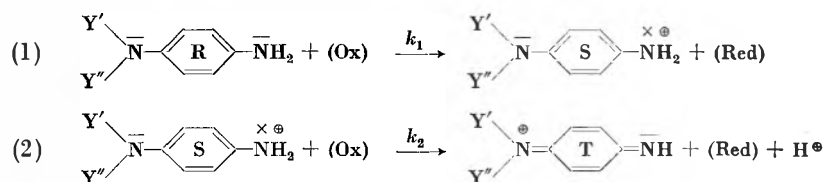
321. Oxydation der Entwicklersubstanz

Um zu erforschen, welche Produkte als Reaktionspartner für die Kupplung in Frage kommen, war es zweckmäßig, die Oxydation der *p*-Phenylendiaminderivate näher zu betrachten.

Über die Oxydationsprodukte von *p*-Phenylendiaminderivaten liegen grundlegende Untersuchungen von

MICHAELIS⁴⁹⁻⁵¹ vor. Das *p*-Phenylendiamin (R)* geht bei der Oxydation über das Semichinondiimin (S)* in das Chinondiimin (T)* über, wobei die Substituenten am Stickstoff erhalten bleiben. Abb. 1 gibt einen Überblick über die bei verschiedenen *pH*-Werten auftretenden Ionenformen von R, S und T und die theoretisch möglichen Wege der Oxydationsreaktion (Elektronenabspaltung). Die *pK*-Werte sind die *pH*-Werte, bei denen zwei sich durch ein Proton unterscheidende Ionenformen in gleicher Konzentration vorliegen (~ je 50%).

Die folgenden Gleichungen geben ein Bild vom Verlauf der Oxydation des *p*-Phenylendiaminderivates in wäßriger Lösung, welches auch mit gewissen Einschränkungen auf die Entwicklung in der photographischen Schicht zu übertragen ist.



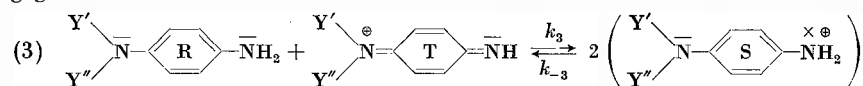
* Es werden die von MICHAELIS eingeführten Bezeichnungen benutzt.

⁴⁹ L. MICHAELIS, M. P. SCHUBERT und S. GRANICK, *J. Amer. Chem. Soc.* 61 (1939) 1981.

⁵⁰ L. MICHAELIS und S. GRANICK, *J. Amer. Chem. Soc.* 65 (1943) 1747.

⁵¹ L. MICHAELIS, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 40 (1940) 39.

(Ox) = 1 Oxydationsäquivalent, (Red) = 1 reduziertes Oxydationsäquivalent. Die Konzentration des Semichinondiimins (S) ist durch das folgende Gleichgewicht gegeben:



Außerdem wird noch ein Dimeres (D) beobachtet⁵⁰



Durch Verfolgung der Lichtabsorption im Sichtbaren und UV konnte EGGERS^{44, 45} die Kinetik der Oxydation von N,N-Diäthyl-p-phenylendiamin mit Persulfat in schwach saurer und schwach alkalischer wäßriger Lösung verfolgen. Abb. 2 zeigt als Beispiel die bei pH 7,5 erhaltenen Ergebnisse. Man sieht, daß nach einer anfänglichen Reaktionshemmung das Semichinondiimin und das Chinondiimin entstehen. Über die Bildung des Nebenproduktes V wird in Abschnitt 3242 berichtet.

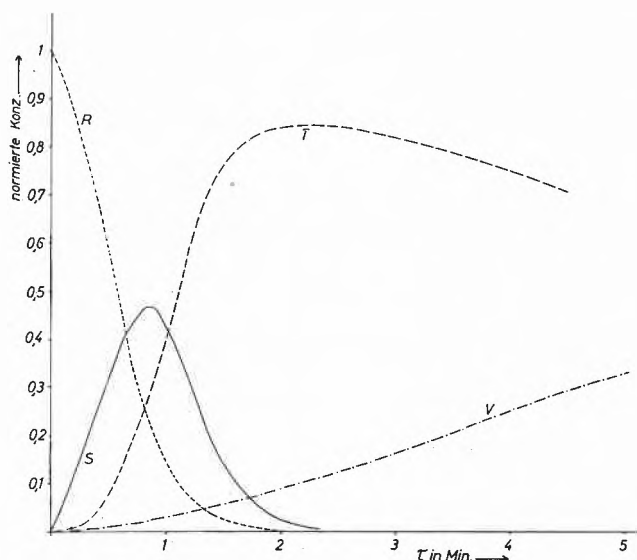
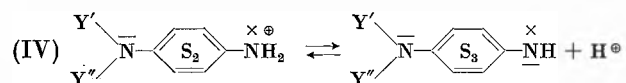


Abb. 2. Aus Lichtabsorptionsmessungen ermittelte zeitliche Abhängigkeit der Konzentrationen der bei der Oxydation von p-Amino-N,N-diäthylanilin auftretenden Produkte. pH 7,6 (normiert auf $R_0 = 1$)

In stärker alkalischer Lösung verschiebt sich das Gleichgewicht (3) weitgehend zugunsten der Disproportionierung; dadurch wird bei pH-Werten über 10 die Semichinonkonzentration (S) sehr klein³. Dies wird auf die geringere Stabilität des durch Protonendissoziation des Semichinondiiminions (S_2) entstehende Semichinondiimin (S_3) zurückgeführt^{3, 44} (s. auch Abb. 1).

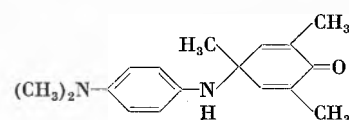


Wegen der äußerst geringen Konzentration von S im stärker alkalischen Gebiet kann für die Kinetik der praktischen Farbentwicklung Gleichung (2) und (3) vernachlässigt werden. Für die Oxydation von R zu T ist

dann Gleichung (1) geschwindigkeitsbestimmend. Die Kinetik des Oxydationsprozesses ist erheblich anders als bei pH 7,5. Es wurde gefunden, daß der Logarithmus der Entwicklungsgeschwindigkeit etwa proportional dem Halbstufenpotential bei verschiedenen p-Phenylendiaminderivaten geht¹².

322. Kupplung

Aus den Umsätzen der Bruttoreaktion (s. Abschnitt 23) konnte man ableiten, daß auch Kupplung und Farbstoffbildung nicht in einem Schritt vor sich gehen können. HÜNIG und DAUM⁴¹ konnten erstmalig die Zwischenstufe fassen, und zwar wird bei 2,4,6-Trialkylphenolen als Kuppler die Methylgruppe in 4-Stellung nicht eliminiert, sondern es bildet sich ein Chinamin



dessen Konstitution durch Isolierung des quaternären Ammoniumsalzes sehr wahrscheinlich gemacht werden konnte.

Bei an der Kupplungsstelle unsubstituierten Kupplern konnte man bisher die Zwischenstufe während der Reaktion nicht fassen. Da aber bei der Farbstoffbildung nach dem Bruttoumsatz zwei weitere Oxydationsäquivalente verbraucht werden, lag es nahe, die Reaktion durch Reduktion der Farbstoffe bis zu der Zwischenstufe zurückzuführen und die dabei gebildete Leukoverbindung als Zwischenprodukt zu betrachten³.

Um über den Kupplungsmechanismus etwas aussagen zu können, muß man wissen, welches der Entwickleroxydationsprodukte die Kupplung ausführt. Früher wurde von verschiedener Seite^{12, 52} vermutet, daß das Semichinondiimin S mit dem Kuppler-Radikal reagiert. Heute ist durch mehrere Modellversuche für das schwach saure und schwach alkalische Gebiet von EGGERS und FRIESER^{43, 44} sowie von TONG³⁷ und für den stark alkalischen Bereich von TONG³⁶ gesichert, daß das Chinondiimin T, zumindest in weit überwiegenderem Maße, die Kupplung ausführt.

Diese Versuche haben für die Gültigkeit ihres Ergebnisses eine Voraussetzung, nämlich daß die Geschwindigkeit der Farbstoffbildung aus der Zwischenstufe viel schneller verläuft als die Kupplung, denn sie benutzen die Farbstoffbildung zur Messung der Kupplungsgeschwindigkeit. Aus anderen Versuchen, über die weiter unten berichtet wird (Abschnitt 323), erscheint diese Voraussetzung aber experimentell erhärtet.

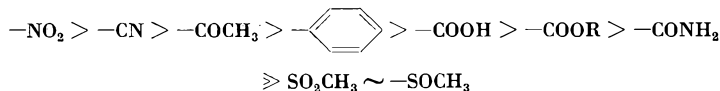
Untersuchungen von TONG³⁵ über den Salzeffekt bei der Nebenreaktion der Desaminierung (s. Abschnitt 3242) führen indirekt zu dem Schluß¹³, daß das kupplende Entwickleroxydationsprodukt das einfach positiv

⁵² S. HÜNIG, *Angew. Chem.* 66 (1954) 333.

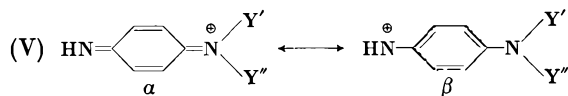
geladene Chinondiimoniumion ist (vergleiche Gleichung V).

HÜNIG und DAUM⁴¹ sowie TONG³⁶ konnten aus der pH-Abhängigkeit der Farbbildungsgeschwindigkeit ableiten, daß überwiegend das Kuppleranion, welches sich durch Protonenabspaltung an der aktiven Methylengruppe bildet, mit dem Entwickleroxydationsprodukt kuppelt.

Nach HÜNIG⁵³ wirken die Substituenten R' und R'' der aktiven Methylengruppe des Kupplers additiv; es ergibt sich folgende Wirkungsreihe:



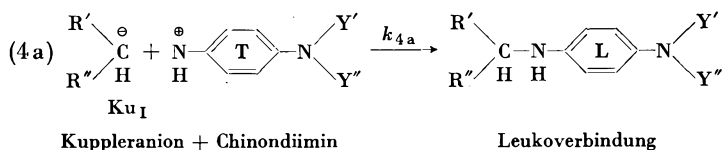
VITTUM und WEISSBERGER³ versuchen die Kupplungsreaktion durch elektrostatische Anziehung zwischen der negativen Ladung am Kohlenstoff des Kuppleranions und der positiven Ladung am unsubstituierten Stickstoff, welche bei benzoider Schreibweise (β) des Chinondiimins auftritt, zu erklären (s. Gleichung V).



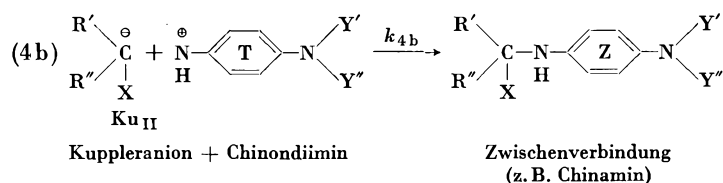
(Mesomeriegleichgewicht des Chinondiimins, α = chinoid, β = benzoide Grenzform.)

Die Kupplungsreaktion könnte auch auf die Tendenz des einsamen Elektronenpaares am aktiven Kohlenstoff des Kuppleranions zur Einfügung in die Elektronenlücke am Stickstoff der benzoiden Form (β) des Chinondiimins zurückzuführen sein.

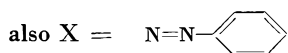
Nach diesen Befunden läßt sich die Kupplungsreaktion bei Kupplern ohne Substituent an der Kupplungsstelle wie folgt formulieren:



Bei Kupplern mit Substituenten X an der Kupplungsstelle (Ku II) folgt analog:



Bei der Kupplung von Arylazoderivaten,

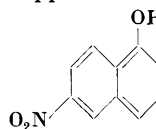


nimmt man allerdings auf Grund von systematischen Substitutionsversuchen einen Austausch der Arylazo-

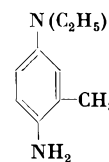
gruppe durch den Entwicklerrest unter Bildung der Leukoverbindung und des Diazoniumions an^{3, 54}. Dieses wirkt als Oxydationsmittel auf die Leukoverbindung unter Bildung von Benzol, Stickstoff und Farbstoff ein. Es kann aber auch ein weiteres Entwicklermolekül R zum Chinondiimin T oxydieren^{3, 54}.

Die Größe der Kupplungsgeschwindigkeitskonstante k_4 hängt von den Konstitutionen des Kupplers und der Entwicklersubstanz ab.

Im allgemeinen ergeben sich sehr hohe Werte. So werden bei dem langsamen Kuppler



und der Entwicklersubstanz

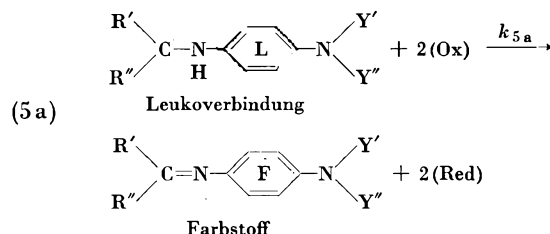


schon Werte von $8 \cdot 10^4 \frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{sec}}$ ³⁶, bei anderen Kombinationen werden k_4 -Werte bis $10^9 \frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{sec}}$ gefunden³⁶.

Die Oxydationsgeschwindigkeit ist im allgemeinen bei Substanzen mit negativerem Halbstufenpotential größer. Das Halbstufenpotential wird durch elektronenliefernde Substituenten in *ortho*-Stellung zur primären Aminogruppe herabgesetzt und damit die Oxydationsgeschwindigkeit erhöht. Nach HÜNIG und RICHTERS⁴² gilt für die Kupplungsgeschwindigkeit das entgegengesetzte Kriterium, je negativer das Halbstufenpotential ist, um so unbeständiger ist das Chinondiimin und um so geringer ist die Kupplungsaktivität.

323. Farbstoffbildung

Wie schon erwähnt, erfolgt die Farbstoffbildung bei Kupplern ohne Substituent aus der Leukoverbindung L durch Verbrauch von zwei weiteren Oxydationsäquivalenten. Man kann die Reaktion wie folgt formulieren:

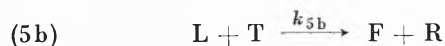


Wie Modellversuche an präparativ hergestellter Leukoverbindung gezeigt haben⁴⁴, wirkt das Chinondiimin T besonders schnell als Oxydationsmittel, wobei das *p*-Phenylendiaminderivat R zurückgebildet wird. Da das hierbei verbrauchte Chinondiimin T vorher mittels

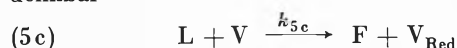
⁵³ S. HÜNIG, Referatenband des Internationalen Kongresses für angewandte und organische Chemie, Zürich 1955, Vortrag 81.

⁵⁴ P. W. VITTUM, G. W. SAWDEY, R. A. HERDLE und M. K. SCHOLL, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 1553.

zweier Oxydationsäquivalente gebildet wurde, ändert sich an der Gesamtzahl von vier Oxydationsäquivalenten bei Annahme von T als Oxydationsmittel nichts. Da in der photographischen Schicht, wie berichtet (Abschnitt 32), das Oxydationsmittel Silberhalogenid relativ weit von der Kupplungsstelle entfernt sein kann, scheint auch dort das Chinondiimin T die Oxydation der Leukoverbindung auszuführen.

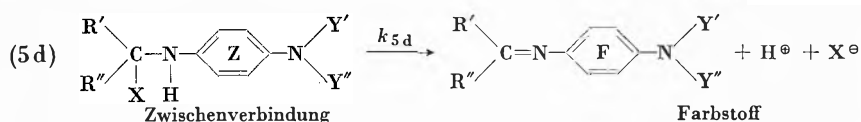


Da auch das später diskutierte Chinonmonoimin V (siehe Abschnitt 3242) als Oxydationsmittel wirkt, wäre auch analog zu Reaktion (5b) die folgende Reaktion (5c) denkbar



Der Verbrauch an Oxydationsmittel oder Chinondiimin T oder Chinonmonoimin V beeinflusst natürlich die Gesamtkinetik, da diese Substanzen der Oxydations- bzw. Kupplungsreaktion entzogen werden.

Die Zwischenverbindung Z reagiert, wenn die Konstitution des Kupplers sich nur durch den Substituenten X unterscheidet, zum gleichen Farbstoff wie die entsprechende Leukoverbindung L.



Sowohl die Oxydation der Leukoverbindung L als auch die Überführung der Zwischenverbindung Z in den Farbstoff F erfolgt noch schneller als die Kupplungsreaktion³⁶. Wenn die Geschwindigkeiten der Kupplung und der Farbstoffbildung in derselben Größenordnung wären, müßte eine Anhäufung von Leukoverbindung bzw. Zwischenverbindung stattfinden, und die Farbbildung müßte eine Induktionsperiode zeigen. Die experimentell gefundene Abwesenheit einer Induktionsperiode kann so gedeutet werden, daß entweder die Kupplung sehr viel schneller ist als die Farbstoffbildung, oder umgekehrt. Wenn aber die Kupplung schneller als die Farbbildung wäre, müßte die geschwindigkeitsbestimmende Farbbildung unabhängig von der Konzentration des im Überschuß vorhandenen Kupplungspartners sein, was im Widerspruch zu den Meßergebnissen steht³⁶.

Man hat auch bisher niemals eine intermediäre Anreicherung an Leukoverbindung oder Zwischenverbindung beobachten können. HÜNIG und DAUM⁴¹ führen als Beweis für eine Abspaltung des Substituenten X als Ion X^\ominus die Reihenfolge der Farbbildungsgeschwindigkeiten bei der Halogenreihe $X = F, Cl, Br, J$ an. Bei $X = F$ tritt die weitaus schnellste Farbbildung auf.

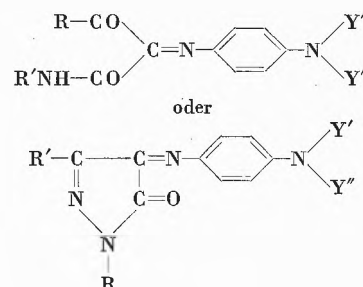
Da die Farbbildung viel schneller als die Kupplung erfolgt, braucht man bei der Gesamtkinetik die Farbbildungsgeschwindigkeit nicht zu berücksichtigen.

$$\text{Es gilt: (VI)} \quad \frac{\partial F}{\partial \tau} \approx \frac{\partial L}{\partial \tau} = k_{4a} \cdot T \cdot (Ku_I) \text{ bzw.}$$

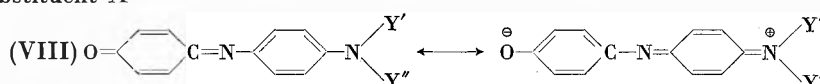
$$(VII) \quad \frac{\partial F}{\partial \tau} \approx \frac{\partial Z}{\partial \tau} = k_{4b} \cdot T \cdot (Ku_{II})$$

Die schon vorher erwähnte experimentelle Technik (Abschnitt 322), die Kupplungsreaktion mit der Farbbildung kinetisch zu verfolgen, ist daher zulässig.

Die Farbe der gebildeten Farbstoffe richtet sich nach der Konstitution der Kuppler, so bilden offenkettige und zyklische Methylenverbindungen Azomethinfarbstoffe, z. B.

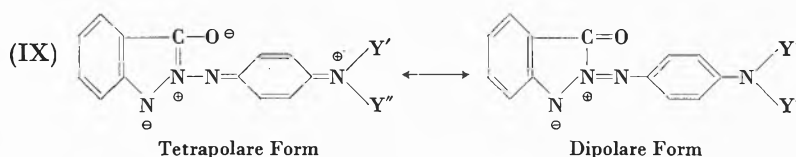


Methinkuppler bilden Indoanilinfarbstoffe, z. B.

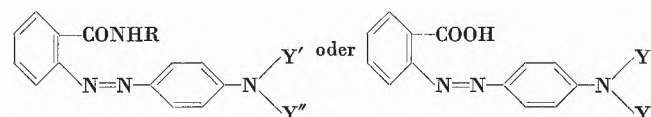


bei denen ein Mesomeriegleichgewicht zwischen einer unpolaren und einer Zwitterionenstruktur auftritt.

Die Indazolonekuppler bilden Farbstoffe mit mesoionischer Struktur^{23, 55},



die in 2-Stellung substituierten Indazolone und die Benzisoxazolone dagegen unter Ringspaltung Azofarbstoffe^{24, 25}, z. B.



324. Nebenreaktionen

Nebenreaktionen können im Prinzip durch Reaktion des Semichinondiimins S und des Chinondiimins T und der Leukoverbindung L bzw. der Zwischenverbindung Z mit sich selbst und mit anderen Bestandteilen der Reaktionslösung eintreten. Prinzipiell stören nur die Nebenreaktionen, deren Geschwindigkeiten etwa 10% der Hauptreaktion erreichen. Die Störung kann in einer Verminderung der Farbausbeute oder im Auftreten anders gefärbter Produkte bestehen. Um einen Überblick über den

⁵⁵ J. JENNEN, *Chim. & Ind.* 67 (1952) Nr. 2, 1.

genau halb so groß wie die der Chinondiiminabnahme. Dies ist ein Beweis für die schnelle Einstellung des Semichinonbildungs- bzw. Disproportionierungsgleichgewichts (3) und dafür, daß die Desaminierungsreaktion von T im alkalischen Gebiet alle anderen Nebenreaktionen von S überdeckt.

Als weitere Methode zur Verfolgung der Desaminierungsreaktion ergab sich die Messung des Redoxpotentials einer Lösung mit anfangs gleichen Konzentrationen an R und T in Abhängigkeit von der Zeit^{46, 47}. Man kann leicht ableiten^{58, 46, 47}, daß die Abnahme von T in einer Reaktion erster Ordnung sich in einem linearen Abfall des Redoxpotentials bemerkbar machen muß. In der Tat sieht man in Abb. 4 (ausgezogene Kurven), daß diese Bedingung kurz nach dem Beginn der Desaminierungsreaktion erfüllt ist. Die Neigung der Geraden ist proportional der Geschwindigkeitskonstanten. Man erkennt, daß die Neigung mit dem pH-Wert zunimmt.

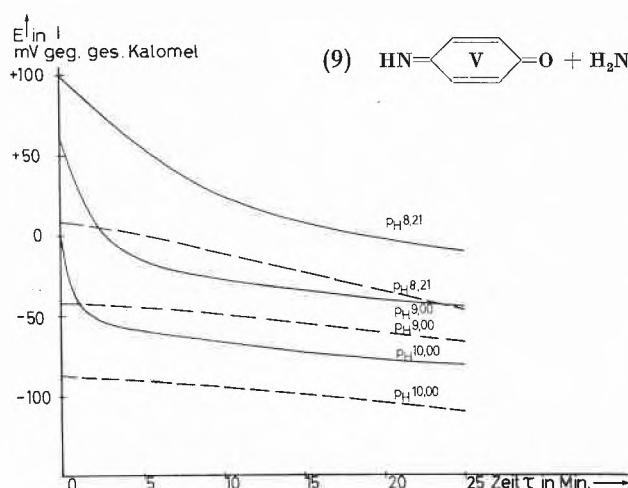


Abb. 4. Redoxpotential-Zeit-Kurven zur Untersuchung der Folgeprozesse nach der Oxydation durch äquimolare Mengen Ferricyanid. — *p*-Amino-*N*-diäthylanilin-Chinondiimin, --- *p*-Aminophenol-Chinonmonoimin, Anfangskonzentration 10^{-3} m

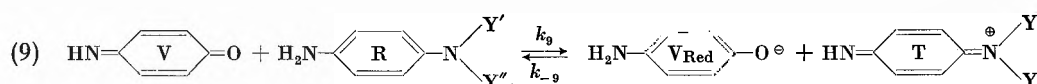
Daraus berechnete Geschwindigkeitskonstanten ergaben Werte, die näherungsweise mit den aus Lichtabsorptionsmessungen gewonnenen übereinstimmen. Rechnet man die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante erster Ordnung mittels Division durch die OH^\ominus -Ionenkonzentration in die der bimolekularen Reaktion um, so ergeben sich Werte für k_6 , die zwischen 5 und $10 \cdot 10^3 \frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{sec}}$ bei *p*-Amino-*N*-diäthylanilin liegen^{45, 34, 36}. TONG³⁶ konnte durch kinetische Messungen an einer Durchflußapparatur zeigen, daß sich in erster Näherung die Desaminierungs- und die Kupplungsgeschwindigkeit bei Variation der Konstitution des *p*-Phenylendiamins proportional ändern, obwohl im ersten Fall das disubstituierte

N-Atom, im zweiten das *N*-Atom der primären Aminogruppe angegriffen wird. Die Geschwindigkeitskonstante k_4 ist unabhängig von der Entwicklersubstanz je nach der Aktivität des Kupplers um den Faktor 10 bis 10^5 größer als die Geschwindigkeitskonstante der Desaminierung k_6 .

3243. Desaminierungsgleichgewicht

Die Redoxpotentialkurven (Abb. 4, ausgezogene Kurven) weichen nach kurzer Zeit von der Geradlinigkeit ab und gehen in eine andere, fast pH-unabhängige zeitkonstante Neigung über. Sie laufen nun parallel zum Redoxpotential-Zeit-Verlauf des Systems *p*-Aminophenol (V_{Red})-Chinonmonoimin (V) mit dem Anfangskonzentrationsverhältnis 1 : 1 (gestrichelte Kurven).

Dieses Verhalten ist zu erklären durch das schon von VITTMUM und WEISSBERGER¹³ vermutete Gleichgewicht (9)



Aus den Redoxpotentialmessungen konnte die Gleichgewichtskonstante $K_9 = \frac{k_9}{k_{-9}}$ zu $0,7 \cdot 10^{-4}$ bei pH 11,1 bestimmt werden^{46, 56}.

Durch die Existenz dieses Gleichgewichts wird erklärlich, warum man trotz der großen Geschwindigkeit der Desaminierungsreaktion^{3, 13} niemals mit Ausnahme bei sehr langsamen Methinkupplern die Bildung von Indophenolfarbstoffen beobachtet, sondern fast immer, auch im Falle eines durch große Diffusionswege nachweisbaren erheblichen Zeitabstandes zwischen Oxydation und Farbkupplung, nur Indoanilinfarbstoff gefunden wird.

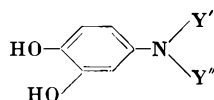
Die Kupplung zu den Indoanilinfarbstoffen erfolgt wesentlich schneller als die der Indophenolfarbstoffe, und durch das Gleichgewicht (9) wird solange Chinondiimin nachgeliefert, wie Chinonmonoimin und unoxydierter Entwickler (*p*-Phenylendiamin) vorhanden ist. Die Desaminierung (6) stellt also in überwiegendem Maße keine direkt mit der Farbkupplung konkurrierende Nebenreaktion dar, da sie auf dem Umweg über das Gleichgewicht (9) zur Kupplung und Farbbildung führt. Die Reaktionen (7) und (8) können bei der Gesamtkinetik vernachlässigt werden, falls man nicht die speziellen langsam kuppelnden Methinkuppler vor sich hat.

3244. Zerstörung des Chinonmonoimins

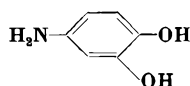
Abgesehen von dem sehr geringen Teil des Chinonmonoimins, der durch die Indophenolbildung der eigentlichen Farbstoffbildung bei Methinkupplern verlorengeht, wird noch ein anderer kleiner Teil auf andere Weise zerstört. Aus den Redoxpotentialmessungen des Systems Chinonmonoimin-*p*-Aminophenol in Abhängigkeit von der Zeit (Abb. 4, gestrichelte Kurven) war ein langsames

⁵⁸ L. MICHAELIS, *Oxydations-Reduktionspotentiale*, 17. Band der Monographien «Gesamtgebiete der Physiologie», Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1933.

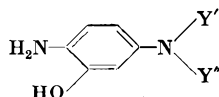
Absinken des Potentials zu negativeren Werten erkennbar. Dieses kann a) auf die Abnahme des Chinonmonoimins, b) auf die Zunahme des *p*-Aminophenols, c) auf die Bildung eines anderen reduzierenden Stoffes oder auf Kombinationen dieser Fälle zurückzuführen sein. Sicher tritt Fall a) auf und Fall b) bestimmt nicht, die Kombination von Fall a) und c) ist in Erwägung zu ziehen, zumal HÜNIG und RICHTERS⁴² in saurer Lösung die Entstehung eines Reduktionsmittels nachweisen konnten. Sie diskutieren die Bildung der folgenden Verbindung:



Vielleicht tritt im alkalischen Gebiet analog zur Hydroxyhydrochinonbildung aus Chinon^{59, 60} die Bildung der folgenden Verbindung auf:



Als eine weitere Nebenreaktion zur Farbkupplung ist auch an die Ringsubstitution direkt beim Chinondiimin unter Bildung von:



zu denken, was aus Analogie zur Sulfosäurebildung nicht so unwahrscheinlich erscheint (s. Abschnitt 3245). Auch eine weitere Desaminierung des Chinonmonoimins zum Chinon ist in Betracht zu ziehen.

Die Konzentrationsabnahme des Chinonmonoimins auf andere Weise als durch das Gleichgewicht (9) bedeutet auf jeden Fall eine Verminderung der Farbausbeute.

Formal kann man die Zerstörung des Chinonmonoimins wie folgt schreiben, wenn man, wie es aus den Redoxpotentialmessungen abzulesen ist, näherungsweise eine Reaktion erster Ordnung annimmt:



3245. Die Wirkung des Sulfits und anderer Entwicklerzusätze

Ohne Oxydationsschutz nimmt die Konzentration der Farbwirkersubstanz in alkalischer Lösung durch Oxydation schnell ab, besonders wenn eine gewisse Hemmung am Anfang überwunden ist. Die Kinetik der Autoxydation von *p*-Phenylendiaminderivaten wurde eingehend von LU VALLE, GLASS und WEISSBERGER⁶¹ studiert. Mit steigendem pH-Wert, besonders oberhalb

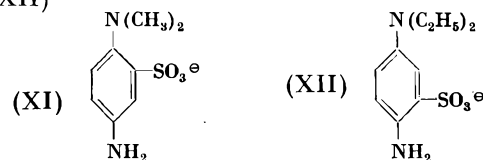
⁵⁹ J. E. LU VALLE und G. M. GOLDBERG, *J. Photogr. Sci.* 6 (1958) 176.

⁶⁰ J. E. LU VALLE, *Phot. Eng.* 5 (1954) 273.

⁶¹ J. E. LU VALLE, D. B. GLASS und A. WEISSBERGER, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 2223.

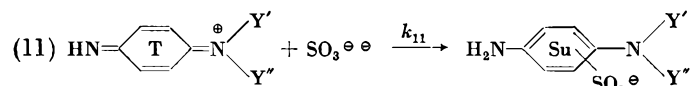
pH 10 nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit stark zu und wird durch das Entwickleroxydationsprodukt autokatalytisch beschleunigt. Als Folgeprodukte der Autoxydation werden dunkel gefärbte polymere Verbindungen beobachtet.

Das bei der Schwarzweißentwicklung so beliebte Antioxydationsmittel Sulfid ist bei Farbwirkern nur beschränkt anwendbar. Sulfid reagiert wie auch beim Hydrochinon^{62, 63} mit den Oxydationsprodukten der *p*-Phenylendiaminderivate unter Bildung von Entwicklersubstanzsulfonaten und hemmt dadurch die Autoxydation. Nach BAUER⁶⁴ entsteht bei der Oxydation von *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin und Sulfid das Sulfonat (XI), bei der Oxydation von *N,N*-Diäthyl-*p*-phenylendiamin in Gegenwart von Sulfid das Sulfonat (XII)



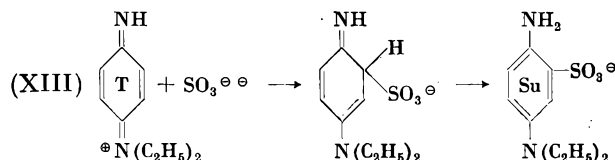
Für die unterschiedliche Substitution wird sterische Hinderung verantwortlich gemacht.

Das kupplungsfähige Farbwirkeroxydationsprodukt, das Chinondiimin T, wird durch Sulfid abgefangen und geht für die Farbwirkung verloren (Gleichung 11), da das entstandene Sulfonat nicht mit Silberhalogenid unter den Bedingungen der praktischen Farbwirkung reagiert.



Nur im Beisein von stärkeren Oxydationsmitteln, wie Ferricyanid, kuppelt auch das Sulfonat zu dem entsprechenden Farbstoffsulfonat⁶⁵.

Die Bildung des Entwicklersubstanzsulfonates (Su) nach Gleichung (11) kann analog zu den Betrachtungen von HENN, TINKER und FIELDING⁶⁶ auf Grund der 1,3-Addition von Chinonen verstanden werden. Was ALLEN und BLATT⁶⁷ für das *p*-Benzochinon ableiten, gilt analog wohl auch für die Chinondiimine.



Die Stöchiometrie der Autoxydation der Farbwirkersubstanz ergibt, daß etwa ein weiteres Mol Sulfid in

⁶² J. PINNOW, *Z. Elektrochem.* 19 (1913).

⁶³ J. PINNOW, *Z. wiss. Photogr.* 27 (1930) 344.

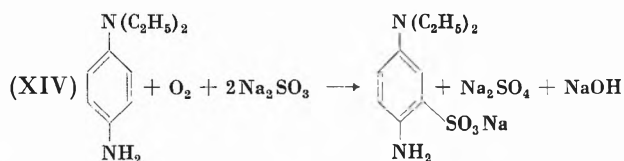
⁶⁴ K. H. BAUER, *J. prakt. Chem.* 6 (1958) 65.

⁶⁵ K. MEYER und H. ULBRICHT, *Z. wiss. Photogr.* 45 (1950) 222.

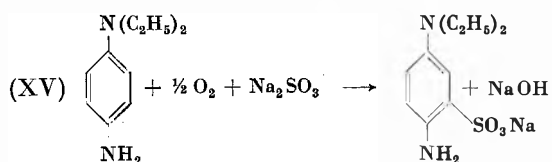
⁶⁶ R. W. HENN, J. F. TINKER und H. L. FIELDING, *Photogr. Sci. Eng.* 4 (1960) 167.

⁶⁷ C. F. H. ALLEN und A. H. BLATT in *Organic Chemistry*, H. GILMAN, Wiley & Sons, New York 1938, Kap. 6, S. 600.

Sulfat umgewandelt wird, und zwar wird hierfür das sekundär aus dem Sauerstoff gebildete Wasserstoffperoxyd verantwortlich gemacht^{68, 69}. Die Bruttoreaktion lautet somit:



Nach Gleichung (11) ist die Bildung des Entwickler-substanzsulfonates (Su) als unerwünschte Nebenreaktion zu betrachten, die Konzentration des Sulfits muß daher in Farbentwicklern niedrig gehalten werden, andererseits kann man mangels eines besseren Antioxydants nicht ganz darauf verzichten. Zur Unterstützung des Sulfits wird häufig Hydroxylamin als weiteres Antioxydant zugesetzt, da dieses farblose Oxydationsprodukte bildet und unter den Bedingungen der Farbentwicklung nicht als Entwicklersubstanz wirkt. MEYER, BRUNE und Mitarbeiter^{65, 69-82} haben ausführlich das Verhalten sulfithaltiger und hydroxylaminhaltiger Farbentwickler bei der Oxydation mit Luft und bei der Entwicklung ohne und mit Kuppler untersucht. Eine besondere Rolle spielt dabei die Vermeidung des unerwünschten Farbschleiers. Ein überraschendes Ergebnis war die zum Teil oxydationsfördernde Wirkung von als Antikalkmittel zugesetzter Äthylendiamintetraessigsäure, wobei das Verhältnis zwischen verbrauchtem Sulfid und Farbentwickler von 2 in Richtung auf 1 herabgesetzt wird⁷⁹.

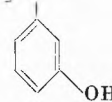
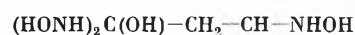


MADER⁶⁸ stellte fest, daß dieser Effekt nur bei Anwesenheit von Spuren von Eisen-III-Ionen beobachtet wird. Der Eisen-III-Komplex der Äthylendiamintetraessigsäure katalysiert die Reaktion von Wasserstoffperoxyd, wahrscheinlich auch die des Sauerstoffes, mit dem *p*-Phenylendiaminderivat.

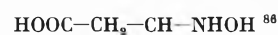
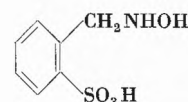
Nach MEYER⁸³ wirkt die Äthylendiamintetraessigsäure auch auf Hydroxylamin ein, wobei die Selbst-

zersetzung desselben unter Bildung von N_2 und NH_3 gefördert wird.

Als weitere Antioxydantien für Farbentwickler sollen neben Hydroxylamin Ascorbinsäure und Tetronsäure⁸⁴ und 1,3-Diamino-2-propanoltetraessigsäure⁸⁵ geeignet sein. Anstelle des Hydroxylamins werden stabilere Derivate desselben, wie



oder



oder



vorgeschlagen.

3246. Sonstige Nebenreaktionen

Im stärker alkalischen *pH*-Gebiet finden, besonders wenn die Kupplerkonzentration im Verhältnis zum kupplenden Entwickleroxydationsprodukt (Chinondiimin T) klein ist, Nebenreaktionen statt, die zum Teil zu farbigen Produkten führen. GERBAUX⁸⁷ konnte bei der präparativen Herstellung der Azomethinfarbstoffe aus Pyrazolonen und *p*-Amino-*N*-diäthylanilin als Nebenprodukte das *p,p'*-Diäthylaminoazobenzol und wahrscheinlich das 2,6-Diäthylaminophenazin finden. Auch bei der Autoxydation von alkalischen Farbentwicklern ohne Sulfidzusatz werden diese Produkte gebildet.

325. Anwendung der Untersuchungsergebnisse auf die Verhältnisse in der photographischen Schicht

Die Verhältnisse in der photographischen Schicht sollen anhand des Schemas der Abb. 5, in welchem alle im Bereich der praktischen Farbentwicklung bisher genauer bekannten Reaktionen zusammengestellt sind, diskutiert werden. Nach VITTUM und WEISSBERGER³ sollte man die Oxydationsreaktionen (1) und (2) in der photographischen Schicht als Gleichgewichtsreaktionen betrachten, da die Entwicklungsgeschwindigkeit durch Zugabe von Kuppler erhöht wird. Vielleicht handelt es sich aber auch nur um die Verhinderung der Abscheidung von festen entwicklungshemmenden Folgeprodukten an der Kornoberfläche durch die Farbkupplung, dann könnte man nicht von einem echten Gleichgewicht sprechen.

Im allgemeinen werden die Reaktionen (7) und (8), wie bereits dargelegt, vernachlässigt werden können.

⁶⁸ P. M. MADER, *Photogr. Sci. Eng.* 3 (1959) 173.

⁶⁹ K. MEYER und W. BRUNE, *Z. wiss. Photogr.* 46 (1951) 135.

⁷⁰ K. MEYER und W. BRUNE, *Z. wiss. Photogr.* 46 (1951) 169.

⁷¹ K. MEYER und W. BRUNE, *Z. wiss. Photogr.* 46 (1951) 174.

⁷² K. MEYER und W. BRUNE, *Z. wiss. Photogr.* 47 (1952) 129.

⁷³ W. BRUNE, *Z. wiss. Photogr.* 47 (1952) 137.

⁷⁴ W. BRUNE und U. KRONACHER, *Z. wiss. Photogr.* 48 (1953) 1.

⁷⁵ W. BRUNE und U. KRONACHER, *Z. wiss. Photogr.* 48 (1953) 6.

⁷⁶ W. BRUNE und U. KRONACHER, *Z. wiss. Photogr.* 48 (1953) 145.

⁷⁷ W. BRUNE und U. KRONACHER, *Z. wiss. Photogr.* 48 (1953) 158.

⁷⁸ K. MEYER, *Z. wiss. Photogr.* 48 (1953) 232.

⁷⁹ K. MEYER und L. ROTH, *Z. wiss. Photogr.* 49 (1954) 10.

⁸⁰ K. MEYER und L. ROTH, *Z. wiss. Photogr.* 50 (1955) 57.

⁸¹ W. BRUNE, *Z. wiss. Photogr.* 50 (1955) 63.

⁸² W. BRUNE und U. KRONACHER, *Z. wiss. Photogr.* 50 (1955) 78.

⁸³ K. MEYER, *Bild u. Ton* 7 (1954) 69.

⁸⁴ DAS 1057875 (1958).

⁸⁵ U.S. Pat. 2875049 (1956).

⁸⁶ DP, Anm. G 19898 (57 b) (1956).

⁸⁷ R. GERBAUX, *Bull. Soc. Chim. Belge* 58 (1949) 498.

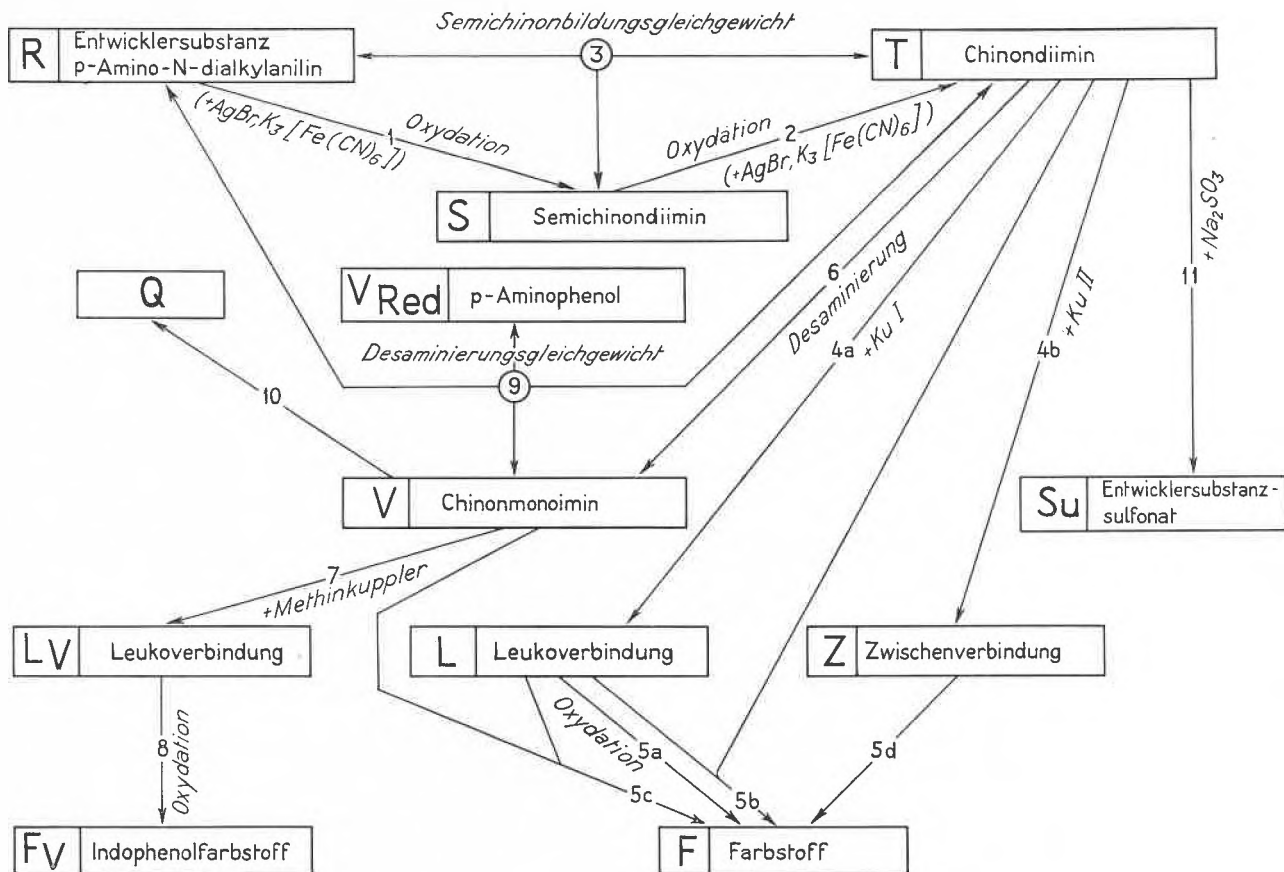


Abb. 5. Schema der oxydativen Farbkupplung und eventueller Nebenreaktionen im alkalischen pH-Gebiet

Auch die Reaktion (5 a) ist wegen des ortsfest gelagerten Silberhalogenids bei Ausschluß von physikalischer Entwicklung unwahrscheinlich. Die Oxydation der Entwicklersubstanz zum Chinondiimin findet an der Oberfläche der belichteten Silberhalogenidkörner statt. Ist der Kuppler diffusionsfest in der wäßrigen Phase gleichmäßig verteilt, so muß das während der Durchentwicklung des Einzelkorns entstehende kupplungsfähige Chinondiimin T, je später es während der Einzelkornentwicklung entsteht, um so längere Wege zurücklegen, bis es auf ein noch nicht umgesetztes Kupplermolekül stößt. Die Konzentration von T nimmt in dem Maße während seines Weges ab, wie T durch Reaktion mit dem Kuppler (Gleichung 4), aber auch bei Kupplern ohne Substituent durch Oxydation der Leukoverbindung (Gleichung 5 b) und durch die Konkurrenzreaktionen 6 und 11 verbraucht wird. Besonders die Desaminierung (Gleichung 6) läßt im Bereich der praktischen Farbentwicklung schnell die Konzentration von T abfallen. Das Gleichgewicht (9) ist direkt an der Kornoberfläche, da hier T groß und V und R klein sind, ganz nach links verschoben, mit zunehmendem Abstand von der Silberhalogenidoberfläche nehmen V durch die Desaminierung (6) und R laufend zu und T ab, das Gleichgewicht (9) verschiebt sich nach rechts, d. h. die Desaminierungsreaktion (6) wirkt sich in einem gewissen Abstand weniger in einer Konzentrationserniedrigung von T als in einer solchen von R aus.

T wird daher schließlich fast allein durch die Kupplungsreaktion abnehmen.

Die Folge dieses Ineinandergreifens von Desaminierung (6) und Gleichgewicht (9) ist eine Konzentrationsabnahme des Farbstoffes senkrecht von der Silberhalogenidoberfläche weg. Es entstehen in der gequollenen Schicht etwa kugelförmige Farbstoffanhäufungen mit einer radialen Abnahme der Konzentration, während man ohne Desaminierung einen totalen Umsatz sämtlichen Kupplers bis zur Erschöpfung des Chinondiimins und damit scharfe Farbränder erwarten sollte.

Aus Gründen der Schärfe soll der Diffusionsweg vom Korn in die Schicht hinein möglichst kurz sein. Bei Mehrschichtenmaterialien haben lange Diffusionswege des Oxydationsproduktes oder des als Oxydationsmittel wirkenden Chinonmonoimins außerdem eine Mitkupplung in den Nachbarschichten und damit unreinere Farben zur Folge.

Bei konstantem diffusionsfestem Kuppler bedingt eine aktivere Entwicklersubstanz, bei der Reaktion (1) und (2) sehr schnell verläuft, ein schnelles Angebot von T an der Kornoberfläche und wegen des größeren Konzentrationsgefälles eine schnellere Diffusion in die Schicht hinein. Da nach HÜNIG und RICHTERS⁴² eine aktivere Entwicklersubstanz, welche ein niedriges Redoxpotential hat, eine kleine Kupplungsgeschwindigkeit besitzt, müßten relativ große Diffusionshöfe um das Korn die Folge

sein. Ein aktiverer Kuppler bedingt andererseits bei konstantem Entwickler eine Vergrößerung der Kupplungsgeschwindigkeit und damit kleinere Diffusionshöfe.

Nach BROMBERG und WILENSKI³² sind feinkörnige Emulsionsschichten und hoher Gehalt an diffusionsfestem Kuppler für eine gute Bildqualität anzustreben. Eine feinkörnige Emulsionsschicht bedingt auch kleinere Diffusionshöfe. Eine Erhöhung der Kupplerkonzentration bewirkt eindeutig eine Vergrößerung der Kupplungsgeschwindigkeit und damit eine Verkleinerung der Diffusionshöfe und eine Verringerung der Mitkupplung von Nachbarschichten.

Die Kinetik der praktischen Farbkupplung weicht, wie Untersuchungen von TONG^{38, 39} mit Polyäthylenoxyd-zugaben gezeigt haben, gegenüber den Modellversuchen in wäßriger Lösung etwas ab. Bei Kupplern, welche durch eine Kohlenwasserstoffkette diffusionsfest gemacht wurden, hat die Länge dieser Kette einen verzögernden Einfluß auf die Kupplungsgeschwindigkeit. Kuppler, welche in organischen Lösungsmitteln gelöst und dann einmulgiert wurden, dissoziieren auch etwas in der organischen Phase, die Dissoziationskonstanten liegen aber anders. Eine wesentliche Rolle spielt hier die Verteilung des Kupplers zwischen organischer und wäßriger Phase.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

Analyse par activation aux neutrons des isotopes à courtes périodes*

Dans un article précédent¹, nous avons exposé le problème du dosage de traces. Rappelons que pour qu'il soit possible, il faut:

- disposer d'une méthode très sensible et parfaitement mise au point,
- éviter le plus possible les contaminations et pouvoir les évaluer de façon précise ou procéder de telle sorte qu'elles ne soient pas gênantes,
- choisir un processus tel que les pertes, qui sont inévitables lorsqu'on dose par voie chimique des quantités inférieures au μg , puissent être exactement déterminées.

L'activation aux neutrons thermiques est l'une des rares méthodes qui répondent de façon satisfaisante à ces trois impératifs. Le principe en a été donné par D. MAPPER dans *Chimia*²; nous ne reviendrons donc que sur quelques points fondamentaux.

L'activation aux neutrons (cps) qui résulte de l'irradiation de N atomes d'un élément déterminé, pendant un temps t au moyen d'un flux f de neutrons ($\text{n}/\text{cm}^2/\text{s}$) est donné par la formule

$$(1) \quad A_t = f \cdot N \cdot \sigma \cdot \theta \left(1 - e^{-\frac{0,693 t}{T}} \right)$$

dans laquelle σ est la section efficace, θ la fraction isotopique et T la période de l'isotope radioactif formé.

On a donné le nom de facteur de saturation S à l'expression:

$$S = \left(1 - e^{-\frac{0,693 t}{T}} \right)$$

Les mesures se feront sur les rayons γ plus sélectifs et dont l'intensité est plus facile à mesurer, les phénomènes d'absorption étant le plus souvent négligeables.

Après irradiation de l'échantillon dans la pile, on effectue le spectre gamma au moyen d'un spectromètre à un ou plusieurs canaux. La position des pics sur les abscisses (fig. 2 et 3) donne l'énergie des rayons (MeV) et permet d'identifier l'isotope qui les émet. La hauteur des pics est, d'autre part, proportionnelle à A_t , donc au nombre d'atomes radioactivés et permet de connaître la concentration de l'élément qui leur a donné naissance. S'il se forme lors de l'irradiation plusieurs isotopes radioactifs, la détermination directe sans mise en solution n'est possible que si les spectres de ces divers isotopes ne se superposent pas à celui qui sert au dosage, sinon il faudra avoir recours à un certain nombre de séparations chimiques, ce qui est le cas le plus fréquent.

Sensibilité. Isotopes à courtes et longues périodes

La formule (1) montre que la sensibilité de la méthode par activation dépend:

- de l'intensité du flux de neutrons f (cette dernière est donc fixée par le réacteur utilisé),
- de σ et θ (valeurs se rapportant à l'atome irradié),
- du nombre d'atomes N , c'est-à-dire de la concentration de l'élément à doser, qui est donc relativement très faible, puisqu'il s'agit de doser des traces de substance.

La sensibilité est directement proportionnelle à ces trois facteurs qui sont en somme déterminés par les conditions de l'analyse et que nous ne pouvons donc pas modifier. Par contre, la sensibilité dépend aussi du facteur de

* Résumé d'une conférence donnée à l'assemblée d'été de la Société Suisse de Chimie, le 23 septembre 1961 à Bienne.

¹ D. MONNIER, *Chimia* 13 (1959) 314.

² D. MAPPER, *Chimia* 14 (1960) 241.

saturation $S = 1 - e^{-\frac{0,693t}{T}}$ et croît avec lui. Il varie de 0 à 1 lorsque le temps t varie de 0 à l'∞. Pour avoir une sensibilité maximum, il faut donc que le facteur de saturation soit aussi proche que possible de 1, c'est-à-dire que le rapport t/T soit très grand ce qui implique que $t \gg T$. Pratiquement, comme le montre la courbe de la fig. 1, il est inutile que t soit plus grand que $5T$. On se

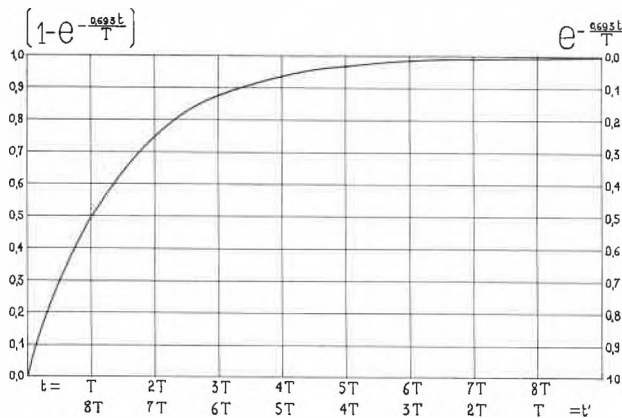


Fig. 1. Activation et désintégration

contente même souvent de $t = 2T$ et parfois même moins lorsqu'on gagne sur le temps t plus qu'on perd en sensibilité.

Il est évident que plus t sera petit, plus le dosage sera rapide et plus le temps d'occupation de la pile (qui est

coûteux) sera court. Mais t ne peut être petit que si T l'est encore davantage. D'où l'intérêt d'utiliser pour le dosage, des isotopes à courtes et très courtes périodes.

Si les spectres γ des isotopes qui se forment au cours de l'irradiation n'interfèrent pas avec celui de l'isotope à doser, la détermination directe de l'activité peut se faire en quelques secondes et même moins si on dispose d'un appareillage perfectionné. Malheureusement, le plus souvent, des séparations seront nécessaires, elles devront être très rapides et d'autant plus que T sera plus petit. Pour le cobalt 60 m p.ex. ($T = 10,5$ min) la sensibilité diminue de moitié toutes les 10 minutes environ. Le problème analytique doit donc être complètement ré-examiné à ce point de vue et de nouvelles techniques devront être introduites.

Quelle que soit la méthode de séparation utilisée, il est évident qu'on ne peut éviter les pertes qui, dans certains cas sont très élevées (plus de 50%). Quant aux contaminations, il n'y a pas à en tenir compte puisque les impuretés provenant des réactifs, des récipients ou des poussières, ne présentent pas de radioactivité à moins que l'air du laboratoire ou les parois des ustensiles ne renferment des isotopes instables.

Détermination des pertes

Pour la mesure exacte des pertes, deux méthodes sont possibles, l'une radiochimique que nous croyons originale, l'autre chimique ou physique-chimique. En quelques mots et à titre d'exemple, nous allons résumer un tra-

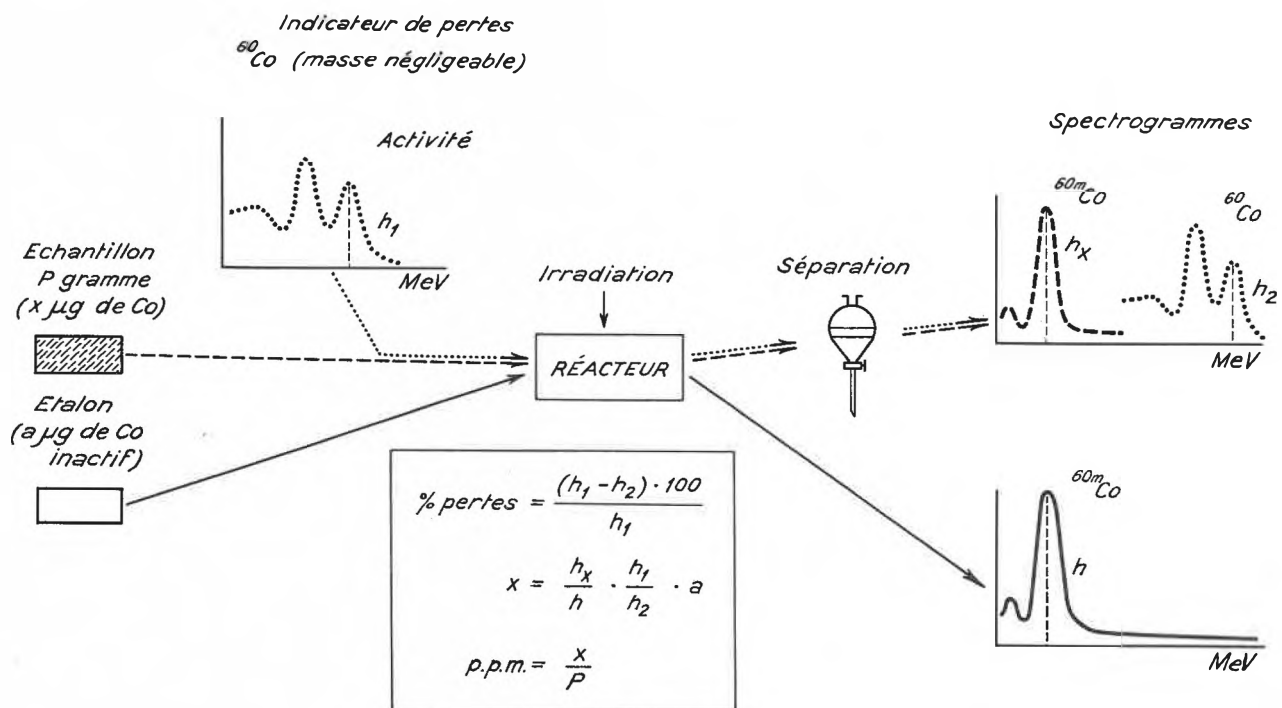


Fig. 2. Dosage de traces par activation

Isotopes à courte période
Indicateur radiochimique de pertes

vail³ que nous avons fait sur les isotopes à courtes périodes. Il s'agissait de doser des traces de cobalt dans un échantillon renfermant du fer et du manganèse. Le cobalt naturel ⁵⁹Co, soumis aux neutrons d'un réacteur donne deux isotopes radioactifs le cobalt 60; $T = 5,2$ ans, rayon γ : 1,17 et 1,33 MeV, et le cobalt 60 m; $T = 10,5$

tillon renfermant du manganèse actif dont les rayons γ gênent, une séparation s'impose. Il s'agit de choisir, parmi le grand nombre de celles que nous proposons les techniques analytiques, la plus rapide. La plupart sont inutilisables parce que trop longues, y compris celle des échangeurs d'ions. Les meilleurs résultats ont été obtenus

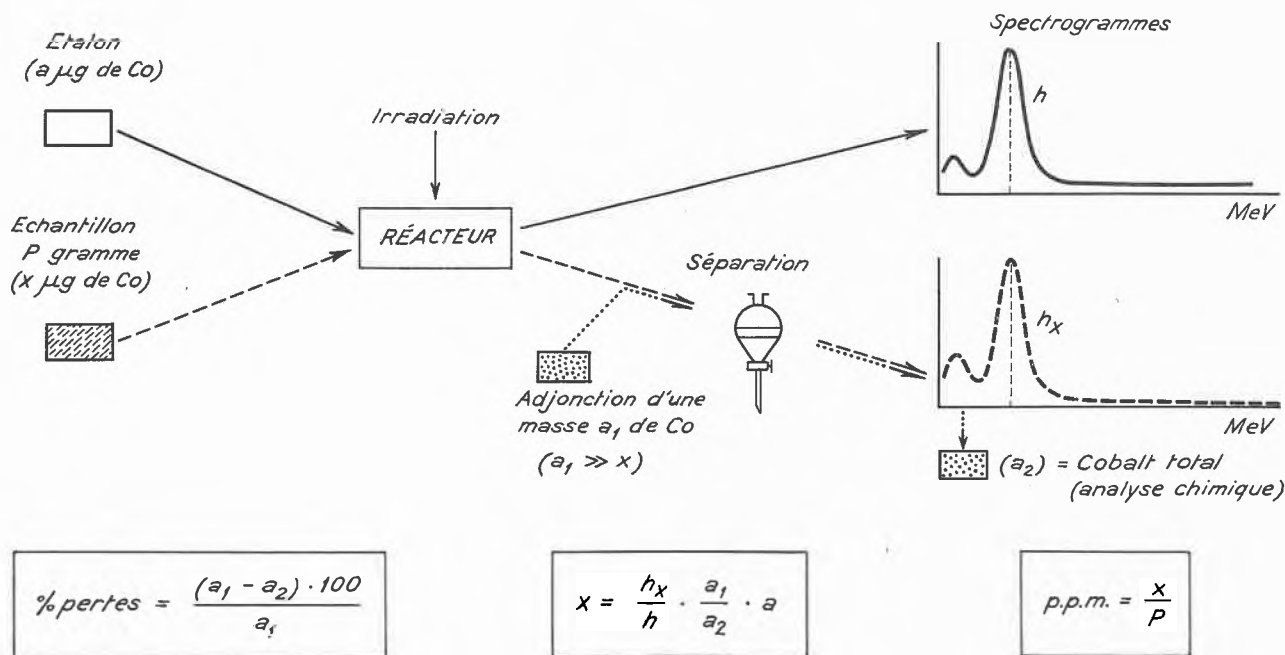


Fig. 3. Détermination des pertes
Méthode chimique

min, rayon γ : 0,059 MeV. C'est ce dernier qui nous a servi au dosage. Les figures 2 et 3 en donnent la marche à suivre.

Dans les deux méthodes, on irradie simultanément un étalon de teneur connue en cobalt ($a \mu\text{g}$) et l'échantillon ($x \mu\text{g}$ de cobalt). Après une irradiation de 20 min environ, on effectue le spectre gamma de l'étalon et on mesure la hauteur (h) du photopic du cobalt 60 m à 0,059 MeV, compte tenu du temps de désintégration t' (voir plus loin). Elle est proportionnelle à l'activité de cet isotope donc aussi à la concentration de l'élément à doser. Les pics du cobalt 60 n'apparaissent pas sur le spectre, la longue période de celui-ci fait qu'il ne s'en forme que des quantités telles, dans le temps consacré à l'activation (20'), que les radiations émises sont indécélables.

Pour la détermination radioactive des pertes (fig. 2), on ajoute à l'échantillon, avant l'irradiation pour gagner du temps, un peu de cobalt 60 de masse négligeable dont on a établi le spectre gamma. L'activité de cet isotope est donc exactement connue par la hauteur h_1 du pic correspondant à 1,33 MeV. Après l'irradiation, l'échan-

par extraction; en effet, en une seule opération de quelques minutes, il est possible de séparer avec le toluène et le β -nitroso- α -naphtol, 70 à 80% de cobalt et ceci sans dispositif spécial. Après séparation du manganèse et du fer, le spectre gamma de la fraction renfermant le cobalt donne trois pics caractéristiques, celui de cobalt 60 m (0,059 MeV) de hauteur h_x et les deux du cobalt 60 (1,17 et 1,33 MeV) dont nous mesurons la hauteur h_2 du second. La différence entre h_1 et h_2 permet de calculer les pertes. On fait la correction sur h_x et on compare la valeur obtenue avec celle de l'étalon (h) qui correspond à $a \mu\text{g}$ du cobalt. Il est alors facile de calculer la teneur en cobalt de l'échantillon (voir fig. 2).

Pour la détermination des pertes par voie chimique (fig. 3), on ajoute à l'échantillon, après irradiation, une quantité connue exactement et relativement grand a_1 (qq. mg) de cobalt inactif, on effectue diverses opérations analytiques puis on mesure, d'une part, l'activité du cobalt 60 m (h_x) et, d'autre part, on détermine par spectrophotométrie (ou toute autre méthode) la quantité totale de cobalt restant (a_2). De a_1 et a_2 , on détermine les pertes et on procède comme indiqué dans la fig. 3.

³ D. MONNIER et W. HAERDI, *Helv. Chim. Acta XLIV* (1961) 1565.

Tableau 1: Dosage de traces

	Avantages	Inconvénients
<i>Méthode d'activation</i> (isotopes de moyennes et longues périodes)	Sensibilité Pertes calculables Pas de contaminations gênantes	Appareillage coûteux Forte radioactivité Danger : a) Radiations externes b) Radiations internes Irradiations longues (temps d'occupation de la pile) Dosages de longue durée Contamination radioactive des récipients
<i>Méthode d'activation</i> (isotopes de courtes et très courtes périodes)	Sensibilité Pertes calculables Pas de contaminations gênantes Pas de danger dû aux poussières et vapeurs radioactives Irradiation très courte Dosages très rapides Pas de contaminations des récipients	Appareillage coûteux, (mais rapport $\frac{\text{coût app.}}{N. \text{ d'anal}}$ faible) Danger des radiations externes seulement Méthodes de séparations très rapides Nécessité d'être à proximité d'un générateur de neutrons
<i>Méthodes chimiques</i>	Pas de danger dû à la radioactivité Appareillage peu coûteux Pas de contamination des récipients	Pertes et contaminations difficiles à évaluer Sensibilité moindre Analyses de longue durée

Mesure du temps t'

Il est évident que les hauteurs h et h_x se rapportant au cobalt 60 m ont été calculées, pour le temps $t' = 0$, c'est-à-dire à ce qu'elles étaient à la fin de l'irradiation. En effet, l'activité A_t de l'isotope forme, donnée par la formule (1) décroît très rapidement si T est petit. Cette décroissance peut être calculée par la formule :

$$A_{t'} = A_t \cdot e^{-\frac{0,693 t'}{T}}$$

t' étant le temps qui s'écoule entre la fin de l'irradiation et le moment où, lors du tracé du spectre gamma, on passe par le maximum du pic servant à la mesure de l'activité $A_{t'}$ soit le pic 0,059 MeV pour le cobalt 60 m (spectromètre à 1 canal).

Il ressort de cette formule que le rapport $\frac{t'}{T}$ doit être aussi petit que possible (v. fig. 1, ordonnées de droite et abscisses inférieures). Si, par exemple $\frac{t'}{T} = 1$, la sensibilité au moment de la mesure est diminuée de moitié. Ainsi toutes les opérations qui se font entre la fin de l'irradiation et la mesure d'activité devront être aussi rapides que possible et ceci d'autant plus que T sera petit. En pratique, si on ne dispose pas d'un matériel très perfectionné, il sera difficile d'utiliser des isotopes dont T est inférieur à la minute.

Remarques

Dans la méthode radiochimique, le spectre du cobalt 60 et celui du cobalt 60 m n'interfèrent pas si la quantité d'indicateur (^{60}Co) n'est pas trop grande. La mesure des activités se fait donc sans difficultés. Dans le cas contraire par contre, en effectuerait la mesure de l'activité de l'indicateur de longue période après la disparition totale de l'isotope utilisé pour le dosage. Dans le cas du cobalt 60 m p. ex., après une heure il ne reste plus que le $1/100^e$ à peu près de l'activité initiale et le $1/1000$ après $1 \frac{1}{2}$ h.

D'autre part, il est préférable d'effectuer la mise en solution qui peut être assez longue, avant l'irradiation. Au cours de cette opération, il faut évidemment éviter toute contamination.

En ce qui concerne les pertes, il faudra examiner dans chaque cas s'il est préférable d'augmenter la rapidité des opérations au dépens des pertes ou au contraire s'il vaut mieux sacrifier quelques minutes pour une séparation plus minutieuse, car la sensibilité est fonction de ces deux facteurs.

Le tableau 1 résume les avantages et les inconvénients de chaque méthode.

D. MONNIER

Ecole de Chimie, Université de Genève

Zur Kenntnis der Chemie einfacher β -Hydroxyfurane

1. Mitteilung über einfache β -Hydroxyfurane*

Auf die sogenannten « β -Hydroxyfurane» stießen wir erstmals, als wir unsere Muscarinsynthese ausarbeiteten¹. Das Schlüsselprodukt $C_8H_{13}O_2N$ (I) zur Synthese sämtlicher Muscarinomere wies keine Enoleigenschaften auf, sondern lag als ungesättigtes Keton vor. Das unsubstituierte β -Hydroxyfuran ist in der Literatur jedoch als phenolische Verbindung beschrieben worden². Es sind aber Zweifel an der Struktur dieser Verbindung mehrmals geäußert worden³. Zudem ist über die Chemie einfacher, d. h. nichtaromatisch substituierter bzw. kondensierter β -Hydroxyfurane sehr wenig bekannt. Wir haben deshalb die ausgearbeitete Reaktionsfolge zur Synthese nichtbasisch substituierter β -Hydroxyfurane benutzt:

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 23. September 1961 in Biel.

¹ C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 2462; C. H. EUGSTER, F. HÄFLIGER, R. DENSS und E. GIROD, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 205.

² H. H. HODGSON und R. R. DAVIES, *J. Chem. Soc.* 1939, 806, 1013.

³ A. P. DUNLOP und F. N. PETERS, *The Furans*, Reinhold, New York 1953, S. 174 ff. – P. S. BAILEY und J. V. WAGGONER, *J. Org. Chem.* 15 (1950) 159. – M. P. CAVA, C. L. WILSON und C. J. WILLIAMS jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 2303. – ADRIEN ALBERT, *Heterocyclic Chemistry*, London 1959, S. 211 ff. – A. R. KATRITZKY und J. M. LAGOWSKI, *Heterocyclic Chemistry*, London 1960, S. 189.

Pyrotritorsäurehydrazid (II)⁴ wurde nach CURTIUS abgebaut und ins Benzylurethan (V) bzw. Isopropylurethan (IV) ($C_{14}H_{15}NO_3$) bzw. $C_{10}H_{15}NO_3$ übergeführt. Hydrolyse der Urethane mit 6-n H_2SO_4 -Äthanol (2:1) während 5 Stunden bei 100° lieferte das gesuchte 2,5-Dimethyl- Δ^2 -furenidon-(4) (VI), $C_6H_8O_2$.

Seine Reindarstellung ist nicht einfach. Sie erfolgte im wesentlichen durch Destillation an einer Drehbandkolonne sowie durch mehrfaches Chromatographieren der Spitzenfraktionen an Kieselgel-Celite mittels Benzol-Äther-Gemischen. Eigenschaften: Kp. 70–71°/13 mm; λ_{max} 260 m μ , ϵ_{max} 12200 (Alkohol); farbloses Öl mit starkem Geruch nach frischgebackenem Brot; wenig löslich in Wasser, jedoch hygroskopisch; färbt sich an der Luft rasch gelblich; polymerisiert beim Stehen zu strukturell unbekanntem harzigen Produkten; reduziert Neßlers, Fehlings sowie Tollens' Reagens schon in der Kälte. Hypojodit baut die Substanz sehr rasch zu Jodoform ab. Die Eisenchloridreaktion ist zunächst negativ, nach einigem Stehen aber braunrot.

⁴ H. B. STEVENSON und J. R. JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 59 (1937) 2529.

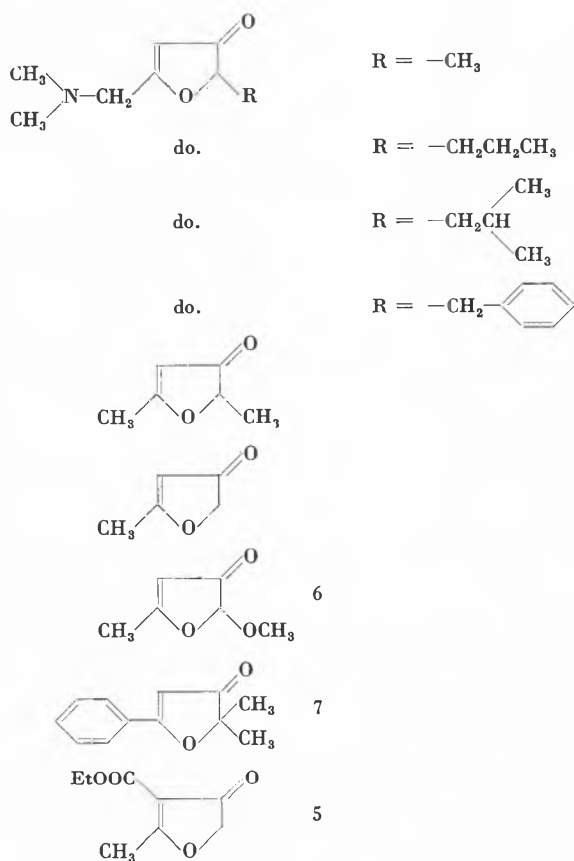


Tabelle I

	cm ⁻¹		ϵ	
	1712	1604	261 m μ	10300
	1706	1608	262	10100
	1706	1610	261	10920
	1704	1604	265	8750
	1712	1610	260	12200
	1706	1610	258,5	?
6	1715	1608	?	?
7	1701	1610	220 242 303	8980 8170 18300
5	1718/1709	1608	212 260	10160 12200
		CCl ₄		Äthanol

2-Methyl- Δ^2 -furenidon-(4) ($C_5H_6O_2$), VIII, wurde aus VII (Substanz «B» von BECKER⁵) durch Verseifen mit 4-n H_2SO_4 unter Rückfluß und gleichzeitiger Decarboxylierung hergestellt. Die Substanz konnte bisher nicht analysenrein erhalten werden. Die Synthese des unsubstituierten Furenidons ist bisher noch nicht gelungen.

UV- sowie IR-Spektren der verschiedensten Furenidone (vgl. Tabelle) beweisen eindeutig das Vorliegen von $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketonen. Ein Enolgehalt (« β -Furanolform») gibt sich im IR und NMR nicht zu erkennen (geschätzte Nachweisgrenze etwa 1% Enolgehalt). Zusatz einer starken organischen Base (Triäthylamin) zu einer alkoholischen Lösung von VI oder VII verschiebt das Maximum der UV-Absorption nicht. Die in der Tabelle aufgeführten Furenidone mit basischer Seitenkette⁹ verhalten sich wie die nichtbasischen Furenidone.

O-Alkylierungen und O-Acylierungen an VI blieben erfolglos. Hingegen kann VII ohne Schwierigkeit mittels Essigsäureanhydrid/Natriumacetat (8 Stunden bei 100°) in ein Enolacetat $C_{10}H_{12}O_5$ (Kp. etwa 70°/0,1 Torr, λ_{max} 246 m μ in Alkohol; IR (CCl_4): 1795/1767 (Enolacetat), 1718 (Ester), 1618 (Furandoppelbindung) übergeführt werden.

Alkali baut VI rasch zu Essigsäure und Acetoin (IX) ab. Das Furenidon VI besitzt reduzierten Carbonylcharakter (bildet kein normales Semicarbazon, Phenylsemicarbazon, *p*-Nitrophenylsemicarbazon). Die Formulierung als zyklische Enoläther erklärt die Säurestabilität der Furenidone nicht. Unserer Ansicht nach sind die Furenidone vielmehr als *vinylloge Lactone* aufzufassen, wobei eine Resonanzstabilisierung im Sinne der Grenzformeln X möglich erscheint.

Bemerkungen

1. Einfache « β -Hydroxyfurane» existieren nicht in der Furanform. Sie liegen als $\alpha\beta$ -ungesättigte Ketone vor. Für sie wird der Name *Furenidone* in Anlehnung an Furanidin (Tetrahydrofuran) vorgeschlagen.
2. Das von HODGSON und DAVIES beschriebene β -Hydroxyfuran hat nicht die Eigenschaften unserer Furenidone. Wahrscheinlich stellt es kein β -Hydroxyfuran vor. Für das von VOTOČEK und MALACHTA aus Keto-

rhamonsäure hergestellte «2-Methyl-3-hydroxyfuran»⁸ ist eine Furenidonstruktur nicht auszuschließen.

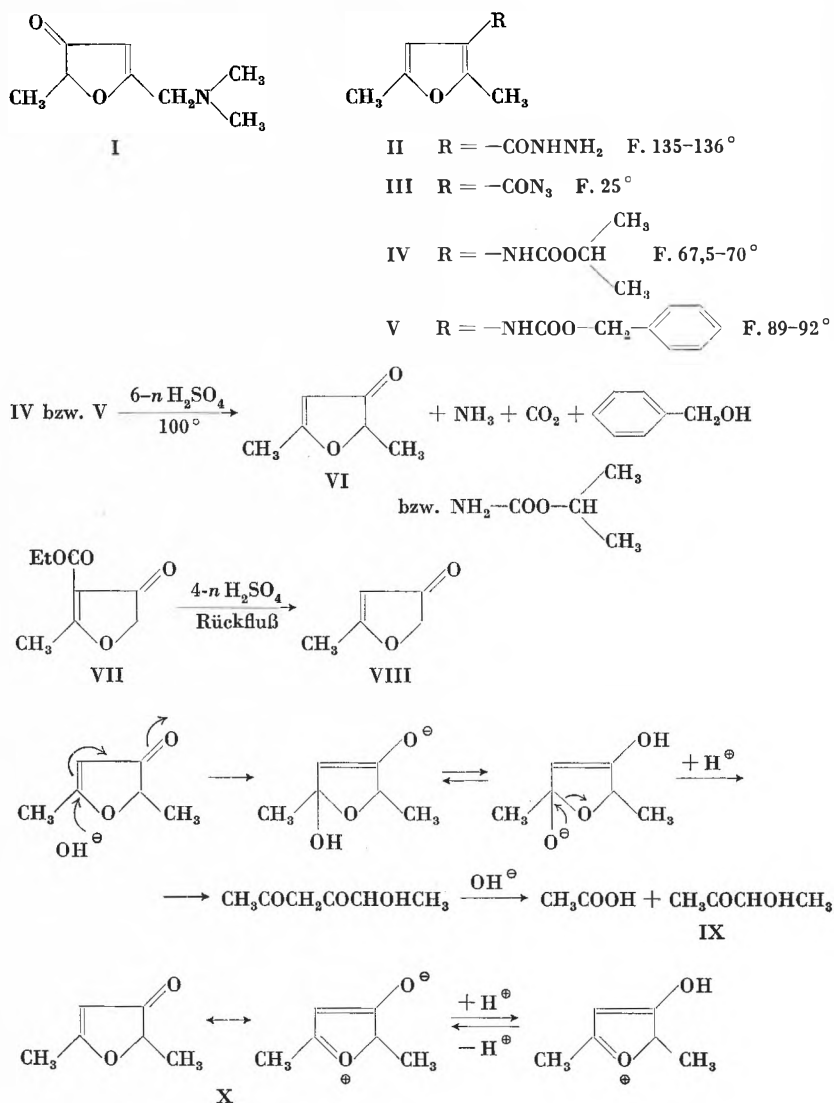
3. Furenidone sind gegenüber Säuren sehr stabil. Sie sind alkaliempfindlich, wobei der Ring aufgespalten wird. Furenidone entsprechen in ihren allgemeinen Eigenschaften eher vinyllogen Lactonen als $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketonen.
4. Kernresonanzspektren stehen im Einklang mit den angegebenen Furenidonstrukturen. Sie werden in der ausführlichen Mitteilung diskutiert werden.

Diese Arbeit wurde unterstützt vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 1763 « β -Hydroxyfurane») sowie von der J. R. Geigy AG, Basel.

C. H. EUGSTER, KURT ALLNER⁹
und RUTH ELLEN ROSENKRANZ¹⁰

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Formelschema



⁵ A. BECKER, *Helv. Chim. Acta* 32 (1949) 1114. - R. RICHTER, *Helv. Chim. Acta* 32 (1949) 1123, 2318, 33 (1950) 20, 35 (1952) 478, 1115.

⁶ H. HENECKA, *Chem. Ber.* 82 (1949) 32. Die Substanzprobe verdanken wir den Herren Prof. Dr. M. VISCONTINI und W. TRABER.

⁷ Bullatenon: W. PARKER, R. A. RAPHAEL und D. I. WILKINSON, *J. Chem. Soc.* 1958, 3871. Wir sind Herrn Prof. Dr. A. RAPHAEL, Glasgow, für die Übersendung einer Probe reinen Bullatenons sehr dankbar.

⁸ E. VOTOČEK und S. MALACHTA, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1 (1929) 449, 4 (1932) 87.

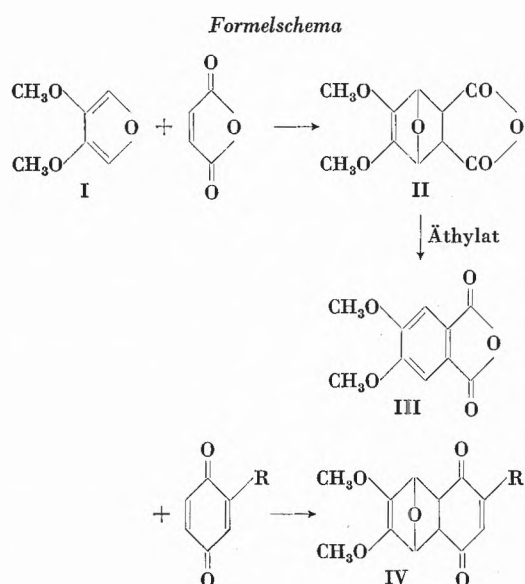
⁹ Die basisch substituierten Furenidone sind in der Dissertation KURT ALLNER, Universität Zürich 1960, beschrieben.

¹⁰ Diplomarbeit Universität Zürich 1959.

Diels-Alder-Reaktionen mit einem aktivierten Furan: 3,4-Dimethoxyfuran

2. Mitteilung in der Reihe « β -Hydroxyfurane»*

Es ist bisher nie gelungen, Furan mit einfachen Chinonen zu stabilen Addukten zu vereinigen. Substitution des Furans durch α -Acetoxygruppen führt nicht zu einer wesentlichen Erhöhung der Dienaktivität¹. Demgegenüber stellen wir fest, daß 3,4-Dimethoxyfuran $C_6H_8O_3$, I, ein recht aktives Dien darstellt. Seine Darstellung erfolgte nach W. M. HOEHN². Sdp. 71,5 bis 72°, λ_{max} 212 m μ , ϵ 7000 (Alkohol); IR (CCl₄) zwei intensive Banden in der Doppelbindungsregion (bei 1631 und 1570 K).



I reagiert mit Maleinsäureanhydrid exotherm zum stabilen Addukt II ($C_{10}H_{10}O_6$, F. 92–93°, IR (KBr) 1866/1786 (Anhydrid), 1692 (gespannte, cisoider Endiolätherdoppelbindung). Die Struktur des Adduktes ergibt sich aus der mit Äthylat bewerkstelligten Wasserabspaltung, die zur Metahemipinsäure bzw. deren Anhydrid III führte. Im NMR-Spektrum des Produktes II erscheinen nur drei Arten von Protonen, die im Verhältnis 2 : 2 : 6 stehen.

Die gespannte Doppelbindung in II reagiert leicht mit Phenylazid zu einem Triazolinderivat, $C_{16}H_{15}N_3O_6$, F. 177°. Die Doppelbindung lagert auch leicht Halogene an. Das Dibromid konnte kristallisiert werden: F. 121,5°, $C_{10}H_{10}Br_2O_6$, IR: 1869/1786 (in Chlf).

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 23. September 1961 in Biel.

¹ M. P. CAVA, C. L. WILSON und C. J. WILLIAMS jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 2303.

² *Chem. Abstr.* 31 (1937) 1800.

I und Benzochinon ergeben ein gelbes Addukt IV ($R = H$), $C_{12}H_{12}O_5$, F. 90–91°, λ_{max} 220/370 m μ ³, IR 1695 (Doppelbindung), 1678/1661 (Endiongruppierung). Die Substanz ist instabil und läßt sich nicht unzersetzt im Hochvakuum sublimieren. Über ihre sterische Einheitlichkeit können noch keine Aussagen gemacht werden.

I und Toluchinon kondensieren zum homologen Addukt IV ($R = CH_3$), $C_{13}H_{14}O_5$, F. 80°, IR (KBr) 1695, 1672, 1623 K. Eine eventuell mögliche quaternäre Stellung der Methylgruppe, die aus einer Diels-Alder-Addition an der substituierten Stelle des Toluchinons folgen würde, konnte am kristallisierten Produkt durch NMR-Messungen ausgeschlossen werden⁴: Die Methylgruppe befindet sich an einem ungesättigten C-Atom. Über die sterische Einheitlichkeit dieses Adduktes kann ebenfalls noch keine Aussage gemacht werden. Versuche zur Enolisierung der Endionsysteme in IV gelangen bisher nicht; es konnten keine Hydrochinone hergestellt werden. Desgleichen verliefen Oxydationsversuche zu entsprechenden Chinonen bisher negativ.

I wurde ferner kondensiert

- mit Maleinsäuredimethylester ($C_{12}H_{16}O_7$, Öl, Sdp. 115–120°, 0,001 Torr, im Kugelrohr),
- mit Acrylnitril ($C_9H_{11}NO_3$, Öl, Sdp. 100–105°, 0,001 Torr, Kugelrohr),
- mit Acrylsäuremethylester ($C_{10}H_{14}O_5$, Öl, Sdp. 85–90°, 0,001 Torr, Kugelrohr).

Diels-Alder-Kondensationen mit 3,4-Dimethoxyfuran führen demnach in solchen Fällen direkt zu sonst nicht leicht zugänglichen *Endioläthern*. Die Reaktionsfähigkeit dieser Gruppe erscheint in den obengenannten Verbindungen durch den Einbau in einen gespannten Fünfring sowie durch den benachbarten Äthersauerstoff gegenüber elektrophilen Reagenzien noch erhöht.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für die Unterstützung dieser Arbeit (Projekt Nr. 1763, « β -Hydroxyfurane»).

³ Absorptionsspektren ähnlicher Endionsysteme siehe z. B. P. A. ROBINS und J. WALKER, *J. Chem. Soc.* 1952, 646, 1610; M. F. ANSELL und G. T. BROOKS, *J. Chem. Soc.* 1956, 4521.

⁴ Die NMR-Spektren der Substanzen II und IV wurden von den Herren Dr. A. MELERA, Varian AG, Zürich, und von Dr. W. VON PHILIPSBORN, Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, aufgenommen. Ihre Diskussion erfolgt in der ausführlichen Mitteilung dieser Arbeit.

C. H. EUGSTER und A. HOFMANN

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Die Anwendung radiochemischer Analysenmethoden zur Bestimmung von Zink- und Calciumspuren in Gallium*

Summary

The method of thermal neutron activation analysis has been utilized for the determination of calcium and zinc traces in metallic gallium. This method allows to measure amounts of calcium as low as one p.p.m. by counting the calcium- ^{45}Ca β -activity after chemical separation. In return, the method could not be used for zinc traces, as a (n, p) nuclear reaction appeared in presence of the fast neutrons.

The isotopic dilution method has been found successful for the analyses of zinc traces in metallic gallium. A sensitivity of 0.01 p.p.m. has been reached by counting the zinc- ^{65}Zn activity in a scintillation spectrometer.

Die von der modernen Metallurgie an die Reinheit der Metalle gestellten Anforderungen werden immer größer und erfordern deshalb auch sehr empfindliche Analysenmethoden. Dank ihrer außerordentlichen Empfindlichkeit leisten die radiochemischen Analysenmethoden in vielen Fällen sehr gute Dienste.

Bestimmung der Ca-Verunreinigung in Ga

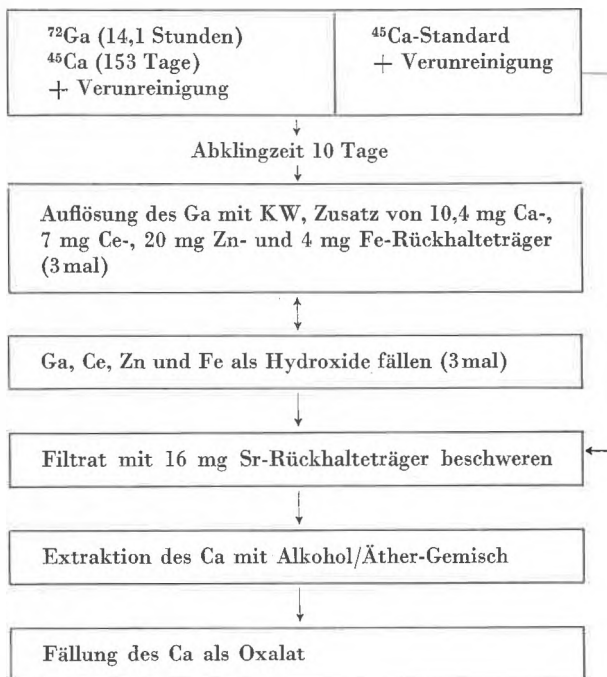
Wir wollen uns kurz die kernphysikalischen Eigenschaften des Elementes Ca in Erinnerung rufen und ersehen aus Tabelle 1, daß ^{41}Ca wegen zu langer und ^{49}Ca wegen zu kurzer Halbwertszeit sich zur Ca-Bestimmung auf neutronenaktivierungsanalytischem Weg nicht eignen. Der %-Anteil des inaktiven Ausgangsisotopes ^{46}Ca ist sehr klein. Demgegenüber läßt sich ^{44}Ca sowohl in bezug auf den Isotopenwirkungsquerschnitt als auch des %-Anteils genügend aktivieren. In Anbetracht der Halbwertszeit des ^{45}Ca von 164 Tagen ließen wir unsere Proben in Saclay bei $1,9 \cdot 10^{13} \text{ n/cm}^2\text{s}$ bestrahlen.

Tabelle 1: Kernphysikalische Eigenschaften des Ca

Inaktives Ausgangsisotop, Anteil in %	Isotopenwirkungsquerschnitt (barn)	Halbwertszeit des aktiven Isotopes
^{40}Ca 96,97	0,22	^{41}Ca $1,1 \cdot 10^5 \text{ a}$
^{44}Ca 2,06	0,67	^{45}Ca 164 d
^{46}Ca 0,0033	0,25	^{47}Ca 4,7 d
^{48}Ca 0,185	1,1	^{49}Ca 8,8 n

Das Vorgehen bei der chemischen Aufarbeitung von Analysen- und Standard-Proben geht aus Tabelle 2 hervor. Nach einer Abklingzeit von 10 Tagen war die Aktivität des Ga praktisch unmeßbar. Das mit Königswasser in Lösung gebrachte Ga wurde mit Ca-, Ce-, Zn- und Fe-Rückhalteträger beschwert, und Ga, Ce, Zn und Fe wurden als Hydroxide gefällt. Nach zweimaliger Wiederholung dieser Reinigungsoperation versetzten wir das Filtrat der Hydroxidfällung mit Sr-Rückhalteträger und

Tabelle 2: Aufarbeitung der Ga (Ca)-Analysenproben



trennten Ca und Sr durch Extraktion des Ca mit einem Alkohol/Äther-Gemisch^{1, 2}.

Das nunmehr radiochemisch reine Ca fällten wir zur Herstellung der Meßpräparate als Oxalat und führten das Oxalat nach Abschluß der Messungen, welche mit einem Geiger-Müller-Endfensterzählrohr ausgeführt wurden, durch Glühen in Carbonat über, zur Bestimmung der chemischen Ausbeute des Trennungsganges. Wir konnten den Selbstabsorptionseffekt der weichen β -Strahlung vernachlässigen, da alle Präparate annähernd gleiche Schichtdicke aufwiesen. Die radiochemische Reinheit unserer ^{45}Ca -Präparate überprüften wir durch Messung des radioaktiven Zerfalles während 45 Tagen.

Die aus zwei Doppelbestimmungen an zwei verschiedenen Ga-Proben erhaltenen Resultate sind die folgenden³:

$$\begin{aligned} \text{Ga 1233 K}_4 &: 1,6 \text{ p.p.m.} \pm 0,25 \\ \text{Ga 1267 R} &: 5,6 \text{ p.p.m.} \pm 1,1 \end{aligned}$$

Bestimmung der Zn-Verunreinigung in Ga

Die Möglichkeit zur Anwendung der Neutronenaktivierungsanalyse scheint im vorliegenden Falle aus Tabelle 3 hervorzugehen. Die Aktivierung wurde im Reaktor «Saphir» des E.I.R. in Würtenlingen vorgenommen;

* Mitgeteilt an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 23. September 1961 in Biel.

¹ Hb. quant. anal. Chem. IIIb (1956) 8.

² MORRISON und FREISER, Solvent Extraction in Analytical Chemistry (1957) S. 140, 198.

bekanntlich kann in Würenlingen zu aktivierungsanalytischen Zwecken nur während einiger Stunden bestrahlt werden; bei dieser Sachlage und unter Berücksichtigung der in Tabelle 3 aufgeführten Eigenschaften war es offensichtlich, daß sich unsere Gehaltsbestimmung nur durch Messung der $^{69\text{m}}\text{Zn}$ -Aktivität ausführen läßt.

Tabelle 3: Kernphysikalische Eigenschaften des Zn

Inaktives Ausgangsisotop, Anteil in %	Isotopenwirkungsquerschnitt (barn)	Halbwertszeit des aktiven Isotopes
^{64}Zn 48,9	0,44	^{65}Zn 245 d
^{68}Zn 18,6	{ 1,00	^{69}Zn 52 nn
	{ 0,097	$^{69\text{m}}\text{Zn}$ 13,8 h
^{70}Zn 0,62	0,085	$^{71\text{m}}\text{Zn}$ 3 h

Die chemischen Trennungsoptionen werden in Tabelle 4 schematisch zusammengestellt. Durch die Bestrahlung mit thermischen Neutronen entsteht aus Ga neben anderen Radionucliden auch $^{69\text{m}}\text{Zn}$ und ^{72}Ga mit einer Halbwertszeit von 14,1 Stunden. $^{69\text{m}}\text{Zn}$ und ^{72}Ga unterscheiden sich also in ihrer Halbwertszeit nur um 0,3 Stunden. Da zudem sowohl $^{69\text{m}}\text{Zn}$ wie ^{72}Ga γ -Strahler sind, so muß Zn von Ga sehr scharf abgetrennt werden können. Diese Bedingung erfüllten wir durch kontinuierliche fünffache Extraktion des Ga mit Diisopropyläther aus 7,5 m HCl unter Verwendung der in Abb. 1

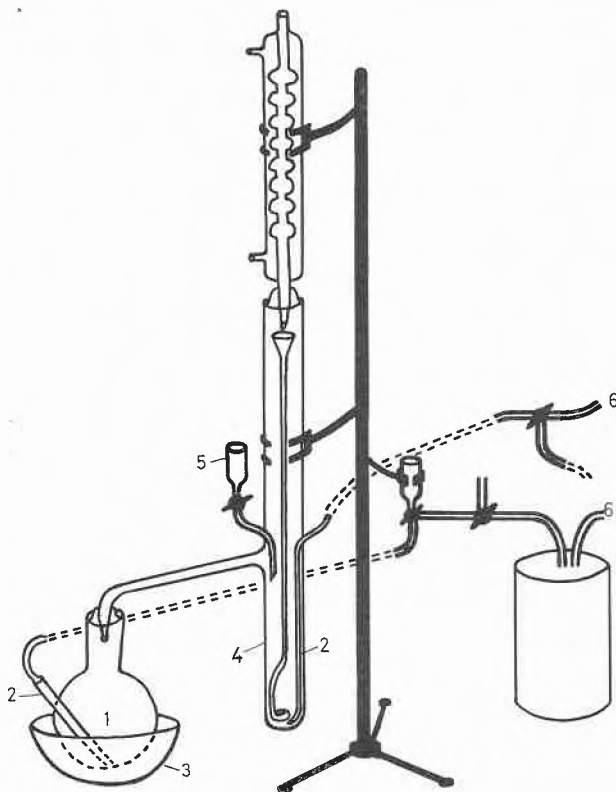
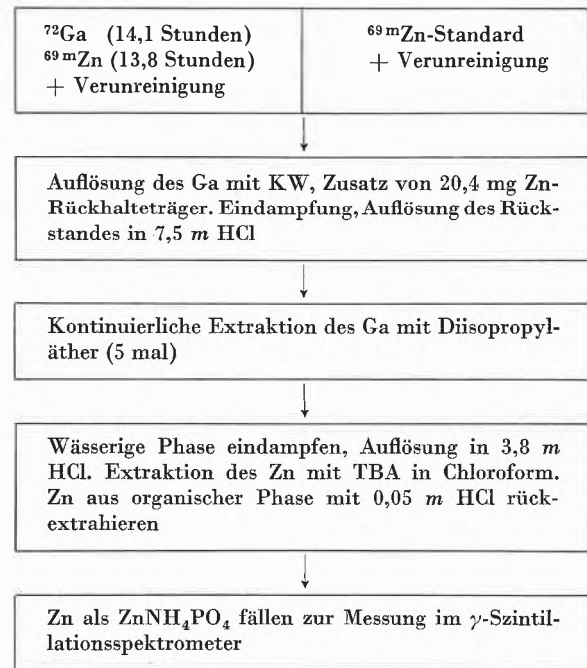


Abb. 1. Apparatur zu kontinuierlicher Extraktion des Ga mit Diisopropyläther. 1 Äther, 2 Absaugrohr, 3 Pil, 4 Extraktionskolonne, 5 Einlauf, 6 Vakuum

Tabelle 4: Aufarbeitung der Ga (Zn)-Analysenproben



abgebildeten Apparatur, nachdem Zn-Rückhalteträger zugegeben wurde³. Der Reinigungsprozeß wurde durch Extraktion des Zn aus der wässrigen Lösung mit Tribenzylamin gelöst in Chloroform abgeschlossen⁴. Aus der Extraktionslösung wurde das Zn anschließend mit verdünnter Salzsäure rückextrahiert und als ZnNH_4PO_4 gefällt.

Die radiochemische Reinheit des $^{69\text{m}}\text{Zn}$ wurde durch Messung des radioaktiven Zerfalls während 24 Stunden kontrolliert. Diese Reinheitsprüfung war jedoch wegen der möglichen Gegenwart von ^{72}Ga ungenügend, und unsere Proben wurden deshalb zusätzlich im γ -Szintillationsspektrometer untersucht. Das sich aus den zahlreichen γ -Übergängen des ^{72}Ga ergebende Spektrum unterscheidet sich sehr deutlich von demjenigen des $^{69\text{m}}\text{Zn}$, welches einen einzigen γ -Übergang bei 0,438 MeV aufweist. Die Abbildungen 2 und 3 geben die γ -Spektra eines reinen $^{69\text{m}}\text{Zn}$ -Präparates bzw. eines ^{72}Ga -Präparates wieder.

Die Messung der Radioaktivität erfolgte im Energiebereich des γ -Überganges mit Hilfe eines γ -Szintillationsspektrometers.

Die für vier verschiedene Ga-Proben festgestellten Zn-Verunreinigungen sind unerwartet hoch⁵:

Ga 1173:	3,1‰ Zn \pm 0,6
Ga 1176:	3,9‰ Zn \pm 0,8
Ga 1199 K ₂ :	2,8‰ Zn \pm 0,6
Ga 1210:	3,5‰ Zn \pm 0,7

³ NACHTRIEB und CONWAY, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 4035.

⁴ MOHLEMANN, LEDDICOTTE und MOORE, *Anal. Chem.* 26 (1954) 1939.

⁵ KREIENBÜHL und LERCH, *Helv. Chim. Acta*, in Vorbereitung.

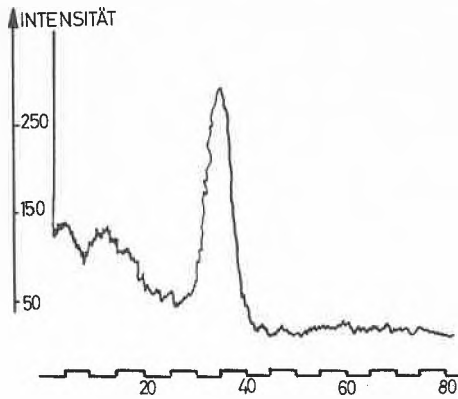


Abb. 2. γ -Spektrum des Zn-69m für ein 20- γ -Ca-Standard

Als Erklärung für diese hohen Werte vermuten wir eine durch die Gegenwart von schnellen Neutronen verursachte Sekundärreaktion:



Sie bewirkt eine künstliche Erhöhung der ${}^{69\text{m}}\text{Zn}$ -Aktivität.

Aus diesen Gründen versuchten wir die Zn-Verunreinigung in Ga unter Anwendung der Methode der Isoto-

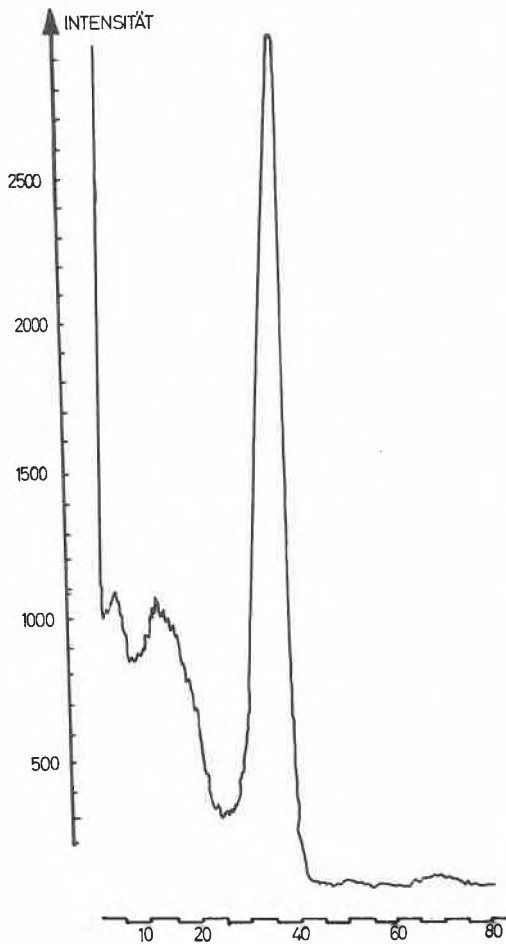


Abb. 3. γ -Spektrum des Zn-69m aus 115 mg Ga(Zn)-Probe

Tabelle 5: Prinzip der Isotopenverdünnungsmethode

Ga-Schmelze inaktiv	+	${}^{65}\text{Zn}$ als Tracer aktiv
Homogene Verteilung des ${}^{65}\text{Zn}$ in Ga bei 400 °C unter Atmosphärendruck		
Entnahme von 10 g Ga-Vergleichsproben aus der Schmelze; Bestimmung der Radioaktivität nach Aufarbeitung des Zn zu ZnNH_4PO_4 -Präparaten		
Ausheizen der Ga-Schmelze bei 600 °C im Vakuum, Entnahme von 20 g Ga-Vergleichsproben; Bestimmung der Radioaktivität nach Aufarbeitung des Zn zu ZnNH_4PO_4 -Präparaten		

penverdünnung zu bestimmen. Das Prinzip dieser Methode geht aus Tabelle 5 hervor. Das ${}^{65}\text{Zn}$ stellten wir durch Bestrahlung von spektralreinem Zn (JOHNSON und MATTHEY) im Reaktor «BEPO» des A.E.R.E. in Harwell bei einem Neutronenfluß von 10^{13} n/cm²s während 27 Tagen her. Die Radioaktivität des gleichzeitig gebildeten ${}^{69\text{m}}\text{Zn}$ war nach einigen Tagen abgeklungen und für uns nicht mehr meßbar.

Die Radioaktivität wurde im γ -Szintillationsspektrometer durch Messung der Impulsraten in Energiehöhe des ${}^{65}\text{Zn}$ -Peaks (1,114 MeV) bestimmt. Die Abbildungen 4 und 5 zeigen die nach und vor dem Reinigungsprozeß gemessenen Spektren. Man könnte annehmen, daß in der gereinigten Ga-Probe kein ${}^{65}\text{Zn}$ anwesend sei. Bei Erhöhung der Meßzeiten im obengenannten Energiebereich des ${}^{65}\text{Zn}$ -Peaks konnten jedoch reproduzierbare Aktivitäten festgestellt werden.

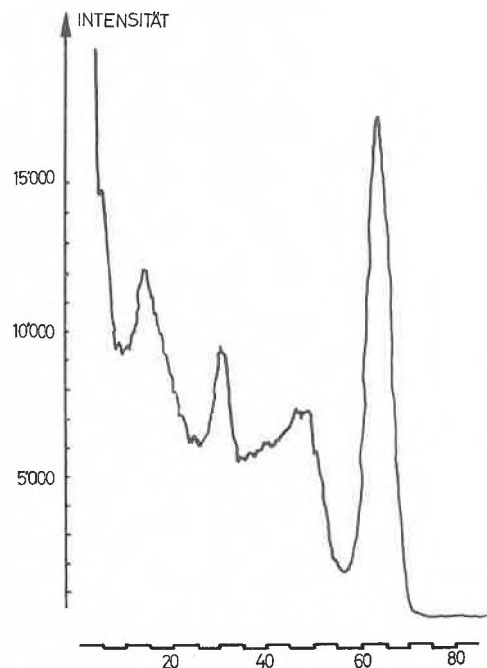


Abb. 4. γ -Spektrum einer nicht ausgeheizten Ga(Zn)-Probe

Tabelle 6

Ausgangssubstanzen	Probenentnahme	Resultate der Messungen			
		Background	Aktivität vor dem Reinigungsprozeß	Aktivität nach dem Reinigungsprozeß für 0,2 p.p.m. Zn	Aktivität nach dem Reinigungsprozeß für 0,02 p.p.m. Zn
2400 g Ga markiert mit 500 mg aktivem Zn; ^{65}Zn -Aktivität = 500 μc	10 g Ga	2,3 ips	700 ips	0,7 ips	0,07 ips
2400 g Ga markiert mit 500 mg aktivem Zn; ^{65}Zn -Aktivität = 1,6 mc	20 g Ga	0,67 ips	1100 ips	1,1 ips	0,11 ips

Tabelle 6 gibt die bei zwei Versuchen erreichten Empfindlichkeiten wieder. Im ersten Fall ist offensichtlich, daß 0,1 bis 0,2 p.p.m. die Grenze der Nachweisbarkeit

darstellen. Im zweiten Fall konnte eine Empfindlichkeit von 0,01 bis 0,02 p.p.m. dank besseren Versuchsbedingungen erreicht werden; in diesem zweiten Falle stellten wir folgende Zn-Verunreinigung fest⁵.

Ga 1274 f: 0,05 p.p.m. \pm 0,01

Diese Arbeit konnte dank der großzügigen finanziellen Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds ausgeführt werden, wofür wir an dieser Stelle danken möchten. Zu weiterem Dank sind wir dem Forschungsinstitut der AIAG in Neuhausen verpflichtet, welches uns Muster verschiedener Reinheitsstufen und seine Installationen zur Verfügung stellte.

Von PIERRE LERCH und LEO KREIENBÜHL

Radiochemisches Laboratorium des Instituts für anorganische, analytische und physikalische Chemie, Universität Bern

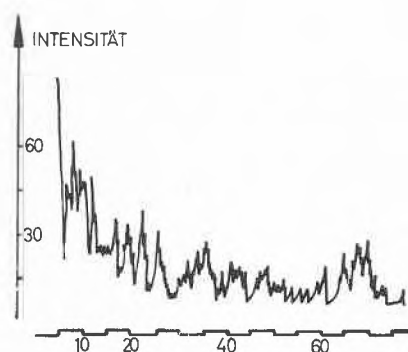


Abb. 5. γ -Spektrum einer ausgeheizten Ga(Zn)-Probe

Auto-atténuation de la radiation β dans les sources radioactives épaisses*

Summary

In measuring β -radioactivity of thick sources, one has to take in account the phenomenon of self-weakening in the source. The present paper shows if the choice of the distance between source and counter on one hand, and of the chemical nature of the support on the other hand, are well chosen, it is possible to find a self-weakening correction curve that is exponential. The values of the necessary parameters are given for three radioisotopes of different β -energies: phosphorus-32, calcium-45 and carbon-14.

La mesure de la radioactivité β des sources épaisses doit tenir compte de l'auto-atténuation de la radiation β dans la source. Suivant l'épaisseur de celle-ci, elle peut être considérable. Pour calculer la correction nécessaire, plusieurs moyens ont été proposés; le plus souvent on attribue au phénomène une allure purement exponentielle:

$$A(m) = A_{\infty}(1 - e^{-\tau m})$$

* Communiqué à l'assemblée d'été de la Société Suisse de Chimie, le 23 septembre à Bienne.

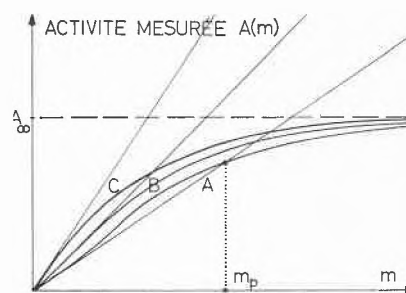


Fig. 1. Activités mesurées de sources en fonction de leur épaisseur massique

où $A(m)$ est l'activité mesurée, m l'épaisseur massique de la source et A_{∞} l'activité maximum pour les sources très épaisses. Le coefficient τ est le coefficient d'absorption de la radiation β qui varie avec le radioisotope, d'après l'énergie de la radiation β .

Nous avons montré¹ que le phénomène était beaucoup plus complexe et dépendait notamment de la nature

¹ P. LERCH, *Helv. Physica Acta* 26 (1953) 663.

chimique de la source, de celle de son support et des caractéristiques géométriques du dispositif de mesure. A l'auto-absorption pure de la radiation β s'ajoute en effet une auto-diffusion qui peut aller jusqu'à inverser le phénomène et augmenter le taux de comptage plutôt que de le diminuer, pour les faibles épaisseurs.

Le graphique de la fig. 1 montre les trois cas qui peuvent se présenter:

- A) une auto-atténuation dans laquelle l'auto-diffusion joue un rôle prépondérant aux faibles épaisseurs, avec augmentation du taux de comptage d'abord, puis rapide diminution ensuite,
- B) une auto-atténuation purement exponentielle,
- C) une auto-atténuation avec diminution plus rapide du taux de comptage dès les épaisseurs les plus faibles.

Pour chaque courbe $A(m)$, la tangente à l'origine représente le taux de comptage d'une source mince, donc, sans auto-atténuation de la radiation β .

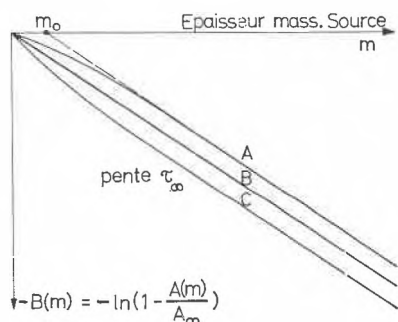


Fig. 2. Courbes d'auto-atténuation $B(m)$

Les courbes $B(m)$ de la fig. 2 constituent une manière commode de reporter graphiquement le phénomène:

$$B(m) = \ln \left(1 - \frac{A(m)}{A_\infty} \right)$$

elles font apparaître deux paramètres déterminant *grosso modo* leur nature: la pente asymptotique τ_∞ et l'abscisse à l'origine de l'asymptote m_0 .

Parmi les facteurs qui altèrent de manière appréciable le caractère exponentiel de la courbe $A(m)$, le plus important semble être l'efficacité géométrique; en particulier, la distance qui sépare la surface de la source du volume sensible du détecteur a une influence notable sur le paramètre m_0 ^{1, 2}, abscisse à l'origine de l'asymptote à la courbe $B(m)$.

Un autre facteur joue un rôle aussi très appréciable, c'est le facteur de rétrodiffusion du support; ainsi des supports construits en matières de nombre atomique différent donnent-ils des courbes $B(m)$ dont le paramètre m_0 varie de l'une à l'autre^{1, 2}.

² P. LERCH et A. VOCEL, *Bull. Soc. Vaud. Sci. Nat.* (en parution).

Par contre ces deux facteurs ne semblent avoir qu'une influence négligeable sur la valeur de la pente de l'asymptote τ_∞ , contrairement à d'autres: énergie de la radiation β , nature chimique de la substance de la source, tassement de la source, notamment.

Le présent travail s'est attaché plus particulièrement à étudier les causes des variations du paramètre m_0 , et à les mesurer. Pour plusieurs détails expérimentaux, et notamment les modes de préparation des sources, différents suivant l'énergie des radiations β , le lecteur voudra bien consulter les travaux cités plus haut.

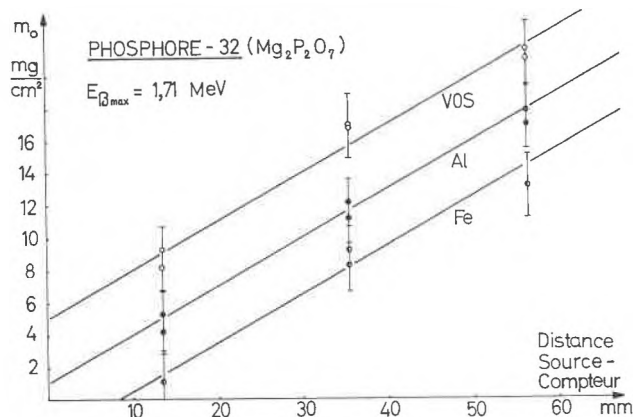


Fig. 3. Variations du paramètre m_0 pour le phosphore-32

Pour trois radioisotopes émetteurs β purs assez communément employés: le phosphore-32, le calcium-45 et le carbone-14, les figures 3 à 5 donnent les variations de

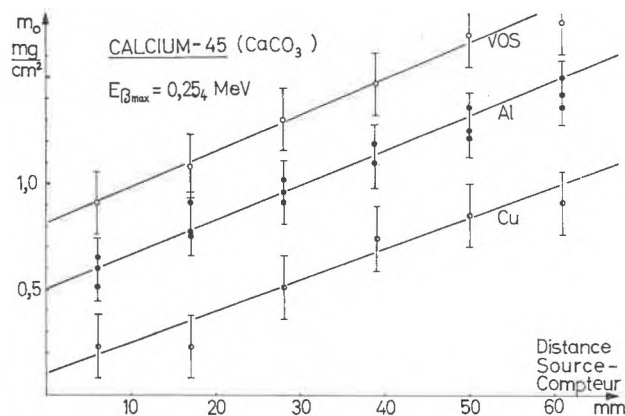


Fig. 4. Variations du paramètre m_0 pour le calcium-45

l'abscisse à l'origine m_0 pour des supports de natures diverses et des sources placées à différentes distances du détecteur. Les droites obtenues dans les trois cas montrent bien que m_0 varie toujours proportionnellement à la distance qui sépare la source du volume sensible du détecteur. Le paramètre m_0 croît toujours avec cette distance. De plus, le paramètre m_0 est toujours d'autant plus élevé que le nombre atomique moyen du support est plus bas.

Ces résultats ont un grand intérêt pratique. En effet, ils permettent de déterminer les conditions expérimentales favorables pour obtenir des courbes d'auto-atténuation dont l'allure est sensiblement exponentielle. Pour cela, il suffit d'associer à une distance déterminée un support de nombre atomique convenable, ou inversement. Lorsque l'auto-atténuation est exponentielle, les corrections pour l'auto-atténuation peuvent être calculées avec plus de facilité que dans le cas général. En effet, dans ces conditions et pour des épaisseurs qui ne sont pas trop grandes, le facteur d'auto-atténuation $S(m)$ est sensiblement donné par l'exponentielle:

$$S(m) = \frac{A_{\infty} (1 - e^{-\tau_{\infty} m})}{A_{\infty} \tau_{\infty} m} \approx e^{-\frac{\tau_{\infty} \cdot m}{2}}$$

Il suffit de connaître les valeurs du paramètre τ_{∞} pour calculer $S(m)$. Celles-ci sont données à la fig. 6. Les courbes de cette figure montrent bien que les variations

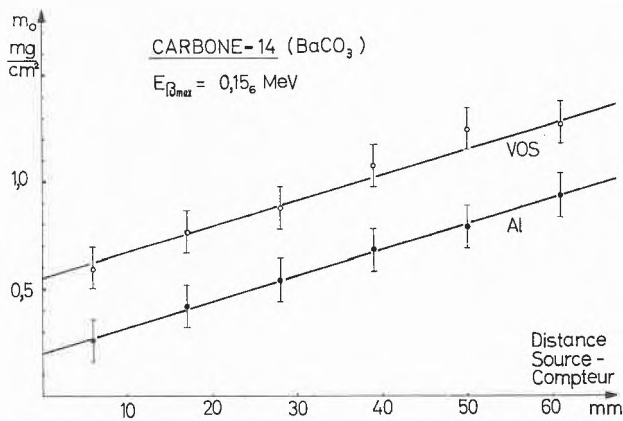


Fig. 5. Variations du paramètre m_0 pour le carbone-14

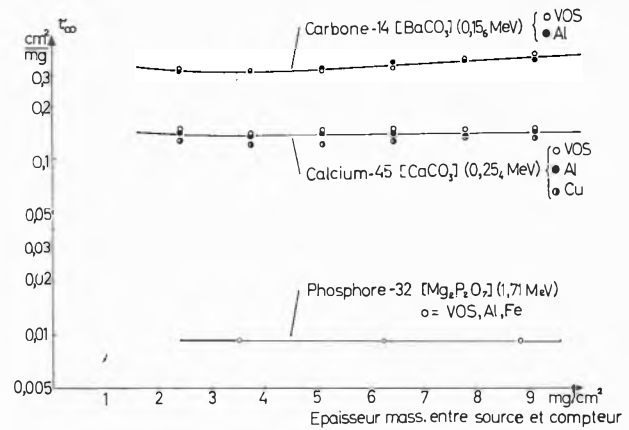


Fig. 6. Variations du paramètre τ_{∞} pour les trois radioisotopes considérés

de la distance entre la source et le compteur, et les changements de la nature du support n'influencent que peu le paramètre τ_{∞} . Dans des conditions relativement étendues, ce paramètre ne dépend que de l'énergie des radiations β , de la nature chimique de la source et du tassement de la substance.

En conclusion, la connaissance des paramètres m_0 et τ_{∞} , permet de choisir des conditions de mesure favorables où le calcul de la correction pour l'auto-atténuation de la radiation β est bien facilité.

Ce travail n'a pu être réalisé que grâce à l'appui de la Commission pour la Science Atomique du Fonds National de la Recherche Scientifique, que nous tenons à remercier ici très vivement pour son aide.

PIERRE LERCH et Mme A. VOGEL-LUDIN

Institut de Radiophysique Appliquée,
Université et Hôpital Cantonal Universitaire, Lausanne

Détermination de faibles quantités de radiostrontium dans les os humains*

Summary

The measurement in human bones of the contamination by the strontium-90 from the stratospheric radioactive fallout requires highly sensitive apparatus. In this paper, a Geiger-Müller gas-flow counter having a high efficiency with a very low background is described. It is designed to have a great stability for measurements covering period of one to many days. The characteristics of the counters are given, as well as a summary of the data of the contamination found in bones for Switzerland in 1960.

Dans les retombées radioactives stratosphériques, l'un des radioéléments les plus dangereux est certainement le strontium-90 de période 28 ans, que sa qualité d'alcalino-terreux rend assimilable par les tissus osseux, et sa radioactivité β pure (0,54 MeV), plus particulièrement efficace pour léser cette partie de l'organisme. Par désin-

tégration, il donne de l'yttrium-90 également radioactif, de période 64,2 heures, émetteur β pur (2,24 MeV). La surveillance du niveau du radiostrontium dans les os humains présente donc une certaine importance.

Elle est relativement malaisée, à cause des quantités extrêmement faibles que l'on y trouve, de l'ordre du picocurie par g de calcium (ou sunshine unit, s.u.) ou moins. Il faut recourir aux méthodes de «low level counting». Parmi celles-ci, l'emploi d'un compteur de Geiger-Müller à source interne, entouré d'un anneau de compteurs fonctionnant en anticoincidence, a donné de bons résultats¹. Le présent travail a pour but de rechercher les caractéristiques et les conditions de fonctionnement optima du compteur central d'un tel dispositif: géométrie élevée proche de 2π , background très bas, stabilité de fonctionnement pendant plusieurs jours consécutifs,

* Communiqué à l'assemblée d'été de la Société Suisse de Chimie, le 23 septembre à Bienne.

¹ P. LERCH et P. BERCIER, *Bull. Soc. Vaud. Sci. Nat.* 67 (1960) 223.

Tableau I: Influence des dimensions et forme de l'anode

type d'anode	distance anode-source (m m)	tension moyenne au centre du palier (Volt)	longueur du palier (Volt)	pente du palier % par 100 V	efficacite relative (C P M)
Cr-Ni. simple	5,0	1000	3 50	2,3	3 065
	7,5	1037	3 75	2,0	29 85
	10,0	1050	4 00	2,8	29 30
	12,5	1060	4 25	7,4	28 35
	15,0	1170	75	13,0	2800
Cr-Ni boule en Verre finale	7,5	12 00	200	25,0	15 50
Au-Ni boule Au-Ni finale	3,0	1 000	50	2,4	3060
	5,0	1000	200	1,3	3030
	7,5	10 00	3 50	0,3	3015
	10,0	1012	3 75	0,6	3015
	12,5	10 25	3 50	0,7	2980
	15,0	1075	4 00	1,0	2880

grâce à un palier suffisant. La coupe de ce détecteur est représentée à la fig. 1; il travaille sous circulation per-

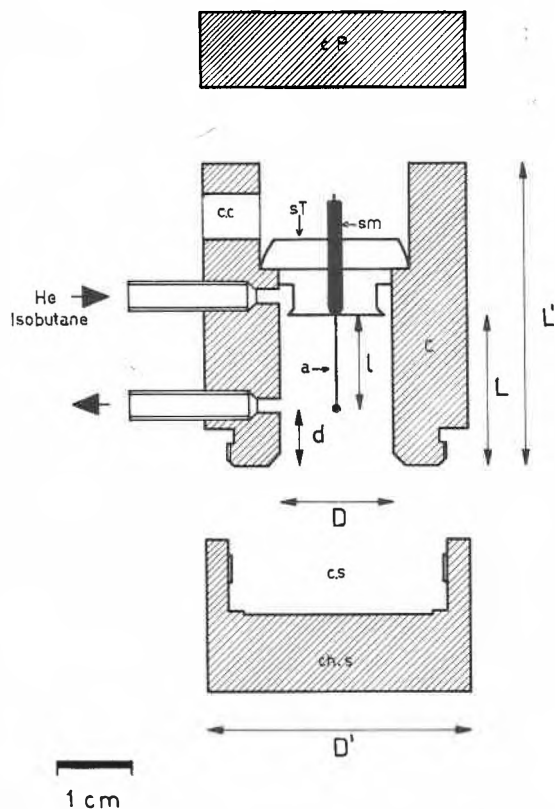


Fig. 1. Coupe du compteur de Geiger-Müller à circulation gazeuse

manente d'un mélange d'hélium (99%) et d'isobutane (1%).

Le tableau I montre l'influence de certaines caractéristiques de l'anode: forme de l'extrémité, conductibilité d'une boule terminale éventuelle et sa distance à la source. Les différentes pentes des paliers obtenus montrent que les effets de pointe et distorsions du champ électrique sont très réduits par l'emploi d'une boule terminale conductrice d'or-nickel; la longueur du palier n'est que peu diminuée et l'efficacité géométrique légèrement améliorée. Les conditions optima sont obtenues pour une distance boule-source égale à 7,5 mm.

Dans le graphique de la fig. 2, l'efficacité du compteur, son background et la pente de son palier sont donnés en fonction de la longueur de la cathode pour deux distances de la boule terminale à la source. Pour obtenir le meilleur palier, il est clair qu'une longueur de la cathode voisine de 20 mm conserve une haute efficacité géométrique, pour un background un peu élevé il est vrai. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une boule terminale dont le diamètre est inférieur à 0,4 mm.

Suivant la méthode de séparation radiochimique utilisée, la source à mesurer est mince ou épaisse; ce dernier cas est encore le plus fréquent actuellement.

Le tableau II montre qu'une conductibilité électrique de la source et de son support sont de première importance pour maintenir une efficacité géométrique élevée; l'isolation de la source est capable de diminuer l'efficacité géométrique jusqu'à plus de 50%! Préalablement au comptage, le traitement des sources épaisses au graphite

Tableau II: Influence de la conductibilité électrique de la source et de son support

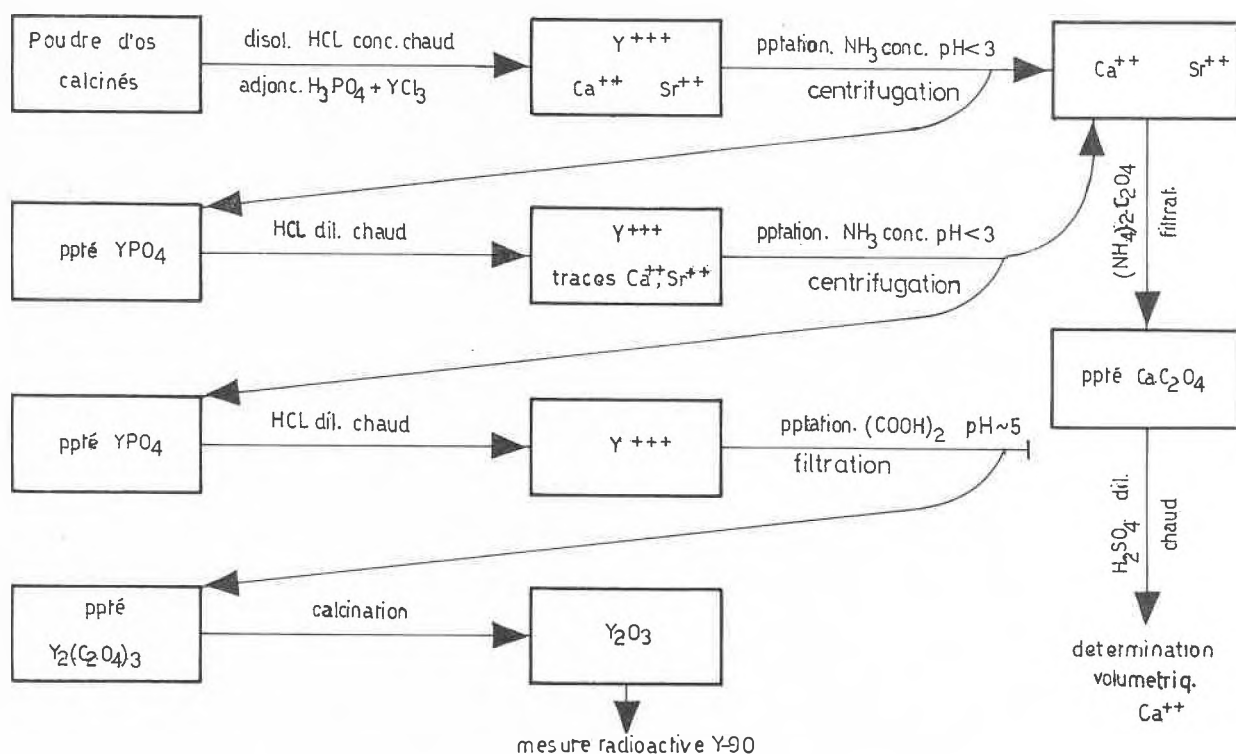
s o u r c e			support	efficacité relative (C P M)	pente relative du palier % par 100 V
t y p e	isotope radioactif	composition chimique			
mince	P - 32	Na_2HPO_4	V O S	390	0,3
mince graphitée *			V O S	750	1,0
mince graphitée			V O S graphité	1000	0,6
épaisse	P - 32	SrHPO_4	V O S	540	- 2,0
épaisse graphitée			V O S graphité	950	0,2
épaisse			A l	960	0,1
épaisse graphitée			A l	1000	0,1
épaisse	Y - 91	$\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	V O S	490	- 4,0
épaisse graphitée			V O S graphité	920	0,1
épaisse			A l	730	- 3,0
épaisse graphitée			A l	1000	0,5

* Source en contact électrique avec la cathode.

Tableau III: Dimensions et caractéristiques des compteurs choisis

source	support	anode			boule			plateau				efficacité géométrique	Back-ground (C P M)
		longueur (mm)	diamètre (mm)	composition	distance à la source (mm)	diamètre (mm)	composition	tension		longueur (Volt)	pente relative % par 100 V		
								seuil (Volt)	maxim. (Volt)				
mince P-32	V O S	12,5	0,14	Au-Ni	7,5	0,35	Au-Ni	825	1175	350	0,3	0,20	2,0
	A l	12,5	0,14	Au-Ni	7,5	0,35	Au-Ni Ni	825	1170	345	0,4	0,40	2,0
épaisse Y-90 graphitée	V O S graphité	12,5	0,14	Au-Ni	7,5	0,35	Au-Ni	900	1250	350	0,1	0,33	2,5
	A l	12,5	0,14	Au-Ni	7,5	0,35	Au-Ni	900	1250	350	0,5	0,36	2,7

Tableau IV: Méthode radiochimique de séparation



colloidal (aquadag) est particulièrement efficace, et augmente le taux de comptage des sources non-conductrices, même si elles sont déjà déposées sur support conducteur d'aluminium. Les caractéristiques de la courbe de palier sont également améliorées: le phénomène de pente négative dû probablement à une accumulation de charges positives dans la source disparaît notamment.

Le tableau III donne les dimensions et caractéristiques principales des compteurs choisis et leurs propriétés: pente du palier inférieure à 0,5% et longueur supérieure à 300 volts assurent une grande stabilité au détecteur. Elles permettent des mesures pendant un à plusieurs jours, où une dérive des générateurs de haute tension doit être crainte, malgré les meilleurs circuits stabilisateurs.

L'efficacité géométrique atteint respectivement 0,40 et 0,36 pour des sources minces ou épaisses graphitées déposées sur supports d'aluminium. Sans anneau en anticoincidence et avec une simple protection de 5 cm de plomb ordinaire, le background varie de 2,0 à 2,7 cpm. En présence d'un anneau en anticoincidence et à l'aide d'un blindage d'épaisseur et de qualité améliorés, nous sommes parvenus à le réduire jusqu'à 0,17 cpm.

La méthode radiochimique de séparation figure au tableau IV; elle reste classique et s'inspire dans ses grandes lignes du travail de MARTELL², du Sunshine Project. Un soin tout particulier doit être porté au choix des réactifs utilisés pour diminuer l'apport de contaminants radioactifs indésirables; parmi des produits de

qualité «pro analysi» de marques diverses, des différences d'un facteur 2 ou plus sont courantes; nous ne sommes pas encore parvenus à rendre négligeable la contamination de nos sources au cours de la séparation.

La réalisation de manipulations témoins sur des «blancs» et le contrôle pendant plusieurs jours consécu-

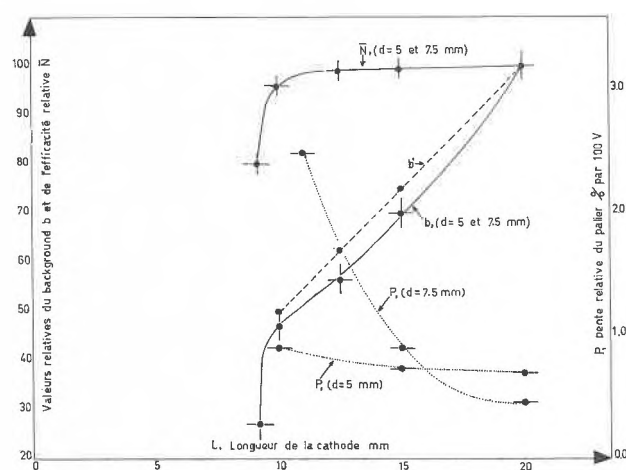


Fig. 2. Efficacité, background et pente du palier du compteur en fonction de la longueur de la cathode

tifs de la décroissance de l'yttrium-90 séparé, permettent d'éviter les erreurs qui pourraient résulter de cette contamination.

Le tableau V illustre le présent travail en donnant les résultats de l'analyse du Sr-90 dans les os humains, que

² E. A. MARTELL, The Chicago Sunshine Method, *AECU* 3262 (1956).

Tableau V: Résultats de l'analyse du Sr-90 dans les os humains

valeurs moyennes pour 1960	contamination en pC Sr-90/gCa (s.u)			
	os longs et crâne	côtes	vertèbres et sternum	moyennes
adultes	0.17 ± 0.02	0.35 ± 0.16	0.67 ± 0.12	0.35 ± 0.07*
enfants jusqu'à 1 semaine	0.65 ± 0.05	0.58	0.85 ± 0.12	0.77 ± 0.10
* avec indices de pondération selon Schuler ² :				0.55
	2.00	0.90	0.55	

nous avons obtenus au cours de l'année 1960 pour la Suisse³.

Nous tenons particulièrement à remercier la Commission pour la Science Atomique du Fonds National de la Recherche Scientifique dont l'appui financier a permis de mener à bien ce travail, ainsi que la Commission Fédérale de la Radioactivité (Président: Prof. Dr P. HUBER) qui nous a donné l'occasion d'appliquer à un problème si actuel une méthode moderne de mesure.

³ P. HUBER, *Bull. Serv. Féd. Hyg. Publ. Suppl. B.* 1961, fasc. 3.

PIERRE LERCH, MARCO QUIJANO et GEORGES BANNA

Institut de Radiophysique Appliquée,
Université et Hôpital Cantonal Universitaire, Lausanne

Abnormale Diels-Alder-Reaktionen zwischen 2-Acetylbenzochinon und Furanen

3. Mitteilung in der Reihe «β-Hydroxyfurane»^{1*}

Der dienophile Charakter eines Chinons kann durch Einführung negativer Gruppen gesteigert werden. Wir verwendeten für die vorliegende Untersuchung 2-Acetyl-*p*-benzochinon C₈H₆O₃², I. Dieses tritt bereits mit Furan selbst in Reaktion und setzt sich mit dem noch aktiveren Dien 3,4-Dimethoxyfuran exotherm um.

Das aus Furan in langsamer Reaktion gebildete rubinrote Additionsprodukt II (C₁₂H₈O₄, F. 123–124°, MG gef. 210,4, ber. 216,2) ist ein Chinon: UV λ_{max} 435–445 mμ (log ε 3,67); IR (Chlf) 1709 (ArCOCH₃), 1672/1647 (Chinon). Es läßt sich leicht zum gelben Hydrochinon IV reduzieren (C₁₂H₁₀O₄, F. 96–99°), UV λ_{max} 271 mμ (log ε 3,89), 332 mμ (log ε 3,72), IR (Chlf) 1642 (cheliertes ArCO).

Rückoxydation von IV zu II erfolgt quantitativ.

Leucoacetylierung von II bzw. Acetylierung von IV ergibt das farblose Leucoacetat III (C₁₆H₁₄O₆, F. 92–93°), UV λ_{max} 273 mμ (log ε 4,05), IR (Chlf) 1770 (Phenol-ester), 1706 (herausgedrehtes ArCO).

Reduktion von III führt unter Aufnahme von 2H₂ zum Tetrahydrofurylderivat V (C₁₆H₁₈O₆, F. 110–113°, farblos), UV λ_{max} 271 mμ (log ε 2,76), IR 1761 (Phenylacetat), 1698 (ArCO), keine OH-Absorption.

Verdünnte Pottaschelösung spaltet IV bei Zimmer-temperatur auf. Als Abbausäure konnte Furan-α-carbonsäure isoliert werden. Dies beweist das Vorliegen eines monosubstituierten Furanringes in II sowie in III und IV. Der benzenoide Teil kann gefaßt werden nach Methylierung von IV zu VI. Dieser farblose Dimethyläther

(C₁₄H₁₄O₄, F. 93–94°), UV λ_{max} 273 mμ (log ε 4,17), Schulter 284 mμ (log ε 4,08), 324 mμ (log ε 4,00). IR (KBr) 1704 (gehindertes ArCO) läßt sich mit KMnO₄ in guter Ausbeute zu VII (C₁₁H₁₂O₆, F. 195–197°, λ_{max} 325 mμ, log ε 3,61) abbauen. Die Identität des Abbauphthalides VII konnte durch einen direkten Vergleich mit einer von Dr. R. H. THOMPSON (University Aberdeen) übersandten Probe gesichert werden³.

Diese Umsetzungen beweisen die Strukturen II, III, IV und VI. Eine trizyklische Struktur VIII bzw. deren reduzierte Vorstufe, die von einem von uns (C.H.E.) an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Fribourg am 11. Februar 1961 als möglich diskutiert wurde, scheidet endgültig aus. Verbindungen dieser Art enolisieren nicht freiwillig zu Hydrochinonen, und sie enthalten eine gespannte Doppelbindung, die mit Phenylazid zu einem Triazolin reagiert. Verbindung III reagiert aber nicht mit Phenylazid. Struktur VIII steht auch nicht im Einklang mit den Hydrierungsergebnissen (V), da das Reduktionsprodukt keine OH-Gruppen im IR aufweist.

Die Entstehung des Chinons II ist als Oxydoreduktionsprozeß zu deuten (Nebenprodukt ist Chinacetophenon in etwa 50% Ausbeute bezogen auf eingesetztes Acetylbenzochinon).

Anders als beim Furan verläuft der Umsatz von Acetylbenzochinon mit 3,4-Dimethoxyfuran. Es entstehen die gelben Hydrochinone IX und X. IX: C₁₄H₁₄O₆, F. 102–103, λ_{max} 337 mμ (log ε 3,70), 375 mμ (log ε 3,71), IR 1639 (cheliertes ArCO). X: C₂₂H₂₀O₉, F. 193,5 bis 194°, UV λ_{max} 337 mμ (log ε 3,89), 375 mμ (log ε 3,90), IR (KBr) 1623 (cheliertes ArCO).

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 23. September 1961 in Biel.

¹ 2. Mitteilung vorstehend, S. 518.

² M. C. KLOETZEL, R. P. DAYTON und B. Y. ABADIR, *J. Org. Chem.* 20 (1955) 38.

³ J. F. GARDEN und R. H. THOMPSON, *J. Chem. Soc.* 1957, 2851. Wir danken Herrn Dr. THOMPSON auch hier für die Überlassung der Vergleichssubstanz.

3. Der Mechanismus dieser abnormalen Diels-Alder-Reaktion ist nicht geklärt. Nach unserer Meinung kann es sich um eine direkte «nucleophile» Addition des Furans an das Acetylbenzochinon handeln mit nachfolgender Aromatisierung zu IV und Oxydation zu II; Weg A. – Möglich scheint auch der Weg B, der über ein normales Diels-Alder-Addukt führt. Das primäre Addukt XIV enolisiert (XV) und lagert in einer säurekatalysierten Dienon-phenolartigen Reaktion über XVI zum stabilen IV um⁵.

⁵ Mechanismus vorgeschlagen von PD Dr. A. DREIDING, Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

4. Von sämtlichen Verbindungen sind Kernresonanzspektren gemessen worden. Sie stehen in Einklang mit den chemisch bestimmten Strukturen. Ihre Diskussion wird in der ausführlichen Publikation in den *Helvetica Chimica Acta* erfolgen.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 1763 «β-Hydroxyfurane») für die Unterstützung dieser Arbeit.

C. H. EUGSTER und PEDRO BOSSHARD

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Umsetzungen am 2-Acetyl-3-(α-Furyl)-1,4-Benzochinon

4. Mitteilung in der Reihe «β-Hydroxyfurane»*

In der vorangehenden Mitteilung¹ gaben wir die Synthesen und die Konstitutionsbeweise für die Verbindungen I, II und III bekannt. Die Häufung von reaktionsfähigen Gruppen in diesen Substanzen erinnert an die umsetzungsfreudigen *o*-Diacetylbenzole². Erwartungsgemäß ist die Reaktionsfähigkeit in unseren Verbindungen noch gesteigert. Zudem können aus der bekannten, außerordentlich mannigfaltigen Transformationsfreudigkeit der Furane³ eine Reihe neuartiger Reaktionen an unseren Verbindungen vorausgesehen werden. Die eigenartige, räumlich benachbarte Stellung einer elektronenziehenden und einer π-elektronenüberschüssigen Gruppe lassen eine gegenseitige Beeinflussung des Reaktionsverlaufes voraussehen. Die nachfolgend beschriebenen Umsetzungen stellen einen ersten Bericht über solche Versuche dar.

A. Butadien reagiert mit I in glatter Reaktion mit quantitativer Ausbeute zu IV (a oder b). Die Verbindung C₁₆H₁₄O₄ ist gelb, F. 113–115°, λ_{max} 357 mμ, log ε 4,14; IR (Chlf) 1706 (sterisch stark gehindertem ArCOCH₃), 1667 (Endionsystem), 1577 (Furanbande?). Das UV-Spektrum entspricht einem cisoiden Endionsystem, jedoch mit einer abnorm hohen Extinktion der langwelligen Bande⁴. Wahrscheinlich spielen die räumlich benachbarten, ungesättigten Gruppen beim Zustandekommen dieses Effektes eine wesentliche Rolle⁵.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 23. September 1961 in Biel.

¹ C. H. EUGSTER und PEDRO BOSSHARD, vorstehend, S. 528.

² F. WEYGAND, H. WEBER und E. MAEKAWA, *Chem. Ber.* 90 (1957) 1879.

³ A. P. DUNLOP und F. N. PETERS, *The Furans*, Reinhold, New York 1953.

⁴ Absorptionswerte anderer Endionsysteme mit *cis*-Konfiguration der Doppelbindung: 2. Mitteilung dieser Reihe, vorstehend, S. 518.

⁵ Vgl. die Diskussionen verwandter Effekte bei C. A. GROB und A. WEISS, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 1390; H. LABHART und G. WAGNIÈRE, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 2219; P. D. BARTLETT und B. E. TATE, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 2473; R. C. COOKSON und N. S. WARIYAR, *J. Chem. Soc.* 1956, 2302, sowie in diesen Arbeiten weitere zitierte einschlägige Literatur.

Die Verbindung konnte mit verschiedenen Mitteln nicht aromatisiert werden (z. B. Säure, Pyridin/Essigsäureanhydrid), weshalb wir ihr vorläufig die Konstitution IVb zuschreiben.

Sie stellt demnach ein interessantes Ausgangsmaterial für Synthesen vor.

B. Brommethoxylierung von II nach der Technik von N. CLAUSON-KAAS⁶ ergab das farblose, schön kristallisierte Spiroketalacetal V, C₁₈H₂₀O₈, F. 126–128°; λ_{max} 265–269 mμ, log ε 3,29; IR (Chlf) 1773 (Phenolacetat), keine weiteren Carbonylbanden, keine OH-Bande, 1639 (schwach, Doppelbindung?). Analytisch sind ferner in der Verbindung V nachweisbar: 2 OCH₃, eine Doppelbindung und drei C-Methylgruppen. Vermutlich ist die isolierte Verbindung sterisch noch nicht einheitlich. Hydrierung mit Palladium auf Kohle führt unter Aufnahme von 1 Mol H₂ zu C₁₈H₂₂O₈, F. 111–112°. λ_{max} 263 mμ (log ε 2,93); IR (KBr) 1764 (Phenolacetat).

Die neuen Spirolactone enthalten die eigentümliche Kohlenstoff-Sauerstoff-Sequenz C–O–C–O–C–O–C–O–C.

C. Oxydation von II mit Chromsäure⁷ liefert das Spiroketalacton VI; C₁₆H₁₄O₈, F. 183–185°; λ_{max} 270–285 mμ (sehr breites und flaches Maximum, mit log ε 3,66), IR (KBr) 3322 (OH), 1770 (Phenolacetat), 1733 (ungesättigtes 5-Ring-Lacton). Analytisch findet man ferner ein aktives H und drei C-Methylgruppen. Die Verbindung ist gegenüber Alkali recht instabil.

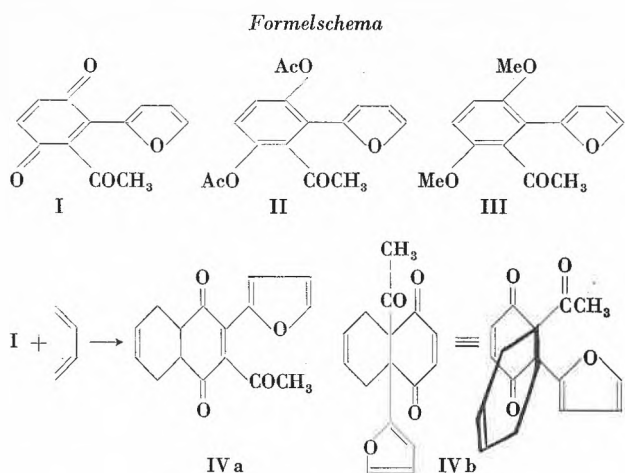
Wir heben die bemerkenswerte Tatsache hervor, daß die Verbindung bei der Chromsäureoxydation nur zwei O-Atome aufgenommen hat und daß sie die folgende C–O-Sequenz enthält: O–C–O–C–O–C–O.

Vermutlich liegt noch ein Stereoisomerenmisch vor.

Ähnliche Reaktionen lassen sich am Dimethyläther III bzw. an den analogen dimethoxylierten Furanen mit sehr verschiedenen Reagenzien durchführen.

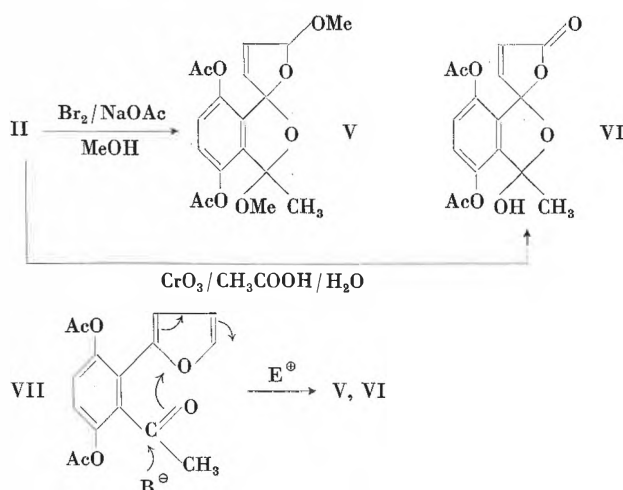
⁶ N. CLAUSON-KAAS, F. LIMBORG und J. FAKSTORP, *Acta Chem. Scand.* 2 (1948) 109.

⁷ Nach der Technik von F. FARINA, M. LORA-TAMAYO und C. SUAREZ, *Tetrahedron Letters* 1959, Nr. 19, S. 9.

**Bemerkung**

Die bekannte 2,5-Oxydation einfacher Furane ist mechanistisch noch nicht geklärt⁸. Eine mögliche Erklärung für die Entstehung der vorstehend beschriebenen Produkte kann die Teilnahme der räumlich zum Furanring benachbarten Acetylgruppe am Oxydationsprozeß sein (VII). Unter Umständen kommt auch eine primäre

⁸ R. M. ACHESON, *An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Interscience, New York 1960, S. 83.



Oxydation des Furankernes mit nachfolgender Spiroketalbildung in Frage.

Inzwischen gelang uns die Aromatisierung der Verbindung IV, so daß ihr wohl Struktur IV a zukommen dürfte (Zusatz 29.10.1961).

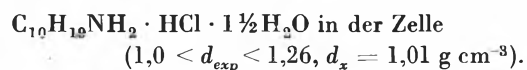
Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für die Unterstützung dieser Arbeit (Projekt Nr. 1763, « β -Hydroxyfurane»).

C. H. EUGSTER und PEDRO BOSSHARD

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Die Molekül- und Kristallstruktur von Cyclodecylamin · HCl · 1½ H₂O*

Die von V. PRELOG (ETH Zürich) erhaltenen, nadeligen Kristalle von Cyclodecylaminhydrochlorid wurden umkristallisiert und lieferten Proben von 0,2 mm Querschnitt. Die Verbindung ist monoklin mit den Gitterkonstanten $a_0 = 32,65$, $b_0 = 5,44$, $c_0 = 14,20$ Å, $\beta = 93^\circ 39'$ (erhalten mittels einer Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate, Programm von Y. ИТАКА, Bull-Gamma-AET-Rechenmaschine) und der Raumgruppe $C_{2h}^6 - C2/c$ (oder $C_s^4 - Cc$) mit $Z = 8$ Formeleinheiten



Die Intensitäten von 1525 Reflexen wurden visuell geschätzt [dazu kommen noch 1314 «weniger als»-Reflexe (auf den Filmen nicht beobachtet), 308 ausgelöschte und 28 nicht-beobachtbare; total 3175 Reflexe]. Die absolute Basis und der Temperaturfaktor B ergaben sich nach der Wilson-Methode [$B(hkl) = 3,58$, $B(h0l) = 3,48$, $B(hk0) = 3,59$ Å²]. Das Wilson-Verhältnis (theoretisch = 0,637 für $C_i - \bar{1}$ und 0,785 für $C_1 - 1$) $\rho = 0,58$ bis 0,68 für verschiedene Reflexgruppen und der $[N(z)-z]$ -Test ergaben eindeutig die Anwesenheit von Symmetriezentren, d.h. die Raumgruppe $C_{2h}^6 - C2/c$.

* Mitteilung Nr. 128, Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre.

Mittels Ungleichungen und statistischer Methoden wurden die Vorzeichen von etwa 400 Reflexen bestimmt. Die damit berechnete dreidimensionale Fourier-Synthese ergab aber kein vernünftiges Bild der Struktur. – Eine dreidimensionale Patterson-Synthese lieferte die Lage der Cl-Atome. Hierauf wurde in der Nähe der schon gefundenen Maxima graphisch und rechnerisch eine dreidimensionale Buerger-Minimumfunktion ermittelt, welche die Positionen der C- und der N-Atome ergab. Wei-

Tabelle 1: Atomkoordinaten nach dritter dreidimensionaler Fourier-Synthese

	x	y	z
C ₁	0,1060	0,2715	0,0564
C ₂	0,1185	0,0223	0,1047
C ₃	0,1206	0,0192	0,2134
C ₄	0,1480	0,2123	0,2667
C ₅	0,1950	0,1929	0,2577
C ₆	0,2113	0,2381	0,1623
C ₇	0,1988	0,4844	0,1177
C ₈	0,1975	0,4924	0,0073
C ₉	0,1705	0,2925	-0,0446
C ₁₀	0,1234	0,3099	-0,0389
N	0,0608	0,2917	0,0455
Cl	0,0388	0,2147	0,4248
O ₁	0,0529	0,4985	0,2271
O ₂	0	-0,0964	0,2500

Tabelle 2: Abstände nach dritter dreidimensionaler Fourier-Synthese

C ₁ -C ₂	1,563 Å	N ₁ ...Cl ₃	3,331 Å
C ₂ -C ₃	1,543	N ₁ ...Cl ₂	3,300 (3,19) H-Bindung
C ₃ -C ₄	1,545	N ₁ ...Cl ₂ ↑	3,243
C ₄ -C ₅	1,553		
C ₅ -C ₆	1,507	N ₁ ...O ₁	2,843 (2,83) H-Bindung
C ₆ -C ₇	1,528	O ₁ ...O ₂ ↑	2,830 (2,75) H-Bindung
C ₇ -C ₈	1,567		
C ₈ -C ₉	1,557	O ₁ ...Cl ₁	3,262 (3,16) H-Bindung
C ₉ -C ₁₀	1,540	O ₂ ...Cl ₁	3,200
C ₁₀ -C ₁	1,516		
C ₁ -N	1,477		

Anmerkung: ↑ bedeutet eine Einheit höher ($\parallel b$). In Klammern die Mittelwerte aus den Tabellen von W. FULLER, *J. Physic. Chem.* 63 (1959) 1705.

tere drei zweidimensionale und drei dreidimensionale Fourier-Synthesen verfeinerten die erhaltenen Resultate und lieferten für alle beobachteten Reflexe einen *R*-Wert von 15,8%. Die gefundenen Atomkoordinaten sind in Tabelle 1 enthalten. In den Fourier-Synthesen zeigte sich, daß im untersuchten Kristall pro Molekül noch $1\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser enthalten sind, offenbar beim Umkristallisieren ins Gitter eingetreten. Die aus diesen Koordinaten sich ergebenden Abstände gibt Tabelle 2. Entsprechende Abstände beim 1,6-*trans*-Diaminocyclodecan $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (HUBER-BUSER und DUNITZ¹) sind: C-C = 1,513, 1,537, 1,520, 1,532, 1,562 Å, C-N = 1,530 Å.

Das C-Gerüst des Moleküls hat die Symmetrie $C_{2h} - 2/m$, gleich wie die Diaminverbindung. Damit wurde auch an diesem 10er-Ring die Molekülstruktur eindeutig festgelegt. Abb. 1 zeigt zwei Projektionen der halben Elementarzelle.

Anhang: Nach Messungen von G. F. BONSMAN hat Cyclodecylamin HBr die Gitterkonstanten $a_0 = 21,52$, $b_0 = 25,05$, $c_0 = 17,45$ Å (alle $\pm 0,05$), $\beta = 113^\circ 28'$ und $C_{2h}^3 - C2/m$, $C_2^3 - C2$ oder $C_3^3 - Cm$ als mögliche Raumgruppen. Mit einer Dichte von $d_{exp} \approx 1,36$ ergeben sich $Z = 30$ Moleküle pro Zelle.

Wir danken Herrn Professor V. PRELOC für die Anregung zu dieser Arbeit, Herrn Dr. H. BÜRKI für seine

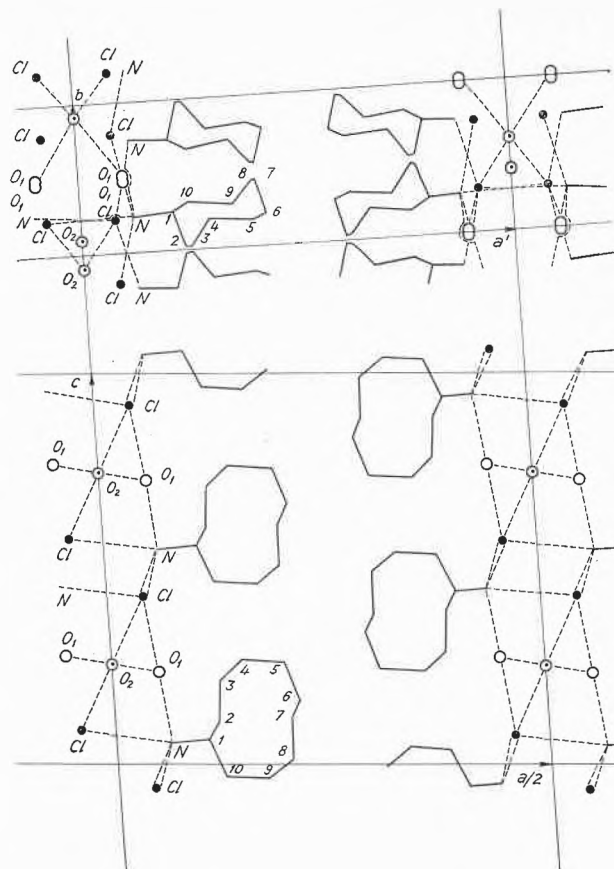


Abb. 1. Zwei Projektionen der Kristallstruktur von Cyclodecylamin: HCl $\cdot 1\frac{1}{2}$ H₂O

Hilfe beim Berechnen der dreidimensionalen Synthesen (Programm für die Bull-Gamma-AET-Rechenmaschine), Herrn Professor W. NEF und Herrn Dr. HÜSSER für die Möglichkeit der Benutzung der Maschine und der Emil-Barell-Stiftung zur Förderung der medizinisch-wissenschaftlichen Forschung für Unterstützung.

W. NOWACKI und M. H. MLADECK²

Mineralogisches Institut der Universität Bern

¹ E. HUBER-BUSER und J. D. DUNITZ, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 760-8.

² Jetzige Adresse: Institut for Geologi, Universitetet i Oslo, Blindern (Norwegen).

Über die Kristallstruktur von CoOHBr*

Im Rahmen der im hiesigen Institut durchgeführten Arbeiten wurden auch die Hydroxidbromide von Kobalt näher untersucht. Bekannt sind zwei Modifikationen der Zusammensetzung $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ sowie das grüne basische Bromid der Zusammensetzung $4\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{CoOHBr}$ ¹.

* Vorläufige Mitteilung.

¹ W. FEITKNECHT und G. FISCHER, *Helv. Chim. Acta* 18 (1935) 555.

Versuche, eine Verbindung CoOHBr analog CoOHCl ² zu erhalten, indem Kobaltmetall in einer Schmelze von Kobaltbromid-Hexahydrat längere Zeit erhitzt wurde, ergaben ein Gemisch von hexagonalem $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ und einem vermutlich orthorhombischen Produkt. Das Rönt-

² H. R. OSWALD und W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 847.

gendiagramm zeigte eine gewisse Ähnlichkeit zu dem von OSWALD und FEITKNECHT² untersuchten β -ZnOHCl, dessen Struktur von FORSBERG und NOWACKI³ bestimmt wurde. Durch Umsetzung von wasserfreiem Kobaltbromid und Kobalhydroxid im Einschmelzrohr bei 320 °C während vier Tagen erhielten wir ein rotvioletttes Produkt von blättrigem Habitus. Die Kristallform ist ein rhombisch deformiertes sechseckiges Blättchen. Die analytischen Bestimmungen ergaben die Formel CoOHBr. Das Röntgendiagramm mit durchwegs scharfen Linien ließ sich orthorhombisch indizieren. Die Dimensionen der Elementarzelle (Eichung mit KCl) sind:

$$\begin{aligned} a &= 5,903 \pm 0,005 \text{ \AA} & V &= 469,1 \text{ \AA}^3 \\ b &= 6,700 \pm 0,005 \text{ \AA} & D_{\text{gem}} &= 4,448 \text{ gcm}^{-3} \\ c &= 11,86 \pm 0,01 \text{ \AA} & D_{\text{röntg}} &= 4,413 \text{ gcm}^{-3} \end{aligned}$$

Die Elementarzelle enthält 8 Formeleinheiten CoOHBr. Aus den Auslöschungen [(*h*0*l*) für *h* = ungerade, (*hk*0) für *k* = ungerade, (0*kl*) für *l* = ungerade] folgt die Raumgruppe D_{2h}^{15} - *Pcab*. CoOHBr ist also isotyp mit β -ZnOHCl.

Die Messung der Lichtabsorption⁴ deutet auf eine starke Verzerrung der oktaedrischen Koordinationssymmetrie von Kobalt. Deshalb wurden die strukturellen Verhältnisse etwas näher untersucht. Mit den aus den Pulverdiagrammen (aufgenommen mit einer Guinier-Kamera nach DE WOLFF [1948]) photometrisch ermit-

telten Intensitäten wurden folgende Parameter bestimmt:

$$\begin{aligned} 8 \text{ Co in } 8(c) \text{ mit } & x = 0,245 \quad y = 0,137 \quad z = 0,002 \\ 8 \text{ Br in } 8(c) \text{ mit } & x = 0,578 \quad y = 0,101 \quad z = 0,36 \\ 8 \text{ O in } 8(c) \text{ mit } & x = 0,58 \quad y = 0,103 \quad z = 0,068 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 8(c): \pm(x, y, z), \pm(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}), \\ \pm(\frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{2} - z), \pm(\bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z) \end{aligned}$$

Die Struktur läßt sich beschreiben als deformiert-hexagonale Kobaltschichten parallel (001), die beidseitig von gemischten, geordneten Anionenschichten umgeben sind. Mit den aufgeführten Parametern lassen sich folgende Abstände innerhalb des deformierten Koordinationsoktaeders bestimmen:

$$\begin{aligned} \text{Co-Br: } & 2,49 \text{ \AA}, 2,55 \text{ \AA}, 2,65 \text{ \AA} \\ \text{Co-O: } & 2,08 \text{ \AA}, 2,14 \text{ \AA}, 2,14 \text{ \AA} \\ \text{Co-Co: } & 3,31 \text{ \AA}, 3,35 \text{ \AA}, 3,47 \text{ \AA} \text{ innerhalb einer Schicht} \end{aligned}$$

Gegenwärtig sind Arbeiten im Gang, die genauen Parameter und Abstände aus Einkristallaufnahmen zu bestimmen.

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT möchten wir für sein reges Interesse unseren besten Dank aussprechen. Dem Institut für angewandte Mathematik (Prof. Dr. W. NEF und Dr. R. HÜSSER) danken wir für die Benützung der elektronischen Rechenanlage.

A. LUDI, S. LOCCHI und Y. ITAKA

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

Über die Lichtabsorption der Hydroxide, Halogenide und Hydroxidhalogenide von Co^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+} *

Vor längerer Zeit wurde gezeigt¹, daß das Hydroxid und die rosafarbenen Hydroxidsalze des Kobalts im Sichtbaren ein sehr ähnliches Spektrum zeigen wie das $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Ion in Lösung. Kürzlich sind durch die Dissertation von H. R. OSWALD² die Kenntnisse über die Struktur der Hydroxidhalogenide des Kobalts und der übrigen Übergangsmetalle sehr wesentlich erweitert worden.

In den letzten Jahren ist es gelungen, die Lichtabsorption einer großen Zahl von Komplexen der Übergangsmetalle auf Grund der Ligandfeldtheorie zu deuten³. Die Energierme der Ionen dieser Metalle werden im Feld

des Liganden zum Teil aufgespalten und verschoben. Die Art der Aufspaltung wird bestimmt durch die Zahl der *d*-Elektronen und die Symmetrie des Feldes, die Größe der Aufspaltung durch die Stärke des Feldes. Die bei der Lichtabsorption auftretenden Banden kommen zustande durch die Verschiebung eines *d*-Elektrons aus dem untersten in höhere Energierme. Bei den meisten Übergangsmetallionen, so auch beim Co^{2+} und Ni^{2+} , verschieben sich die Banden mit zunehmender Stärke des Feldes nach kürzeren Wellenlängen. Im allgemeinen findet man, daß die Stärke des Feldes in der folgenden Reihenfolge der Liganden J^- , Br^- , Cl^- , F^- , H_2O , NH_3 zunimmt.

Die Absorptionsspektren der festen Verbindungen von Co^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+} wurden mit einem Zeiß-Spektralphotometer mit Remissionsansatz im Wellenlängenbereich von 2000 bis 300 $m\mu$ aufgenommen.

* Vorläufige Mitteilung, nach einem Referat vorgetragen am 18. Kongreß der I.U.P.A.C. in Montreal, August 1961.

¹ W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 20 (1937) 659.

² H. R. OSWALD, Diss. Bern 1960. H. R. OSWALD und W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 847.

³ L. E. ORGEL, *J. Chem. Physics* 23 (1955) 1004.

Die Absorptionskurven von wasserfreiem Bromid, Chlorid, Fluorid, Hydroxid, $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ und $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ sind alle sehr ähnlich demjenigen des hydratisierten Ions, obschon bei den Hydroxidhalogeniden das Koordinationspolyeder tetragonal deformiert ist. Die Absorptionsbanden sind in der Reihenfolge Br^- , Cl^- , F^- , OH^- , H_2O nach kürzeren Wellen verschoben. Die Bandenmaxima von $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ und $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ liegen bei etwas längeren Wellen als beim Hydroxid.

Beim Bromid beginnt schon bei etwa $500 \text{ m}\mu$ eine starke Bande, die auf die Ladungsübertragung vom stark deformierten Br^- -Ion auf das Co^{2+} -Ion zurückgeführt werden kann. Beim Chlorid beginnt die Ladungsübertragungsbande erst bei etwa $380 \text{ m}\mu$.

Im CoOHCl und CoOHBr ist jedes Cobaltion von 3 Hydroxid- und 3 Halogenidionen in einem stark deformierten Oktaeder koordiniert. In Übereinstimmung mit der Theorie sind ihre Absorptionsspektren unter sich sehr ähnlich, unterscheiden sich aber von den vorhergehenden dadurch, daß die erste Bande zwei, die zweite mehrere Maxima aufweist. Die Ladungsübertragungsbanden beginnen erst bei etwa $400 \text{ m}\mu$ beim Bromid bzw. $350 \text{ m}\mu$ beim Chlorid.

In Übereinstimmung mit der Theorie gibt das Ion $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ drei zum Teil schwach aufgespaltene Banden. Die Halogenide, das Hydroxid und die Hydroxidhalogenide geben ein sehr ähnliches Spektrum. Die Reihe der Rotverschiebung ist in diesem Falle aber Br^- , Cl^- , F^- , H_2O , OH^- .

Der Grundterm des Cu^{2+} -Ions spaltet in einem oktaedrischen Feld nur zweifach auf, und es ist nur eine Absorptionsbande zu erwarten. Infolge des Jahn-Teller-Effektes ist aber das Koordinationsoktaeder tetragonal verzerrt, und jeder der beiden Terme spaltet weiter zweifach auf, so daß eine dreifach aufgespaltene Bande zu erwarten ist.

Beim $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Ion in Lösung und beim festen CuCl_2 ist die Deformation schwach und die Aufspaltung der Bande nur undeutlich. Die Tetragonalität des Koordinationspolyeders ist beim $\text{Cu}(\text{OH})_2$ verstärkt⁴ und die Aufspaltung ausgeprägter. In den Hydroxidsalzen $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ und $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$ ist die eine Hälfte der Cu^{2+} -Ionen von 5OH^- und 1X^- , die andere von 4OH^- und 2X^- koordiniert. Die Banden weisen vier deutliche Maxima auf. Hydroxidbromid und -jodid sind isotyp, ihre Spektren sind fast identisch und deutlich verschieden von dem in einem andern Typ kristallisierenden $\delta\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

Durch den gleichzeitigen Einbau von Hydroxidionen wird die Deformation der Halogenidionen stark herabgesetzt, die Ladungsübertragungsbanden werden weit nach kürzeren Wellenlängen verschoben. Das Hydroxidjodid wird dadurch im Gegensatz zu CuJ_2 stabil.

⁴ H. JAGGI und H. R. OSWALD, erscheint demnächst in den *Acta Crystallogr.*

W. FEITKNECHT und A. LUDI

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

Das Potential der $\text{Pb}(-\text{Hg}), \text{PbF}_2$ -Elektrode in $\text{KF}-\text{KNO}_3$ -Lösungen konstanter Ionenstärke*

Die $\text{Pb}(-\text{Hg}), \text{PbF}_2$ -Elektrode hat bisher als Indikator-elektrode für F^- -Ionen scheinbar nur wenig Verwendung gefunden¹. Die vorliegenden Untersuchungen hatten zum Ziel, die Verwendbarkeit dieser Elektrode zweiter Art bei der Untersuchung von Gleichgewichten, an denen F^- -Ionen beteiligt sind, abzuklären.

Insbesondere sollten die durch die verhältnismäßig große Löslichkeit des Bleifluorids sich ergebenden Restriktionen ermittelt und ein günstiger Arbeitsbereich ausfindig gemacht werden.

Die Versuche wurden entsprechend den heutigen Methoden zur Untersuchung von Ionengleichgewichten mit Lösungen konstanter Ionenstärke (1-M KNO_3) durchgeführt. Die Temperatur betrug $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Wir untersuchten die Kette

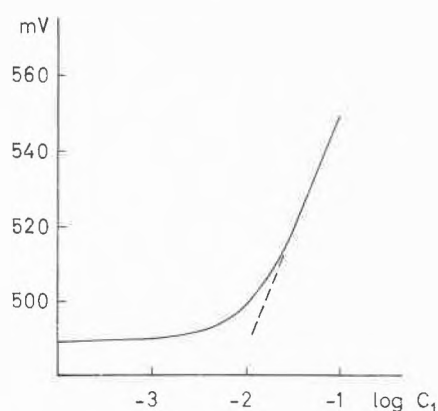


Abb. 1

* Eingegangen am 6. Oktober 1961.

¹ R. W. IVETT und T. DEVRIES, *J. Amer. Chem. Soc.* 63 (1941) 2821. H. H. BROENE und T. DEVRIES, *ibid.* 69 (1947) 1644.

Ihre EMK (in mV) ist gegeben durch die Gleichung

$$E = E^0' - 29,58 \log K_{so} + 59,16 \log [F^-], \quad (1)$$

wo $K_{so} = [Pb^{2+}][F^-]^2$. Wenn die Löslichkeit des Bleifluorids vernachlässigt wird, ergibt sich

$$E = E^0' - 29,58 \log K_{so} + 59,16 \log C_1.$$

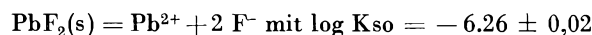
Durch Einsetzen von

$$E^{0''} = E^0' - 29,58 \log K_{so} \quad (2)$$

erhält man

$$E = E^{0''} + 59,16 \log C_1. \quad (3)$$

Das Experiment zeigt (Abb. 1) daß Gl. (3) für $C_1 > 0,02$ -M erfüllt ist ($E^{0''} = 607,6$ mV). Die Abweichungen im Bereich von $C_1 = 0$ bis $0,02$ -M lassen sich quantitativ durch die Reaktion



deuten. Dieser Wert wurde auch aus Gl. (2) erhalten, wobei $E^0' = 422,3$ mit Hilfe der Kette

$-Pb(-Hg)_{5\text{prozentig}} | PbF_2, C_2\text{-M } Pb(NO_3)_2, (1-2C_2)\text{-M } KNO_3 | 1\text{-M } KNO_3, 0,99\text{-M } KNO_3, 0,01\text{-M } KCl | AgCl, Ag +$
bestimmt wurde.

P. SCHINDLER und M. REINERT

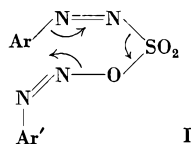
Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

Untersuchung der Azosynthese von Suckfüll und Dittmer mit Hilfe von schwerem Stickstoff¹

Kürzlich haben SUCKFÜLL und DITTMER² über eine neue Synthese unsymmetrischer Azoverbindungen berichtet. Dabei wird ein Aryl-syn-diazosulfonat mit einem Aryldiazonium-Ion umgesetzt. Unter Abspaltung von je einem Äquivalent Stickstoff und SO_3 entsteht der Azokörper (1).



Verschiedene Beobachtungen führten die Autoren zum Schluß, daß eine Zwischenstufe $Ar-N_2-SO_2-O-N_2-Ar'$ durchlaufen wird, die nach einem Vielzentrenmechanismus (I) in die Produkte zerfällt.



Wir haben nun die Richtigkeit des von SUCKFÜLL und DITTMER postulierten Mechanismus dadurch geprüft, daß wir die Reaktion mit Verbindungen durchführten, welche mit schwerem Stickstoff markiert waren.

Aus I geht hervor, daß das Endprodukt den Stickstoff enthält, der aus dem Diazonium-Ion stammt, während der Diazosulfonat-Stickstoff in elementarer Form abgespalten wird.

Wir untersuchten die Reaktion von 2-Chlorphenyl-syn-diazosulfonat mit der Diazoniumverbindung von 1-Naphthylamin-4-sulfosäure. Da es sich zeigte, daß neben der gewünschten Azoverbindung erhebliche Mengen von Nebenprodukten bei dieser Reaktion entstehen, mußte zunächst eine geeignete Reinigungsmethode entwickelt werden. Es erwies sich³, daß man die gesuchte Azoverbindung rein isolieren kann, wenn man das Roh-

produkt mit Eisessig extrahiert, den Extrakt eindampft und dann an Cellulosepulver mit *n*-Butanol/Pyridin/Wasser chromatographiert.

Wir führten zwei Versuche mit schwerem Stickstoff durch:

Im Versuch 1 wurde das 2-Chlorphenyl-syn-diazosulfonat aus *o*-Chloranilin mit $Na^{15}NO_2$ (27,5% ^{15}N)⁴ hergestellt, während das Diazonium-Ion der 1-Naphthylamin-4-sulfosäure mit gewöhnlichem $NaNO_2$ hergestellt wurde. Im Versuch 2 wurde umgekehrt das Diazonium-Ion mit $Na^{15}NO_2$ markiert.

Zur N-Analyse der Azoverbindungen erwies sich eine Modifikation der Kjeldahl-Stickstoff-Bestimmungsmethode von STEYERMARK⁵ als geeignet⁶. Die Überführung des gebildeten Ammoniaks in Stickstoff und die massenspektrographische Isotopenbestimmung wurde durch das Office National Industriel de l'Azote in Toulouse durchgeführt.

Wir erhielten folgende Resultate:

Versuch 1: 0,56% ^{15}N

Versuch 2: 10,9% ^{15}N

Obschon die Menge an schwerem Stickstoff etwas zu klein ist (theoretisch 13,8%), zeigt das Resultat, daß der von SUCKFÜLL und DITTMER vermutete Mechanismus richtig ist. Wir sind mit der eingehenden Untersuchung dieser neuen Azosynthese beschäftigt.

Wir danken Herrn Dr. F. SUCKFÜLL, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, für anregende Diskussionen.

⁴ Bezogen von Office National Industriel de l'Azote in Toulouse.

⁵ A. STEYERMARK, *Anal. Chem.* 30 (1958) 1561.

⁶ P. STRICKLER, Diplomarbeit ETH, 1961.

O. A. STAMM und H. ZOLLINGER

Technisch-Chemisches Laboratorium
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

¹ Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 6. Oktober 1961.

² F. SUCKFÜLL und H. DITTMER, *Chimia* 15 (1961) 137.

³ E. GALLACCHI und P. MERTENS, Diplomarbeiten ETH, 1961.

Chronique Chronik Cronaca

Nobelpreise 1961

Der Nobelpreis für Chemie ist dem amerikanischen Professor MELVIN CALVIN von der Universität Berkeley, Kalifornien, für seine Forschungen über die Assimilierung des Kohlendioxids in den Pflanzen verliehen worden.

Der Nobelpreis für Physik wurde zu gleichen Teilen verliehen an Dr. ROBERT HOFSTADTER von der Stanford University, Kalifornien, für seine Forschungsarbeiten über in Atomkernen vorkommende Elektronen und für seine damit gefundenen Erkenntnisse über die Struktur der Atomkerne, und an Professor RUDOLF MÖSSBAUER, München, für seine Forschungsarbeiten über die Resonanzabsorption der Gamma-Strahlung und der Entdeckung des nach ihm benannten Mößbauer-Effektes.

Der Nobelpreis für Medizin ist an den aus Ungarn stammenden Arzt GEORG VON BEKESY, seit 1949 Professor an der Harvard University in Cambridge (USA), verliehen worden. Die Universität Bern hat von BEKESY im Jahre 1959 in Anerkennung seiner Forschungen über die Vorgänge im Innerrohr die Würde eines Ehrendoktors der Medizin verliehen.

Ehrung. Die Hauptversammlung der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft ernannte Prof. Dr. h. c. ARTHUR STOLL,

Basel, in Anerkennung seiner Verdienste um die Arzneimittelforschung zum Ehrenmitglied.

Priestley-Medaille. Die American Chemical Society hat die Priestley-Medaille ihrer Gesellschaft an J. H. HILDEBRAND, emeritierter Professor für Chemie der Universität Kalifornien (Berkeley), verliehen.

Preis für chemische Erziehung. Das Chemical Institute of Canada hat den neugeschaffenen Preis für chemische Erziehung an R. P. GRAHAM, Professor für Chemie an der McMaster-Universität in Hamilton (Kanada), verliehen.

Preis der amerikanischen Raketengesellschaft. Die amerikanische Raketengesellschaft und die Chrysler Corporation haben den beiden amerikanischen Studenten J. KOSDON (19jährig) vom Technologischen Institut von Massachusetts und H. WINSTON von der Harvard-Universität, die einen festen Brennstoff für Raketen erfunden haben, den Preis ihrer Gesellschaft verliehen.

† *P. W. Bridgeman.* Im Alter von 79 Jahren ist der Inhaber des Nobelpreises für Physik 1946, P. W. BRIDGEMAN, Professor für Physik an der Universität Cambridge (USA), gestorben. Professor BRIDGEMAN war besonders bekannt durch seine Untersuchungen über das Verhalten der Materie bei hohen Drucken, die elektrische Leitung in Metallen sowie zur Kristallphysik.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 23. November: Dr. K. FOLKERS (Executive Director, Fundamental Research, Merck, Sharp & Dohme, Rahway, N. J., USA), Newer Aspects of Research on Co-Enzyme-Q. – 7. Dezember: Prof. Dr. M. F. A. VISCONTINI (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), Isolierung, Konstitutionsaufklärung und Synthese von neuen Pteridinen aus *Ephestia Kuehniella*.

Photographisches Kolloquium ETH, Zürich. 16. November: Prof. Dr. W. JAENICKE (Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe) und Prof. Dr. W. F. BERG (Photographisches Institut der ETH, Zürich), Photographische Entwicklung. – 30. November: Prof. Dr. H. AMMANN-BRASS (Fribourg), Bindemittel und Emulsionstechnik. – 14. Dezember: Prof. Dr. G. HAASE (Institut für Angewandte Physik der J. W. Goethe-Universität, Frankfurt am Main), Photographische Prozesse ohne Silberverbindungen (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25).

Société chimique de Genève. 29 novembre: Dr. K. FOLKERS (Executive Director, Fundamental Research, Merck, Sharp & Dohme, Rahway, N. J., USA), Newer Aspects of Research on Co-Enzyme-Q.

Neue Entwicklungen in der Anwendung der Licht-Mikroskopie in der Technik ist das Thema des 275. Diskussionstages des Schweizerischen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik (SVMT). Er findet am Freitag, den 24. November 1961, im Auditorium maximum der ETH in Zürich statt. Gäste sind willkommen. 10.30 Uhr: Dr. R. GANDER (Firma Wild Heerbrugg AG), Theoretische und praktische Grundlagen der modernen Licht-Mikroskopie. – 11.20 Uhr: Dr. A. SCHAEFER (Firma Wild Heerbrugg AG), Probleme der Objektbeleuchtung. – 11.50 Uhr: Film der Firma Wild Heerbrugg AG über Grundlagen der Mikroskopie. – 14.30 Uhr: Dr. R. FICHTER (EMPA, Zürich), Anwendung der Mikroskopie in der Metallkunde. – 15.15 Uhr: C. A. JOHNSON (Bühler Ltd., Evanston,

Illinois, USA) in deutscher Übersetzung vorgetragen von Dr. C. H. C. MESSNER (Zürich), Moderne metallographische Poliermethoden. – 15.40 Uhr: Dr. J. ISINGS (Centraal Laboratorium T. N. O., Delft), Das Mikroskop als Hilfsmittel zur Aufklärung von Strukturfragen aus der Chemie, speziell der Kunststoffe. – 16.45 Uhr: N. BIGLER (CIBA AG, Basel), Mikroskopische Strukturuntersuchungen an Textilien und Fasern.

Katalog der Kurse über Atomenergie. Die neue Auflage des von der Europäischen Kernenergie-Agentur der OECE herausgegebenen Katalogs über die Kurse auf dem Gebiete der Atomenergie in den OECE-Ländern ist erschienen. Der neue Katalog umfaßt das akademische Jahr 1961/62 und gibt Aufschluß über Ausbildungskurse auf den verschiedensten, mit der Kernenergie zusammenhängenden Wissensgebieten an ungefähr 180 Universitäten, technischen Hochschulen und Forschungszentren Westeuropas. Er kann bezogen werden bei der Agence Européenne pour l'Energie Nucléaire de l'O. E. C. E., 38, boulevard Suchet, Paris 16^e.

Neues Forschungslaboratorium für Polyäthylen. In Baar (Kanton Zug) hat die U. S. Industrial Chemicals Co. International, eine Zweigfirma der International Development Company of National Distillers and Chemical Corporation AG, ein Labor für Forschung, Bewertung und Anwendungstechnik auf dem Gebiet von Polyäthylen eröffnet. Das neue Forschungszentrum wird der Kunststoffindustrie Europas und anderer Märkte technische Unterstützung bei der Verarbeitung von Petrothene-Polyäthylen bieten.

Stahlforschungslaboratorium. Ein von den Sandviken-Stahlwerken in Schweden errichtetes Laboratorium für Stahlforschung ist dem Betrieb übergeben worden. Es ist in einem fünfstöckigen Neubau untergebracht und gilt als das größte des Landes. Aus praktischen Gründen erfolgte eine Aufgliederung in eine Abteilung für physikalische Metallurgie und eine für Erforschung und Untersuchungen metallurgischer Vorgänge.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie*

73. Jahresversammlung in Lugano am 1./2. September 1961

Hauptvortrag

W. LUCK (BASF, Ludwigshafen), *Über die Bedeutung der Spektroskopie für die Chemie*

KIRCHHOFF und BUNSEN haben in ihrer fundamentalen Arbeit, mit der sie 1860 die Spektroskopie für die chemische Analyse entdeckten, die Voraussage gemacht¹, daß die spektroanalytische Methode die Schranken, bis zu welchen die chemischen Kennzeichen der Materie reichen, ins Unbegrenzte hinausrücken wird. Es wird ein Überblick gegeben über die Erfüllung dieser Prophezeiung innerhalb der letzten hundert Jahre.

In der ersten Phase der chemischen Spektroskopie konnten elf neue Elemente optisch entdeckt werden. Bald wandte sich der Schwerpunkt der spektroskopischen Forschung der Frage des Atombaus zu. PLANCK, EINSTEIN und BOHR waren die Pioniere, die mit der Quantentheorie den Schlüssel zum Verständnis der spektroskopischen Sprache der Atome fanden.

Die Ergebnisse der Quantentheorie können ausgehend von der Tatsache, daß ein Lichtquant den Drehimpuls $\frac{h}{2\pi}$ besitzt, in die Aussage zusammengefaßt werden:

$$E_{pot} \cdot \tau = Z \cdot \frac{h}{2}$$

Hierbei bedeuten: E_{pot} = potentielle Energie, τ = Periodendauer, Z = Zahl der beteiligten Ladungen, h = Wirkungsquantum.

In der chemischen Analytik wurden die Emissionsmethoden dann zu einem wertvollen Hilfsmittel der Elementaranalyse. Anwendungen erstrecken sich vom Spurennachweis bis zu 10^{-4} p.p.m., über präzise Aussagen in der Medizin bis zu überraschenden Hilfen in der Kriminalistik.

Die Spektroskopie konnte unsere Kenntnisse des Mikrokosmos wirklich beinahe ins «Unbegrenzte» ausdehnen. Sie führte durch Ausmessen der Linienbreite jedoch auch zu einer Grenze, an der unser Vordringen haltmachen muß. Die Linienbreiten zeigen, daß das Plancksche Gesetz auch in Form der Heisenbergschen Unschärferelation interpretiert werden muß. Jede Messung stört die Periode der atomaren Bewegung um $\Delta\tau$ und erlaubt daher, die Energie nur mit einer Unschärfe ΔE zu bestimmen.

Nicht nur zwischen uns und dem Mikrokosmos wurde die Spektroskopie die Sprache der Verständigung, sondern auch der Makrokosmos der Astronomie wurde uns nähergebracht. Unsere Kenntnisse der Sternwelt schienen sich wiederum ins Unbegrenzte auszudehnen. Auch hier brachte jedoch die Beobachtung der Dopplerverschiebung der Sternspektrallinien die Hypothese der endlichen Ausdehnung des Weltalls von 9 Milliarden Lichtjahren.

Die Feinheiten der Molekülspektren verraten uns die Abstände, Winkel und Massen der Molekülteile. Sie geben Hinweise auf die Art der chemischen Bindung und der chemischen Reaktivität. Die Ultrarotspektren geben außerdem noch wertvolle Hilfsmittel für die analytische Chemie. Kein größeres chemisches Laboratorium wird heute noch Konstitutionsaufklärungen ohne Ultrarotspektren durchführen. Auch in kleinsten

Mengen von $0,5 \mu\text{g}$ kann der Biochemiker mit Hilfe des UR-Spektrums noch Konstitutionsaufklärungen unter günstigen Umständen durchführen. Auch bei Konzentrationsbestimmungen leisten die Ultrarotspektren wertvolle Dienste. Beispielsweise kann man mit einer 40-Meter-Zelle Äthylenspuren in Gasen bis zu 60 p.p.b. durchführen ($1000 \text{ p.p.b.} = 1 \text{ p.p.m.}$).

Ebenso können die Ultraviolettspektren Hilfe bei Konstitutionsfragen und bei quantitativen Analysen bzw. Mehrkomponentenanalysen geben. Da die Intensitäten der UV-Banden sehr unterschiedlich sind, erlaubt die UV-Spektroskopie noch sehr kleine Spurennachweise von ungesättigten Komponenten in gesättigten Verbindungen. Weitere Anwendungsbeispiele der UV-Spektren sind kinetische Messungen, Molegewichtsmessungen, Bestimmungen der zwischenmolekularen Kräfte, des pH-Wertes oder von Moleküldimensionen. Die Theorie der homöopolaren Bindung war nur zugänglich durch die Vermessung der Molekülpotentialkurven mit Hilfe der UV-Spektren. Ein Beispiel für das spektroskopische Studium der zwischenmolekularen Kräfte sind auch die genauen Vermessungen der Wasserstoffbrückenbindungen im ultraroten Spektralbereich. Es wurde gefunden, daß die Gleichgewichtskonstanten der Brückenbindung empfindlich von der chemischen Konstitution abhängen². Vielleicht öffnet sich hier ein Weg, um die hohe Spezifität biochemischer Reaktionen zu verstehen. Aber auch die Verfahrenstechnik oder der jüngste Zweig der angewandten physikalischen Chemie, die Eigenschaftstechnik, erhält durch die Spektroskopie wertvolle Hilfen³. Die Eigenschaftstechnik bemüht sich um die Zusammenhänge zwischen den technischen Eigenschaften chemischer Produkte und ihrer Konstitution bzw. molekularer Konstanten. In der Eigenschaftstechnik wirken zwar dieselben aus der Wissenschaft bekannten Phänomene. Die Wissenschaft studiert aber meist nur einen Faktor unter Konstanthaltung aller übrigen Faktoren. In der Eigenschaftstechnik ändern sich aber meist mehrere Faktoren gleichzeitig. Hierfür sind spektroskopische Verfahren ein besonders geeignetes Hilfsmittel. Weitere Anwendungen sind Reflexionsmessungen. Photometrische Bestimmungen von Farbkoordinaten von Färbungen werden sich heute auch mehr und mehr einbürgern.

Wenn auch die Prophezeiung KIRCHHOFFS und BUNSENS durch die Unschärferelation und durch die Hypothese der endlichen Ausdehnung des Weltalls Einschränkungen erlitten hat, so sind doch die Erkenntnisse der Materie durch die Spektroskopie in den letzten hundert Jahren in beinahe schwindelnde Höhen emporgestiegen.

Autoreferat

Kurzvorträge

H. RENTSCHLER (Eidgenössische Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau, Wädenswil), *Kritische Betrachtungen zum Nachweis eines Zucker- und Spritzzusatzes zu Wein aus dem Gehalt an Glycerin und 2,3-Butylenglykol (Verfahren Rebelein)*

Der Referent berichtet über einige Veröffentlichungen, welche sich mit den von REBELEIN vor einigen Jahren vorgeschlagenen Verfahren des Nachweises von Zucker- bzw. Spritzzusatz zu Wein kritisch auseinandersetzen. Verschiedene die Bildung von Glycerin und 2,3-Butylenglykol im Verlauf der alkoholischen Gärung beeinflussende Faktoren werden diskutiert, u. a. die Entschleimung der Moste und Maischen, die Gärtemperatur und verschiedene Weinkrankheiten. – Aus faulen Trauben bereitete und vor Einleitung der alkoholischen Gärung unter-

* Die Vorträge werden in ihrem vollen Umfang etwa im Februar 1962 in den *Mitt. Lebensm. Hyg.* (herausgegeben vom Eidgenössischen Gesundheitsamt in Bern) veröffentlicht.

¹ G. KIRCHHOFF und BUNSEN, *Ann. Physik* 110 (1860) 185.

² Vgl. z. B. W. LUCK, *Elektrochem.* 65 (1961) 355.

³ Vgl. z. B. W. LUCK, *Angew. Chem.* 72 (1960) 57.

suchte Moste ergeben bei der Analyse mittels dem von REBELEIN vorgeschlagenen Bestimmungsverfahren Glycerinwerte, welche u. U. mehr als 1 g/l betragen können und die bei der Beurteilung der Glyceringehalte der vergorenen Weine bis heute unseres Wissens nicht berücksichtigt worden sind. Sie sind wahrscheinlich die Ursache für jene von REBELEIN analytisch untermauerte Erscheinung, daß Spätlesen, Beeren- und Trockenbeerenauslesen, welche bekanntlich in der Regel aus teilweise faulen Trauben bereitet werden, wesentlich höhere Glyceringehalte und damit höhere K-Werte aufweisen.

Es wird empfohlen, das von REBELEIN seinerzeit vorgeschlagene Nachweisverfahren eines Zucker- bzw. Spritzzusatzes zu Wein inskünftig vorsichtiger und nur unter Mitberücksichtigung einer weitergehenden analytischen und mikrobiologischen Untersuchung des betreffenden Weines zu interpretieren. Auch ist mehr Gewicht auf die Kenntnis der Teilgehalte an Glycerin und 2,3-Butylenglykol zu legen als auf Berechnung und Interpretation des sogenannten K-Wertes.

Autoreferat

H. MOHLER (Zürich), *Bewertung getrockneter Lebensmittel*

Beim Trocknen von Lebensmitteln unter Kontrolle von Temperatur, Luftstrom, Wärmezufuhr, relativer Feuchtigkeit u. a. (die heute in der Lebensmittelindustrie angewandten oder in Entwicklung begriffenen Verfahren wurden besprochen) können unerwünschte Störungen im Kolloidsystem und in der Ionenkonzentration der Zelle entstehen, Enzyme werden beeinflusst, Reaktionen zwischen Zellbestandteilen sind möglich, Aromastoffe können sich verflüchtigen, Oxydation tritt auf, Mikroorganismen treten in Erscheinung, und durch den Wasserentzug kann das Gut brüchig werden.

Die steigende Produktion an getrockneten Lebensmitteln legt die Aufstellung von Testen nahe, die etwa folgende Gebiete umfassen sollten: Organoleptischer Test (Aussehen, Geruch und Geschmack), Nährwert und Verdaulichkeit, hygienischer Test (Mikroben und Spritzmittelrückstände), enzymatische Aktivität, Rekonstitution, plasmolytischer Test, Sprödigkeitstest, oxydative Ranzigkeit, Maillard-Reaktion, Sorptionsisotherme und kernmagnetische Resonanz. Im Referat wurden Rekonstitution und Sprödigkeitstest behandelt.

Autoreferat

J. VOGEL et D. MONNIER (Ecole de Chimie, Université de Genève), *Séparation et dosage de traces de zinc par polarographie à rayons cathodiques. Pertes et contaminations*

L'étude du métabolisme du zinc dans les organismes humains et animaux nécessite une méthode de dosage sensible et précise. Des variations significatives de la teneur en zinc par rapport à sa teneur normale dans les différents constituants du sang se produisent, notamment en cas de leucémie ou d'anémie pernicieuse.

Le principe de la méthode est le suivant: On effectue une minéralisation de la substance par voie humide, à l'aide d'acide nitrique et d'acide perchlorique. Le résidu, remis en solution aqueuse, est additionné d'une solution de tartrate sodico-potassique. On extrait alors, au pH de 8,5, à l'aide d'une solution de dithizone à 0,01% dans le chloroforme. La phase organique, après lavage à l'eau légèrement alcaline, est traitée par de l'acide nitrique à 1% qui décompose le dithizonate de zinc et fait repasser le métal en solution aqueuse. Celle-ci doit être ensuite soigneusement lavée au chloroforme pur; on y ajoute du KCl 0,01-n (1 ml) et évapore à sec. On reprend finalement par 1 ml d'eau et polarographie. Pour cette détermination, nous avons utilisé l'appareil «Polarotrace K 1000» de Southern Instruments (Camberley) dont la grande sensibilité est ici mise à profit.

Des courbes d'étalonnage ont été établies à l'aide de solutions connues de zinc, entre les limites 5 à 1 µg, 1 à 0,2 µg et 0,1 à 0,02 µg. Elles ont été contrôlées par étalonnage interne de différentes analyses.

L'emploi de ⁶⁵Zn nous a permis de faire une étude systématique des pertes survenant au cours des différentes phases de l'analyse et d'établir un facteur correctif. Les valeurs moyennes des pertes sont les suivantes:

	Pertes (%)	Zn restant (%)
Prise	—	100
Minéralisation	5	95
Extraction à la dithizone	2	93
Extraction par NO ₃ H à 1%	5	88
Evaporation, reprise par 1 ml H ₂ O	5	83
Pertes mécaniques diverses, ordre de	3	80

Dans nos conditions de travail, le résultat doit donc être multiplié par le facteur correctif 1,25.

Une autre cause d'erreur est due aux contaminations qui sont pratiquement inévitables et dont nous avons étudié l'importance. Les chiffres suivants ont été trouvés:

Acides utilisés pour la minéralisation	0,3 µg
Support KCl, effets de contacts avec les parois des récipients	0,03 µg
Contaminations diverses (évaporations, réactifs autres que les acides, etc.)	0,07 µg
Contamination moyenne totale	0,4 µg

La méthode exposée permet, en ce qui concerne le sang p. ex., de déterminer sa teneur en Zn sur une prise de 0,2 ml (correspondant à environ 2 µg de Zn) avec une précision de ± 5 à 6%.

Le temps nécessaire pour une série de quatre dosages, avec étalon interne et essai à blanc est de 5 à 6 heures environ.

Autoréférent

A. L. PRABUCKI (Institut für Tierernährung, ETH, Zürich), *Die Beeinflussung des Körperfettes von wachsenden Kühen durch das Futterfett*

Es wird über Untersuchungen berichtet, die Aufschluß geben sollten über die Beeinflussung des Fettsäuremusters im Körperfett von Kühen durch das Fettsäuremuster des Futterfettes. Zur Ermittlung der Fettsäuremuster in den Fetten wurde die Gas-Flüssigkeits-Chromatographie eingesetzt. Dem Futter wurden 5% Fett in der Form von Rinderfett, Schweinefett, Sojaöl, Cocosöl und Kakaobutter beigemischt. Anhand der erhaltenen Fractogramme konnte ein eindeutiger Einfluß der verschiedenen Fette auf das Fettsäuremuster des Körperfettes nachgewiesen werden. Mit dem Anteil ungesättigter Säuren im Futterfett stiegen im Körperfett die Anteile dieser Säuren an. Die Menge der aufgenommenen Fettsäuren ist direkt korreliert mit dem Anteil der einzelnen Säuren im Körperfett. Auf Grund der erhaltenen Untersuchungsergebnisse scheint es möglich zu sein, durch den Einbau von günstig zusammengesetzten Fetten in die Ration von Mastpoulet, ein Fett zu erzeugen, welches einen hohen Anteil an ungesättigten und auch mehrfach ungesättigten Säuren aufweist und welches in ernährungsphysiologischer Hinsicht als günstig zusammengesetzt bezeichnet werden kann.

Autoreferat

E. MICHELSEN (Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, ETH, Zürich), *Kurzmethode für den Nachweis anionaktiver Detergentien in Oberflächen-, Grund- und Abwasser*

Da die in der Literatur beschriebenen Analysemethoden sich bei der Überprüfung als zeitraubend und für die Durchführung größerer Analysenserien zur Abklärung von Einzelfragen und für die Erfassung der bestehenden Gesamtsituation als wenig geeignet erwiesen, entwickelte die EAWAG zwei Kurzmethoden.

Die erste Methode stellt im wesentlichen die Ausarbeitung einer von G. SLACK vorgeschlagenen Modifikation der Methode von LONGWELL und MANIÈRE (British Government Laboratory) dar. Sie ist für Arbeiten im Laboratorium bestimmt. Wie bei der Bestimmung nach LONGWELL und MANIÈRE wird der aus der gepufferten, alkalischen Probe mit Chloroform extrahierte Methylenblau-Detergentien-Komplex nach dem Auswaschen mit verdünnter, methylenblauhaltiger Schwefelsäure kolorimetrisch gemessen. Im Gegensatz zur Methode nach LONGWELL und MANIÈRE erfolgt das Extrahieren und Auswaschen in je einer einzigen Stufe. Vergleichsanalysen mit detergentienhaltigem Oberflächen- und Abwasser ergaben innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Werte. Der durch die einstufige Extraktion bedingte theoretische Fehler wird durch die verringerte Emulsionsbildung bei der alkalischen Extraktion und den geringeren Verlust an Extrakt praktisch aufgehoben. Im Minimum lassen sich nach der angegebenen Methode 0,1 mg WAS/l in Spezialfällen bei wenig verunreinigtem Wasser noch bis zu 0,02 mg WAS/l nachweisen. Die Streugrenzen (± 2 Sigma, entsprechend rund 95 % aller möglichen Abweichungen) betragen für Oberflächenwasser bei 2 mg WAS/l $\pm 9,6\%$, bei 10 mg WAS/l $\pm 6\%$.

In der praktischen Anwendung ergaben sich bei der während anderthalb Jahren durchgeführten Kontrolle des Abwassers der Stadt Zürich mittlere Streugrenzen von $\pm 7,6\%$.

Der mittlere Zeitaufwand pro Doppelbestimmung beträgt 30 Minuten.

Die zweite Methode wurde als eigentliches Schnellverfahren aus der ersten Methode entwickelt. Sie basiert auf der Beobachtung, daß der alkalische Chloroformextrakt entsprechend seinem Gehalt an Detergentien verschieden gefärbt ist, und erlaubt die Einstufung der Proben in fünf Konzentrationsbereiche zwischen 0 und 5 mg WAS/l. Die Bestimmung kann ohne besondere analytische Kenntnisse kurzfristig bei der Probenahme ausgeführt werden. Sie dürfte sich für die laufende Überwachung von Kläranlagen, Flußläufen und Grundwasserpumpwerken eignen. Am Beispiel einer Flußuntersuchung (Glatt) wurde die Übereinstimmung der mit den beiden Methoden ermittelten Werte aufgezeigt. Der Zeitaufwand beträgt 2 bis 3 Minuten.

Autoreferat

C. ZÄCH (Eidgenössische Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau, Wädenswil), *Orientierung über Aufgaben und Ziele der CPAC (Europäische Arbeitsgruppe für Analysemethoden von Pflanzenschutzmitteln)*

Es wird kurz über das Zustandekommen und die Aufgaben der CPAC (Collaborative Pesticides Analytical Committee of Europe) berichtet. Diese kleine, unabhängige Arbeitsgruppe hat sich zur Aufgabe gestellt, die chemischen und physikalischen Methoden zur Untersuchung von Pflanzenschutzmitteln und Unkrautvertilgungsmitteln (Wirkstoffe und Fertigpräparate) zu sammeln, nachzuprüfen und bestimmte Analysenverfahren als Standardmethoden (sogenannte CPAC-Methoden) herauszugeben. Diese werden periodisch im *FAO Plant Protection Bulletin (Bulletin Phytosanitaire)* veröffentlicht.

Zurzeit sind in der CPAC folgende Länder durch je einen unabhängigen Wissenschaftler vertreten: Belgien, Deutschland, Frankreich, Großbritannien, Italien, Niederlande, Schweiz, Skandinavien.

Autoreferat

R. LOUIS (Eidgenössische Landwirtschaftliche Versuchsanstalt Liebefeld-Bern), *Nachweis der Antibiotika in Futtermitteln*

Die Beimischung gewisser Antibiotika, vor allem Aureomycin, Terramycin und Penicillin, zu Mischfuttern für Aufzucht und Mast von Geflügel, Schweinen und Kälbern hat sich in den letzten Jahren immer mehr eingebürgert und ist heute aus der modernen Fütterungspraxis kaum mehr wegzudenken.

Von den zuständigen Versuchsanstalten können auf Gesuch hin für Aureomycin und Terramycin Mengen bis höchstens 50 mg/kg Fertigfutter zur Beimischung bewilligt werden, für Penicillin bis 25 mg/kg.

Um eine wirksame Kontrolle auszuüben und möglichen Mißbräuchen vorzubeugen, ist es daher notwendig, über Methoden zu verfügen, die erlauben, Art und Menge des beigemischten Wirkstoffs zu ermitteln. Infolge der sehr geringen Mengen der im Fertigfutter enthaltenen Antibiotika kommen für die quantitative Bestimmung ausschließlich mikrobiologische Verfahren in Betracht. Für den qualitativen Nachweis sind gleichfalls mikrobiologische Methoden geeignet, doch leistet auch die Papierchromatographie wertvolle Dienste.

Autoreferat

H. JUCKER (Institut für Tierernährung, ETH, Zürich), *Über die Wirkung von Kupfersulfat im Futter auf Wachstum, Futtermittelverwertung und Kupfergehalt der Gewebe beim Schwein*

Mit etwa 5 p.p.m. Kupfer in der luftgetrockneten Futtermittelration ist der Kupferbedarf des Mastschweines für normale Entwicklung gedeckt. Zulagen in der Größenordnung von 250 p.p.m. Kupfer in Form des Sulfates bringen eine wesentliche Verbesserung des Wachstums und der Futtermittelverwertung. Organische Fungizide, andere Schwermetallsalze und Kupfersulfid bleiben ohne Wirkung. Auf welchem Wege die spezifisch günstige Wirkung des Kupfersulfates zustande kommt, ist noch ungeklärt; vermutlich steht sie mit einer Reduktion der Darm-Colibakterien in Zusammenhang. Die Toxizitätsschwelle, gekennzeichnet durch Wachstumsdepression, zum Teil auch durch eigentliche Vergiftungserscheinungen, liegt nur wenig über dem optimalen Dosierungsbereich. In eigenen Versuchen mit Zulagen von 125, 250 und 375 p.p.m. Kupfer ergab sich eine stetige Verbesserung des Wachstums von 4,5, 7,1 und 11,9% sowie eine Verbesserung der Futtermittelverwertung um rund 4 bis 6%. Nach der Schlachtung durchgeführte Kupferbestimmungen ließen erkennen, daß im Muskelfleisch keine, in der Leber jedoch eine beträchtliche, mit zunehmender Dosierung der Kupferzulage progressiv ansteigende Kupferakkumulation in der Leber stattfindet. Von 16 p.p.m. Kupfer im frischen Gewebe der Kontrollgruppe stieg der Kupferanteil in den Versuchsgruppen auf 20, 39 und 312 p.p.m. Dieser Befund deckt sich weitgehend mit andernorts gemachten Feststellungen.

Autoreferat

Die Überwachung der Radioaktivität von Luft und Wasser in der Schweiz

Pressekonferenz der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie in Bern vom 12. Oktober 1961

Angesichts der Wiederaufnahme von Atombombenversuchen in der Atmosphäre durch Rußland berief die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie eine Pressekonferenz ein, um die Öffentlichkeit über die in unserm Lande getroffenen Maßnahmen zur Überwachung der Radioaktivität von Luft und Gewässern zu orientieren. Damit eine drohende Gefährdung durch Radioaktivität rechtzeitig festgestellt werden kann, müssen Luft, Niederschläge, Gewässer, Vegetation und Knochen ständig kontrolliert werden. Mit dieser Aufgabe hat der Bund eine im November 1956 geschaffene *Eidgenössische Kommission zur Überwachung der Radioaktivität* betraut. Als weitere Aufgabe

wurde ihr auch das Ausarbeiten von Vorschlägen für Instruktionen an die Bevölkerung im Falle einer Bedrohung übertragen. Der Präsident dieser Kommission, Prof. Dr. P. HUBER, Basel, und die Mitarbeiter, Dr. J. HALTER (Fribourg), und Frau M. BEZEGH, in Vertretung von Prof. Dr. O. JAAC (Zürich), gaben den anwesenden Pressevertretern in drei Kurzreferaten einen interessanten Einblick in ihre Organisation und Arbeitsmethoden.

Das heutige Meßnetz der Kommission umfaßt fünf kontinuierlich arbeitende Luftüberwachungsanlagen (Jungfrauoch, Locarno, Payerne, Weißfuhjoch und Fribourg), die zum Teil über ständig laufende, vollautomatisch registrierende Apparaturen verfügen, ferner 12 Sammelstellen für Niederschläge, 41 Sammelstellen für Oberflächengewässer und 7 Sammelstellen für Zisternenwasser. Im Aerologischen Institut in Payerne befindet sich zudem eine Alarmzentrale, die eine allfällige stärkere Erhöhung der Luftaktivität sofort festzustellen vermag. Zur Gewinnung der Luftproben wird ein bestimmtes Quantum Luft durch ein Filter gesaugt, wobei Staubteilchen mit Durchmesser größer als etwa 1/1000 mm im Filter hängenbleiben. Damit wird der weitaus größte Teil der radioaktiven Bestandteile des durchgesaugten Luftvolumens im Filter aufgefangen. Die gesammelten Proben werden in Fribourg (Prof. Dr. O. HUBER und Dr. J. HALTER) zunächst auf ihre totale Beta-Aktivität hin untersucht, und wenn diese eine bestimmte Grenze überschreitet, werden noch spezielle Analysen bezüglich Alpha- und Gamma-Spektren gemacht, um die aktiven Isotopen genau bestimmen zu können. Auch Filtrerrückstände aus der Stratosphäre, die durch Höhenflüge mit Düsenflugzeugen gesammelt werden, werden auf diese Weise kontrolliert. Die Niederschlagsproben aus den Regensammlern werden jede Woche nach Fribourg geschickt, und nach Filtrieren und Eindampfen des Wassers wird die Aktivität getrennt nach wasserlöslichen und unlöslichen Bestandteilen untersucht.

Die Überwachung der Gewässer und des Grundwassers wie auch des Bodens und der Vegetation obliegt im Rahmen der

Kommission der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz an der ETH in Zürich. Wie die Luft, so muß auch das Wasser für die Messung der Aktivität konzentriert werden, da noch keine Instrumente zur Verfügung stehen, die eine für den Menschen bereits gefährliche Radioaktivität direkt messen können. Man kann die Anreicherung durch Mitfällung oder durch das Ionenaustauschverfahren herbeiführen. Die am meisten bevorzugte Methode ist jedoch das Eindampfverfahren. Im Gebiet unterhalb von Würenlingen werden zudem in regelmäßigen Intervallen auch Sediment, Plankton und Fische analysiert.

Über die biologischen und medizinischen Probleme, die sich aus einer radioaktiven Verseuchung ergeben, orientierte Prof. Dr. B. CANDARDJIS (Lausanne). Besonders intensiv befaßt man sich gegenwärtig im In- und Ausland mit der Frage nach Mitteln, die eine Eliminierung von Strontium-90 aus dem Skelett begünstigen können. Die Kontrolle der Lebensmittel schließlich erfolgt durch das Eidgenössische Gesundheitsamt in Zusammenarbeit mit den Kantonschemikern.

Während die Schweiz heute also bereits über eine gut funktionierende Organisation zur Überwachung der Radioaktivität verfügt, ist die Frage, wie man einer auftretenden Gefahr begegnen könnte, noch ungelöst. Erste Vorschläge für den Fall einer lokalen Verseuchung, wie sie in Friedenszeiten infolge Durchbrennens eines Reaktors oder durch eine Atombombenexplosion in einem Nachbarstaat auftreten könnte, sind dem Bundesrat zur Prüfung eingereicht worden. Wahrscheinlich wäre die zeitlich begrenzte Milchsperrung in bestimmten Gebieten angezeigt sowie die Inbetriebnahme von Reinigungsanlagen für Zisternenwasser, wie sie von verschiedener Seite bereits entwickelt wurden. Auch medizinische Hilfe für direkt Betroffene, z. B. durch Knochenmarktransplantationen, wäre denkbar. Ein allgemeiner Atomkrieg jedoch wäre eine Katastrophe, weil wirksame Schutzmaßnahmen noch fast gänzlich fehlen.

Therese Buser

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die gesamtschweizerische Ausfuhr | Einfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen für den Monat August 1961, kumulativ für Januar bis August 1961, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	August 1961	Total Jan.-Aug. 1961	August 1960	Total Jan.-Aug. 1960	August 1961	Total Jan.-Aug. 1961	August 1960	Total Jan.-Aug. 1960
Maschinen und Apparate	140 406	1 313 602	128 510	1 137 557	93 715	823 721	70 288	575 674
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	43 346	333 262	40 546	283 520	38 848	297 677	29 026	216 565
Optische, medizinische Instrumente und Apparate	24 597	220 209	21 779	194 388	13 162	115 548	10 904	85 035
Diverse Fahrzeuge	5 162	42 837	3 609	43 436	64 093	745 122	65 823	604 514
Diverse Metalle	30 134	293 846	29 677	271 435	147 848	1 127 459	113 811	816 160
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	16 831	152 412	16 627	124 172	16 399	191 646	14 714	148 768
Uhren	68 367	773 316	66 538	741 997	2 978	25 759	2 263	18 221
Chemische Erzeugnisse	147 810	1 125 442	130 414	1 032 563	95 649	754 640	90 135	658 526
Textilien	74 630	659 622	73 937	643 252	83 904	702 794	73 746	602 975
Erzeugnisse übriger Industrien	84 893	653 231	79 837	606 285	382 387	2 775 064	318 360	2 458 891
Total	636 176	5 567 779	591 474	5 078 605	938 983	7 559 430	789 070	6 185 329

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat August 1961, verglichen mit August des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	August 1961	Total Jan.-Aug. 1961	August 1960	Total Jan.-Aug. 1960	August 1961	Total Jan.-Aug. 1961	August 1960	Total Jan.-Aug. 1960
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	2050	19800	3460	22784	10334	79750	8932	71505
Organische chemische Erzeugnisse	29	37270	301467	31895	265924	28523	239300	29049	222789
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	37919	254935	32317	229225	4746	37760	4800	32074
Düngemittel	31	364	1461	205	1694	4033	27154	3988	25609
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinten	32	41162	307178	37071	280813	6293	53573	6247	45587
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	4803	38297	3856	33914	2756	21626	2390	15529
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	3888	27458	3073	25687	2296	17304	2151	12998
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	498	5120	524	4662	836	7806	576	5713
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegerungen; leicht entzündliche Stoffe	36a	190	2438	116	617	266	1666	185	1085
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37b	35	162	10	92	245	1814	213	1394
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	7218	69617	7337	77023	6443	39695	5102	31422
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktismassen und Kautschukwaren	39	9372	74804	8247	71968	18382	147945	16631	122142
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div.c	3041	22705	2303	18160	10496	79247	9871	70679
Total		147810	1125442	130414	1032563	95649	754640	90135	658526

a Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10. - b Nur Position 3708.01. - c Die Rubrik «Diverse Kapitel» bezieht sich auf Waren der folgenden Kapitel und Positionen: 5 0508.10, 0514. - 7 0706. - 11 1108, 1109. - 12 1201.30, 1207, 1208. - 13 1301, 1302, 1303. - 15 1502.01, 1503.01, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. - 19 1901, 1902. - 21 2107.10. - 22 2208.20. - 23 2305.01. - 25 2501.40, 2502, 2503, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2519, 2529, 2530, 2531. - 27 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40, 2711, 2712, 2713, 2714.10. - 40 4006.10/20/30. - 48 4812.01. - 59 5910.01.

Costa Rica

Mit Wirkung vom 4. September 1961 hat Costa Rica den Colon von 5,60 US-\$ auf 6,625 US-\$ abgewertet. Gleichzeitig hat die Regierung das Devisensystem insofern vereinfacht, als sämtliche Devisentransaktionen mit dem Ausland inskünftig zum Kurs von 6,65 Colon je US-\$ abgewickelt werden können.

Honduras

Die Interamerikanische Entwicklungsbank hat der Quimicas Dinant de Centroamerica SA in Tegucigalpa zum Bau einer chemischen Fabrik zur Herstellung von Waschmitteln und anderen Produkten eine Anleihe von 360 000 US-\$ bewilligt. Die Anlage soll in fünf Jahren fertiggestellt sein.

Angola

Das portugiesische Überseeministerium hat durch Erlaß vom 13. Juli 1961 die Warengattung «Chemische Produkte und medizinische Substanzen, nicht spezifiziert» aus der Negativliste gestrichen. Die erwähnten Produkte und Substanzen sind ab 2. August 1961 liberalisiert.

Taiwan

Die Charles Pfizer & Co. Inc., New York, wird noch im Laufe dieses Jahres in Tamsui bei Taipeh ein neues Unternehmen, die Pfizer Pharmaceutical Co. (Taiwan) Ltd. errichten. Das Werk

wird Antibiotika und sonstige Pharmazeutika herstellen, die bisher importiert werden mußten. Das Investitionskapital beträgt 750 000 US-\$.

USA

Auf Grund neuer Vorschriften der Food and Drug Administration müssen Arzneimittel, die gegen ärztliches Rezept verkauft werden, auf der Verpackung eine Beschreibung enthalten, die alle notwendigen Auskünfte über die sichere und wirksame Benutzung eines Medikamentes gibt.

Syrien

Der syrische Industrieminister legte kürzlich bei Homs den Grundstein zu einer Stickstoffdüngemittelfabrik. Deren Kosten werden auf 100 Millionen syrische £ geschätzt. Die Anlage wird mit Hilfe eines im Jahre 1957 mit der Sowjetunion abgeschlossenen und 1960 ergänzten Abkommens gebaut.

Niederlande

Auf dem Industriegelände der zur Royal-Dutch/Shell-Gruppe gehörenden Shell Nederland Chemische Fabrieken N.V. in Pernis bei Antwerpen wird mit einem Aufwand von 20 Millionen hfl. eine Fabrik zur Herstellung einer neuen Gruppe synthetischer organischer gesättigter Fettsäuren errichtet. Die Produktion soll Anfang 1962 aufgenommen werden.

Republik Korea

Nach dem koreanischen Sonderzollgesetz werden vier Warenkategorien unterschiedlichen Zollsätzen in Höhe von 10 % bis 100 % unterworfen. Gemäß Kabinettsverordnung vom 24. August 1961 fallen unter die Kategorie IV mit einem Sonderzoll von 10 % u. a. synthetische und zusammengesetzte Riech- und aromatische Stoffe, Fruchtessenzen und alkoholische Zubereitungen, Lackfarben sowie lichtempfindliche Photopapiere.

Ecuador

Ab 17. August 1961 ist die Depotpflicht für Waren der Einfuhrliste II (Luxusgüter) von 50 % auf 100 % des cif-Wertes erhöht worden. Ausgenommen hiervon sind Industrierohstoffe, für die nach wie vor 50 % des cif-Wertes zu hinterlegen sind.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Surface Activity. The Physical Chemistry, Technical Applications and Chemical Constitution of Synthetic Surface-Active Agents. Von J. L. MOILLIET, B. COLLIE und W. BLACK. Second Edition revised and enlarged. General and Industrial Chemistry Series. Herausgegeben von H. M. BUNBURY. XVI + 518 Seiten. Verlag Spon, London 1961. Gebunden 75 s. – Dem Untertitel des Werkes entsprechend setzen sich die Autoren das Ziel, dem Leser zunächst die Physikalische Chemie, d. h. die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Phänomene, zu vermitteln, die durch oberflächenaktive Stoffe hervorgerufen werden; dann sollen die technischen Anwendungen, d. h. spezielle Formen und Kombinationen dieser Erscheinungen, beschrieben werden, die wegen ihrer praktischen Anwendbarkeit wichtig sind, und schließlich soll die Chemie der Stoffe, die diese Erscheinungen hervorrufen, behandelt werden. – Dieses Programm ist nach Ansicht des Referenten (und ebenso bei der ersten Auflage nach den auf dem Schutzumschlag abgedruckten Urteilen früherer Referenten) in ausgezeichneter Weise erfüllt. Das Buch kann einem weiten Kreis von Lesern bestens empfohlen werden, insbesondere allen, die als physikalische Chemiker, als Techniker oder als präparative Chemiker mit oberflächenaktiven Stoffen zu tun haben. – Wir möchten noch hervorheben: Gründlichkeit: Kapitel 3 gibt z. B. auf 67 Seiten eine detaillierte Darstellung auch der feineren Aspekte der Adsorption an Oberflächen. Reichhaltigkeit: Nicht nur die «klassischen» Verwendungsarten oberflächenaktiver Stoffe als Netzer, Waschmittel, Emulgatoren werden behandelt, auch «other applications» (auf 32 Seiten) und unter diesen noch «less common uses» (darunter solche für Bodenverbesserung und in der Zementverarbeitung) werden besprochen. Originalität: Die Autoren verarbeiten das Material kritisch und stellen es in originalen Formulierungen dar. F. Grün

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Analyse der Metalle. Herausgegeben vom Chemikerausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute. 2., neubearbeitete Auflage. 2. Band: *Betriebsanalysen.* 1. Teil: *Aluminium bis Schwefel.* XVI + 726 Seiten. 2. Teil: *Selen bis Zirkonium, Physikalisch-chemische Verfahren.* IV + 841 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1961. Beide Bände zusammen DM 158.–.

- Kunststoff-Taschenbuch.* Von H. J. SAECHTLING und W. ZEBROWSKI. 15., völlig überarbeitete und erweiterte Ausgabe. 537 Seiten. Verlag Hanser, München 1961. Gebunden DM 18.–.
- Kunststoff-Lexikon.* Herausgegeben von K. STOECKHERT. 3., erweiterte Auflage mit rund 3350 Stichworten. 408 Seiten. Verlag Hanser, München 1961. Gebunden DM 22.–.
- Industrial Microbiology.* Von A. H. ROSE. VIII + 286 Seiten. Butterworths, London 1961. Gebunden 60 s.
- Einführung in das chemische Praktikum.* Von O. RUFF, bearbeitet von H. A. LEHMANN. 5. Auflage. VIII + 75 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1961. Gebunden DM 6.–.
- Diffusion and Heat Flow in Liquids.* Von H. J. V. TYRRELL. XII + 329 Seiten. Butterworths, London 1961. Gebunden 65 s.
- Die Reinigung von Abwässern aus Schlachthöfen und Krankenhäusern.* Band 8 der Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie. Herausgegeben von H. LIEBMAN. 251 Seiten. Verlag Oldenbourg, München 1961. Gebunden DM 58.–.
- Unfallverhütung im chemischen Laboratorium. Cancerogene Substanzen.* Bearbeitet von K. BLUMRICH, H. SCHWARZ und A. WINGLER. 56 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1961. Broschiert DM 8.70.
- Organic Peroxides.* Von A. G. DAVIES. X + 215 Seiten. Butterworths, London 1961. Gebunden 50 s.
- Recent Advances in Heat and Mass Transfer.* Von J. P. HARTNETT. VIII + 404 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1961. Gebunden 76 s.
- Quantitative Chemistry. A Laboratory Text.* Von J. WASER. X + 286 Seiten. W. A. Benjamin, Publishers, New York 1961. Broschiert \$ 3.25.
- Chemical Thermodynamics.* Von J. G. KIRKWOOD and I. OPPENHEIM. X + 261 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1961. Gebunden 68 s.
- Ultraviolet and Visible Absorption Spectra. Index for 1955–1959.* Von H. M. HERSHENSON. XVI + 133 Seiten. Academic Press, New York 1961. Gebunden \$ 8.00.
- Nuclear Science Series.* National Academy of Sciences, National Research Council, Washington 1961.
- Nr. 3037: *The Radiochemistry of Polonium.* Von P. E. FIGGINS. 68 Seiten. Broschiert \$ 0.75.
- Nr. 3039: *The Radiochemistry of Niobium and Tantalum.* Von E. P. STEINBERG. 57 Seiten. Broschiert \$ 0.75.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Terasilorange 3RL mikrodispers*, ein Originalprodukt der CIBA, ist für die Färbung und für den Druck auf Polyesterfasern und deren Mischungen mit Cellulosefaserstoffen bestimmt und ergibt darauf rotstichige Orangetöne von sehr guter Lichtechtheit sowie sehr guten Gebrauchs- und Fabrikationsechtheiten. Besonderes Interesse bietet die hervorragende Sublimierechtheit. Der Farbstoff kann nach dem Hochtemperatur-, dem Carrier- oder dem Thermofixier-Färbverfahren angewendet werden. Er baut bis zu vollen Tönen gut auf und ist ein wertvolles Kombinationselement. Als Cibacetorange 3RL

® Registrierte Marke.

mikrodispers wird der Farbstoff für die Färbung und für den Druck von Acetat-, Triacetat- und Polyamidfaserstoffen, die er in der praktisch gleichen Nuance anfärbt, empfohlen.

® *Cibacetorange 3RL mikrodispers*, ein Originalprodukt der CIBA, ergibt in der Färbung und im Druck auf Acetat- und Triacetatkunstseide sowie auf Polyamidfaserstoffen praktisch die gleichen, rotstichigen Orangetöne von sehr guten Echtheiten auf allen drei Faserarten. Neben der sehr guten Lichtechtheit sind die gute Gas-Fading-Echtheit und die guten Naßechtheiten besonders hervorzuheben. Der Farbstoff baut bis zu vollen Nuancen sehr gut auf und stellt ein wertvolles Kombinationselement dar. Als ® *Terasilorange 3RL mikrodispers* wird er zum Färben und Bedrucken von Polyesterfasern empfohlen.

Die glasfaserverstärkten Kunststoffe

Von Y. SIEGWART, Lucens*

Glasfaserverstärkte Kunststoffe haben heute eine außerordentlich weite Verbreitung erfahren. Wir begegnen diesem Material täglich in Form von verschiedenen Gegenständen, wie Welldächern, Karosserieteilen, Booten usw., und gar mancher von uns arbeitet bereits im Betrieb oder im Labor mit Rohren, Behältern, elektrischen Teilen aus glasfaserverstärktem Kunststoff. Deshalb soll hier ein Überblick über den Entwicklungsstand dieser verhältnismäßig jungen Werkstoffgruppe gegeben werden. Dabei werden wir uns aber damit begnügen müssen, vor allem die physikalische und chemische Seite des Problems zu behandeln und die Fragen mehr mechanischer Art, wie Handhabung und Bearbeitung der glasfaserverstärkten Kunststoffe, auf der Seite zu lassen.

Die Glasfasern

Die Glasfasern haben ihre Verwendung als Verstärkungsmaterial von Kunststoffen vor allem ihrer hohen Festigkeit zu verdanken. Diese Festigkeit ist allerdings keine allgemeine Eigenschaft des Glases, sondern sie tritt erst auf, wenn das Glas zu Fasern verzogen wird, und zwar um so mehr, je feiner die Fasern. Tabelle 1 gibt diese Sonderheit des Glases zahlenmäßig wieder, wobei als Vergleich gleichzeitig die Festigkeitswerte von verschiedenen anderen Stoffen aufgeführt sind.

Das Glas, das zur Fasererzeugung dient, weicht in seiner Zusammensetzung etwas von den üblichen Formeln für Massivglas ab. In den meisten Fällen wird da-

bei alkalifreies oder wenigstens schwach natrium- und kalium-alkalisches Glas verwendet. Dieses besondere Glas wird mit E-Glas bezeichnet und entspricht ungefähr folgender Zusammensetzung:

	%
SiO ₂	54,6
Al ₂ O ₃ }	14,8
Fe ₂ O ₃ }	
CaO	17,4
MgO	4,5
B ₂ O ₃	8
Na ₂ O }	0,6
K ₂ O }	

Kleine Werte für Na₂O und K₂O bewirken eine Verbesserung der Eigenschaften der Glasfasern und folglich der verstärkten Kunststoffe, die hauptsächlich in einem verminderten Abfall der Festigkeiten unter Einfluß von Wasser oder Feuchtigkeit besteht. Sie sind ferner für den Gebrauch von Glasfasern im elektrischen Sektor notwendig.

Die sonderbar hohen Festigkeitswerte der Glasfasern im Vergleich zu Massivglas können hingegen nicht der Formel allein zugeschrieben werden. Zu deren Erklärung bestehen verschiedene Theorien, von denen einige kurz erwähnt seien:

1. Das Ausziehen des Glases zur Faser bewirkt eine Orientierung des Silikatnetzes, womit ähnlich wie bei der Verdehnung organisch-synthetischer Fasern eine Festigkeitsteigerung in der Längsrichtung erreicht wird.

Tabelle 1: Meßergebnisse von Glas und anderen Stoffen

Material	Spezifisches Gewicht	Zugfestigkeit in kg/mm ²	Spezifische Zugfestigkeit	Bruchdehnung in %	E.-Modul in kg/mm ²	Spezifische Biegefestigkeit
Massivglas	2,5 bis 3	7 bis 13	2,5 bis 4,7	—	4000 bis 8000	—
Glasfasern	2,52	90 bis 140	36 bis 56	etwa 2	7300	—
Stahl	7,8	37 bis 45	4,7 bis 5,8	20 bis 30	19000 bis 21000	etwa 24
Reinaluminium	2,7	13 bis 18	4,8 bis 6,5	4,8	6500 bis 7000	etwa 43
Aluminiumlegierungen	2,7 bis 2,9	40 bis 50	14 bis 18	—	etwa 7000	—
Phenolharz	1,15	4 bis 5	3,8 bis 5,7	—	etwa 700	etwa 7
Polyesterharz	1,3	2,8	1,5 bis 6,2	—	200 bis 500	etwa 9
Baumwolle	1,5	35 bis 75	23 bis 50	7 bis 10	etwa 5000	—
Naturseide	1,25	40 bis 55	32 bis 44	13 bis 31	etwa 750	—
Polyamidfasern	1,14	45 bis 60	39 bis 52	26 bis 32	200 bis 400	—

* Adresse des Autors: Dr. Y. SIEGWART, Lucens VD (Schweiz).

2. Bei einer Beanspruchung des Glases beginnt der Bruch an Fehlstellen; solche Fehlstellen entstehen in jedem Glase, bei den Fasern aber in viel geringerem Maße. Eine einzelne Fehlstelle kann sich in einer Faser zudem nur über den sehr kleinen Querschnitt dieser Faser auswirken und nicht weiter wie bei einem massiven Probestück.
3. Die rasche Abkühlung der Fasern verursacht die Entstehung einer dünnen Haut mit besonderer Struktur. Diese Haut schützt die Fasern vor Oberflächenveränderungen im halbgekühlten Zustand, z. B. Verdampfung oder Angriff durch die Atmosphäre, und wirkt gleichzeitig als Versteifung.

Vorgänge an der Oberfläche scheinen tatsächlich einen maßgebenden Einfluß auf die Eigenschaften der Glasfasern zu haben. Dies zeigt sich auch bei nachträglichen Behandlungen der Fasern, wobei ein leichter Angriff der Oberfläche bereits ernsthafte Einbuße in der Festigkeit mit sich bringen kann.

Aus Tabelle 1 geht nebst der hohen Zugfestigkeit vor allem die geringe Bruchdehnung hervor. Im Falle der Belastung eines glasfaserverstärkten Kunststoffes tritt dadurch die Beanspruchung der Faser sofort in vollem Umfange ein, bevor die Bruchdehnungsgrenze des umgebenden Kunststoffes erreicht ist.

Folgende weitere Eigenschaften machen die Glasfasern zu einem bevorzugten Verstärkungsmaterial:

Feuerbeständigkeit,
Unangreifbarkeit für alle Schädlinge,
gute Chemikalienbeständigkeit,
gute Alterungsbeständigkeit,
gute Formbeständigkeit,
gute Wärmebeständigkeit
gute elektrische Eigenschaften.

Die Glasfasern zur Verstärkung von Kunststoffen werden endlos oder als Stapel hergestellt. Den endlosen Fasern und deren Weiterverarbeitungsprodukten kommt die Hauptbedeutung zu; sie werden deshalb in den folgenden Ausführungen allein berücksichtigt. Im Handel trifft man die Glasfasern vorwiegend als gezwirnte oder parallel gefachtete Garne, Kordeln, Bänder, Gewebe, geschnittene Fäden, lose (*chopped strand*) oder leicht gebunden in Matten, Rovings und gewobener Roving, an.

Die Fasern werden aus einer Platinwanne, in der das Glas bei etwa 1250°C geschmolzen wird, durch kleine Löcher gesponnen und bei einer sehr hohen Abzugsgeschwindigkeit zu feinen Fäden verzogen. Die Wannen besitzen 100 Löcher oder ein Mehrfaches davon, wodurch ein Faden mit einer großen Anzahl Fibrillen entsteht. Diese Fibrillen haben Durchmesser von 5 bis 13 μ , wobei für die Kunststoffverstärkung mehrheitlich Fäden mit 9 bis 10 μ Fibrillen verwendet werden. Die Fäden haben entsprechend der Fibrillenfeinheit und Anzahl Titer von 360 bis 15 metrische Nummer oder, im neuen Tex-Einheitssystem ausgedrückt, von 28 bis 680 Decitex.

Die Schichten und Kupplungsmittel

Trotz der hohen Festigkeit der Glasfasern sind die einzelnen Fibrillen spröde und reibempfindlich und müssen deshalb geschützt und aneinandergebunden werden. Diese Aufgabe kommt der Schlichte zu, die direkt beim Spinnprozeß auf den Faden aufgetragen wird. Die Schlichten sollten an sich mehrere sich widersprechende Eigenschaften vereinen. So verlangt die Weiterverarbeitung im Textilprozeß eine verklebende und weichmachende Schlichte, wie z. B. eine solche auf Dextrin- und Fett- oder Ölbasis. Zur Erzielung eines maximalen Verstärkungseffektes hingegen darf die Leim- und die Schmierwirkung der Schlichte das Eindringen des Harzes nicht merklich verlangsamen und auch die Bindung zum Glas nicht durch erhöhte Wasserempfindlichkeit verschlechtern. Sie enthält deshalb als wichtigsten Bestandteil ein Kupplungsmittel oder einen Haftvermittler (*coupling-agent*), der gleichzeitig eine gegen Feuchtigkeitseinfluß schützende Wirkung hat.

Wird ein Gewebe für die Kunststoffverstärkung benötigt, so kann man dazu einen Faden mit Dextrin-Öl-Schlichte benutzen, die dann durch Wegbrennen oder Weglösen vom Gewebe zu entfernen ist, bevor das Kupplungsmittel aufgetragen wird. In diesem Falle erleidet das Gewebe eine wesentliche Einbuße in der Zugfestigkeit. Will man diese vermeiden oder die zusätzliche Operation umgehen und in jedem Falle bei der Anwendung von Rovings, geschnittenen Fäden und Matten gelangt Polyvinylacetat oder ein ähnliches Produkt vermischt mit dem Kupplungsmittel als Schlichte zum Gebrauch. Man spricht dann von einer Direktschlichte, weil der Faden keine zusätzliche Behandlung erfährt, bevor er mit dem Harz in Kontakt kommt. Die Direktschlichte ist einfacher als Verfahren und ergibt bessere Zugfestigkeitswerte. Mit dem Auftrag des Kupplungsmittels auf dem Gewebe erreicht man dafür eine höhere Biegefestigkeit, die auch weniger unter Feuchtigkeitseinwirkung nachläßt, sowie bessere elektrische Eigenschaften.

Die wichtigsten Kupplungsmittel sind in Tabelle 2 einzeln aufgeführt. Über deren Wirkungsweise sind schon zahlreiche Studien durchgeführt worden, die aber bis heute noch zu keiner eindeutigen und endgültigen Erklärung geführt haben. Da es sich um ein interessantes und gleichzeitig wichtiges Problem handelt, seien einige der neuesten Theorien besprochen.

Vereinfachend wird oft behauptet, daß die Kupplungsmittel, welche einerseits aus einem Teil mit anorganischem Charakter (Cr, Si) bestehen, andererseits aus einem solchen mit organischem Charakter, der in jedem Falle Doppelbindungen oder sonst reaktive Gruppen enthält, eine Verknüpfung zwischen Glas und Kunstharz ermöglichen. Die schematische Formel zeigt die Reaktionsweise:

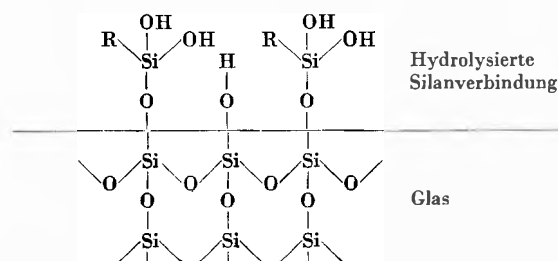


Tabelle 2: Wichtigste Kupplungsmittel

Bezeichnung	Beschreibung	Chemische Formel
Volan (DuPont de Nemours)	Dichlor-Chrom-Methacrylat als Komplexverbindung gelöst in wasserverdünntem Isopropanol	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \vdots \quad \quad \vdots \\ \text{Cl}_2\text{Cr} \quad \quad \text{CrCl}_2 \\ \vdots \quad \quad \vdots \\ \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} $
Silan A 150 (Union Carbide)	Vinyltrichlorsilan	$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array} $
Silan A 172 (Union Carbide)	Vinylsilantriester von Methylglykoläther	$ \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array} $
Silan 1100 (Union Carbide)	γ -Aminopropyltriäthoxysilan	$ \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \\ \text{NH}_2 \quad \quad \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} $
NOL 24 (Naval Ordnance Laboratory)	Allyldichlorresorcoxysilan	$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \\ \\ \text{Cl} \end{array} $
Garan (Johns Manville Fiberglass Inc.)	Auf Basis von Vinyltriäthoxysilan	$ \begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-\text{OR} \\ \\ \text{OR} \end{array} $
T 31 (Dow Corning)	Silicon nicht definierter Zusammensetzung, gelöst in Methylcellosolve	

In der Tat sind die Verhältnisse etwas komplizierter, und die Entstehung einer chemischen Bindung wird jetzt nicht mehr als einziger und zum Teil sogar nicht mehr als Hauptgrund für die Wirkungsweise der Kupplungsmittel angegeben. Bei den neuesten Arbeiten auf diesem Gebiet, die speziell in den USA durchgeführt werden, sind die verschiedenartigsten Methoden, wie Absorptions- und Desorptionsmethoden, elektronenmikroskopische Untersuchungen, photoelektrische Prüfungen, Strahlen-Diffraktion, Infrarotabsorption, Analyse von radioaktiven Spurenelementen, neben den üblichen chemischen und mechanischen Verfahren herangezogen worden. Große Bedeutung wird dabei der sogenannten dünnen Zwischenschicht (*interface*) zwischen Glas und Kunststoff, in der sich die entscheidenden Vorgänge abspielen, beigemessen.

Im Falle von Volan wurde festgestellt, daß dieses, nachdem das behandelte Glasgewebe gewaschen und ge-

trocknet wurde, in mehr oder weniger polymerisierter Form koordinativ am Glas haftet. Die Einstellung eines schwach sauren pH wirkt sich günstig auf diese Haftung aus, indem die SiOH- oder sonstigen -OH-Gruppen des Glases sich negativ aufladen und dadurch absorbierend für Chromverbindungen sind. Im weiteren entstehen Chromkomplexe, was von Vorteil für die Kupplung ist. Das Kunstharz und das Volan gehen ihrerseits entweder kovalente Bindungen ein, sie reagieren miteinander unter Austritt von HCl oder H₂O, oder kopolymerisieren. Eine Kopolymerisation konnte analytisch festgestellt werden, indem Chrom nur im hochpolymerisierten Anteil der Reaktionsprodukte zwischen Volan und Kunststoff gefunden wurde. Der Acrylrest ist für diese Eigenschaft maßgeblich verantwortlich, welche beim Ersatz z. B. durch einen Butylrest größtenteils verlorengeht.

Die Ergebnisse mit den Silanprodukten sind noch vielseitiger. Es wurde z. B. gefunden, daß die Naßfestig-

keiten der glasfaserverstärkten Kunststoffe stetig zu nehmen, wenn die Vinylsilan-Konzentration auf den Glasfasern von etwa 0,02% bis 0,25% ansteigt, wobei der erste Wert einer monomolekularen Schicht, der zweite Schichten von ungefähr 8 Molekülen entspricht. Bei einer weiteren Zunahme der Konzentration bleibt die Festigkeit stationär und nimmt beim Überschreiten einer Schichtdicke von 70 Molekülen sogar wieder ab. Diese Tatsachen zeigen, daß zur Erzielung einer lückenlosen Schicht auf dem Glas ein großer Überschuß an Silan nötig ist. Von diesem Überschuß wird ein Teil kapillar zwischen den Fibrillen festgehalten und geht somit für die Kupplung verloren. Ein weiterer Teil hydrolysiert, bevor er in Kontakt mit dem Glas kommt, und führt dann zu Kupplungspolymeren, welche als Ganze mit dem Glas Verbindungen eingehen.

Dem Lösungsmittel, in dem sich das Silan befindet, wird noch anderweitig Bedeutung beigemessen. Die Verwendung von Silan A1100 in vollständig wasserfreiem Zustand erschwert z. B. die Reaktion zwischen Glas und Kupplungsmittel. Es scheint, daß dadurch vor allem weniger Brücken zustande kommen. Bei Anwendung wäßriger Lösungen entspricht die Aufnahme von Silan durch das Glas ungefähr seiner Konzentration in der Lösung. Zusätzlich hängt die Absorption auch noch von gewissen Gruppen in den Silanverbindungen ab; so wird sie erhöht durch $\begin{array}{c} | \\ -C-O-C- \\ | \end{array}$ oder $\begin{array}{c} | \\ -Si-O-C- \\ | \end{array}$ -Gruppen.

Zum Teil wird die Anwesenheit von Wasser als Notwendigkeit für den Kupplungseffekt betrachtet, weil die Reaktion zwischen Glas und Kupplungsmittel über Wassermoleküle zu erfolgen hat. Tatsächlich wurde festgestellt, daß nach Vorbehandeln von Glas und Alkylsilan bei 300°C im Hochvakuum keine Reaktion mehr eintritt.

Von andern Autoren wird dem Kupplungsmittel vor allem eine Benetzungsaufgabe zuerkannt. Es soll das Eindringen des Harzes in die Kapillarräume zwischen den Fibrillen und den Austritt der Luft erleichtern. Sind die Zwischenräume nicht richtig mit dem Harz aufgefüllt, so wird sich Feuchtigkeit darin absetzen. Hat ein Laminat z. B. 0,05% Feuchtigkeit aufgenommen, so fallen die Festigkeitswerte wesentlich schlechter aus. Geeignete Kupplungsmittel erlauben die Feuchtigkeitsaufnahme bis auf 0,01% zu senken und sichern damit bessere Festigkeitswerte. Das Kupplungsmittel kann auch einen schützenden Einfluß ausüben, indem es den Eintritt von Feuchtigkeit verhindert, welche die Bindungen zwischen Glas und Kunststoff löst und die Glasfasern angreift. Wenn das Glas normalerweise 1 bis 7 Molekülschichten Wasser absorbieren kann, so wird diese Eigenschaft durch den Silanauftrag weitgehend geändert. Die Absorption wird dann durch die Permeabilität des Silanfilms für Wassermoleküle bestimmt und weiter durch wasserempfindliche und mit dem Silan chemisch nicht gebundene Stellen an die Glasoberfläche beeinflußt.

Der Reinheitsgrad des Glases selbst scheint ebenfalls eine gewisse Rolle zu spielen. So wurde festgestellt, daß die Hitzereinigung von Glasfasern unter Mitwirkung von Sauerstoff diese zu einer festeren Bindung mit dem Kupplungsmittel anregt, wobei wahrscheinlich mehr Bindungen ionischer Art zustande kommen. Auch andersartige Manipulation der Glasfasern kann die Anzahl der entstehenden Bindungen beeinflussen.

Die Bindungskräfte zwischen Glas und Kunststoff werden aber noch auf andere Ursachen zurückgeführt. So haben Messungen an speziellen Probestücken ergeben, daß nach Zerstörung der eigentlichen Haftung, wie sie durch Wechselbelastung möglich ist, trotzdem 75 bis 90% der ursprünglichen Festigkeit übrigbleibt. Diese Tatsache ist auf reine Friktion zwischen Glas und Kunststoff zurückzuführen. Die Eindringbarkeit des Harzes sowie Kohäsionskräfte sind demnach entscheidend für die Festigkeit von Laminaten.

Infolge Schrumpfung des Harzes, die verschieden von derjenigen der Glasfasern ist, befinden sich letztere in einem Spannungszustand. Dem Kupplungsmittel fällt die Aufgabe zu, einen Bruch zwischen beiden Komponenten zu verhindern. Somit ist seine Wirkung auch stark abhängig vom verwendeten Harz und seiner Aushärtung sowie von den entstehenden Spannungen.

Die Besprechung einiger Erklärungsversuche für die Wirkung der Kupplungsmittel gab uns eine Ahnung von der Komplexität dieses Problems. Für die Praxis ist es allerdings vor allem wichtig, daß geeignete Kupplungsmittel vorhanden sind und daß deren günstiger Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften der glasfaserverstärkten Kunststoffe eindeutig feststeht.

Wie zu erwarten, sind die verschiedenen Kupplungsmittel nicht für alle Kunststoffe gleich gut geeignet. So eignen sich Vinyltrichlorsilan (A150), Vinylsilanester (A172) und Garan vorwiegend bei Verwendung von Polyesterharzen. γ -Aminopropyltriäthoxysilan (A1100) gibt hingegen schlechte Ergebnisse mit Polyestern, dafür wird es mit Vorteil bei Epoxy-, Phenol- und Melaminharzen gebraucht. NOL 24 wird ebenfalls in erster Linie für diese Harze empfohlen; gleichzeitig ist es aber auch mit Polyester gut verträglich. Volan und T31 sind für alle Harze brauchbar, wenn auch nicht mit dem gleichen Erfolg wie die spezifischen Kupplungsmittel.

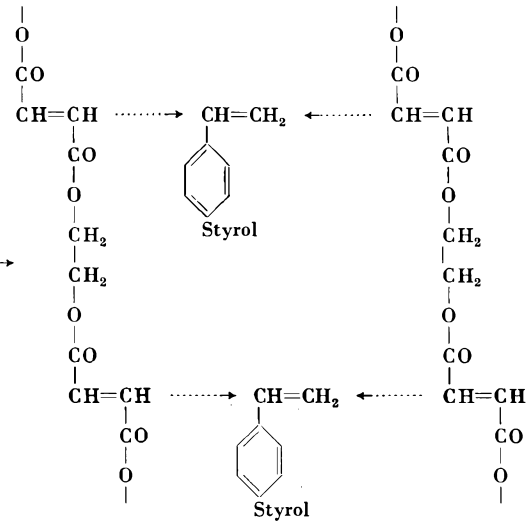
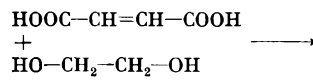
Die Harze

Aus dem Gesagten geht bereits hervor, daß mehrere Kunststoffe zur Herstellung von Laminaten dienen können. Es würde zu weit führen, alle Kunststoffe, die sich mit Glasfasern verstärken lassen, eingehend zu besprechen. Wir werden uns deshalb damit begnügen müssen, bloß über die wichtigsten Vertreter Angaben zu machen und deren Chemismus schematisch darzulegen:

Die ungesättigten Polyesterharze liefern die bekanntesten und verbreitetsten glasfaserverstärkten Kunststoffe. Sie haben den Vorteil, größtenteils wenigstens, ohne

Druck und Temperatur auszukommen. Ferner ist ihr Preis verhältnismäßig niedrig.

Im Prinzip kondensiert eine ungesättigte Dicarbonsäure, z. B. Maleinsäure, mit Äthylglykol unter Entstehung eines ungesättigten Esters:



Durch Zugabe eines polymerisierbaren Lösungsmittels, wie Styrol oder Methylmethacrylat, kann dann unter geeigneten Bedingungen eine netzartige Polymerisation eintreten. Damit diese zustande kommt, braucht es meistens noch ein Aktivierungsprodukt, wie z. B. Kobaltnaphthenat; auch Temperaturerhöhung wirkt aktivierend. Ferner benützt man einen Katalysator, meistens ein organisches Peroxyd, wie Benzoylperoxyd. Da aber die Reaktion bei ungünstiger Lagerung auch vorzeitig eintreten könnte, werden den Ausgangsstoffen im allgemeinen noch Inhibitoren, wie Phenol oder Hydrochinon, beigegeben.

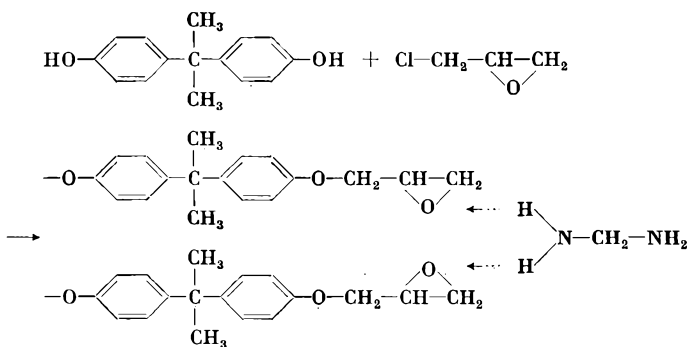
Die ungesättigten Polyesterharze haben den Nachteil, eine verhältnismäßig große Schrumpfung zu zeigen. Verstärkt mit Glasfasern sind die Produkte ziemlich feuchtigkeitsempfindlich, wenn kein geeignetes Kuppelungsmittel verwendet wurde.

Man verfügt heutzutage über eine große Anzahl von ungesättigten Polyesterharzen. Neuerdings werden sie auch mit Epoxyverbindungen modifiziert, womit man den besseren Eigenschaften der Epoxyharze näherkommt.

Anwendungsbeispiele der glasfaserverstärkten Polyesterkunststoffe sind: Welldächer, Boote, Möbel, Behälter, Rohre, Wände und Bodenbeläge sowie Autokarosserieteile, um nur die wichtigsten Gruppen zu nennen.

Die Epoxyharze werden ebenfalls sehr oft mit Glasfasern verstärkt. Sie sind teurer als die Polyesterharze, zeigen aber zum Teil wesentlich bessere Eigenschaften, wie erhöhte Naß-Biegefestigkeit.

Als Beispiel eines Epoxykunststoffes sei das Reaktionsprodukt zwischen Bisphenol und Epichlorhydrin betrachtet:



Mit Äthylendiamin als Katalysator oder gar als beteiligter Stoff tritt die Polymerisation des primären Kondensationsproduktes an den Epoxygruppen ein. Andere Amine, wie Diäthylentriamin, Piperidin und Methylendianilin, wirken ähnlich. Eine allerdings anders verlaufende Polymerisation kann auch von Säureanhydriden, Harnstoff, Melamin- oder Phenolformaldehydharz verursacht werden. Die Reaktion ist in diesem Falle unübersichtlicher, dafür verbleiben keine toxisch wirkenden Amine im Kunststoff zurück.

Mit geeigneten Katalysatoren kann die Härtung der Epoxyharze schon in der Kälte stattfinden, meistens erfolgt sie aber in der Wärme.

Die Epoxyharze besitzen sehr hohe Adhäsionskräfte, so daß die Anwendung eines Kupplungsmittels nicht so ausschlaggebend ist wie bei den Polyesterharzen. Es wird angenommen, daß das Glas direkt mit dem Harz reagieren kann, und zwar scheint die Halogengruppe des Epoxymonomeren maßgeblich an dieser Reaktion beteiligt zu sein, so daß siloxan-artige Bindungen $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$ entstehen. Daraus ergeben sich ganz natürlich eine geringere Wasserempfindlichkeit und die damit verknüpften Vorteile.

Zu den Anwendungsgebieten der glasfaserverstärkten Epoxyharze gehört vor allem der elektrische Sektor, ferner der Formenbau, die Herstellung von Gießerei-Modellen und Lehren, Sportsartikeln usw.

Die Phenolharze werden als glasfaserverstärkte Kunststoffe verwendet, weil man damit Lamine von größerer Steifheit und höherer Hitzebeständigkeit erhalten kann. Man benützt dabei die üblichen Vorkondensate aus Phenol und Formaldehyd, welche in Anwesenheit einer Base ausgehärtet werden.

Die Glasfasern werden meistens mit einem in Alkohol gelösten oder geschmolzenen Phenolharz getränkt und bei schwacher Hitze unverpreßt vopolymerisiert. Die eigentliche Härtung erfolgt dann unter Druck und Tem-

peratur. Zu hohe Drucke sind unerwünscht wegen der Anforderungen an die Preßwerkzeuge und der Gefahr einer Beschädigung der Glasfasern. Deshalb werden heutzutage vor allem Niederdrucklamine fabriziert, welche größtenteils modifizierte Phenolharze enthalten.

Glasfaserverstärkte Phenolharze kommen hauptsächlich dort zum Einsatz, wo hohe Hitzebeständigkeit verlangt wird, so z. B. im Raketenbau.

Die Melamin- und Furanharze stellen zwei weitere Kunststoffgruppen dar, welche mit Glasfasern verstärkt werden, die ersten besonders wegen ihrer besseren elektrischen Eigenschaften und die zweiten wegen ihrer ausgesprochen guten Chemikalienbeständigkeit.

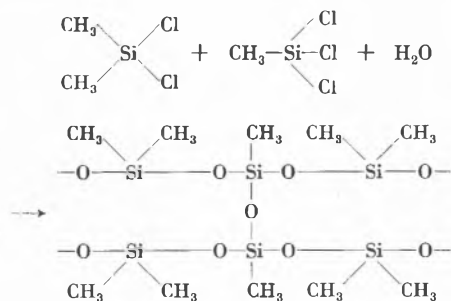
Die Herstellung dieser Harze geschieht im Prinzip ähnlich wie bei den Phenolharzen, wobei das Phenol durch Melamin ersetzt wird bzw. Furfurylalkohol mit sich selbst oder mit Furfurylaldehyd oder Phenol kondensiert.

Ähnlich wie bei den Phenolharzen müssen die Glasfasern zuerst im Melaminharz getränkt und vorpolymerisiert werden. Die Härtung erfolgt dann unter hohem Druck. Die Melaminharze besitzen eine sehr hohe Flammenresistenz.

Die Furanharze benötigen ebenfalls erhöhten Druck und eine längere Aushärtungszeit. Die Lamine können zwischen -30°C und bis etwa 200°C verwendet werden; eine Verformung tritt erst bei etwa 240°C ein.

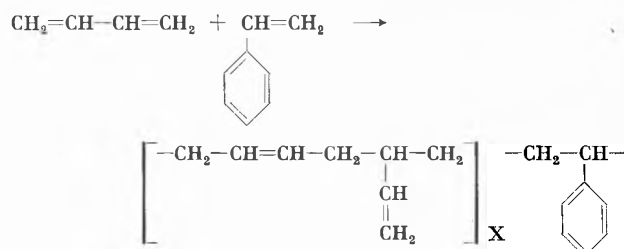
Entsprechend ihren Eigenschaften werden glasfaserverstärkte Melamin Kunststoffe hauptsächlich in der Elektroindustrie eingesetzt. Die glasfaserverstärkten Furan Kunststoffe sind für die Konstruktion von Rohren, Pumpen, Behälter für die chemische Industrie prädestiniert. Allerdings ist ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber oxydierenden Chemikalien begrenzt. Sie sind auch brennbar.

Glasfaserverstärkte Siliconharze sind ebenfalls bekannt. Die Siliconharze entstehen nach folgender Reaktion:



Die Siliconharze besitzen bekanntlich keine guten Festigkeitswerte. Durch den Einbau von Glasfasern können diese Werte merklich verbessert werden, ohne allerdings diejenigen der Polyester-, Epoxy- und Phenolharze zu erreichen. Ihr Vorteil liegt vor allem in der hohen Temperaturbeständigkeit, was erlaubt, Gegenstände aus glasfaserverstärkten Siliconharzen längere Zeit auf 260°C zu halten und kurzzeitig noch viel höher. Ihren Haupteinsatz finden sie deshalb im Flugzeug- und Raketenbau.

Zu den aufgeführten Kunststoffen kommen immer noch neue hinzu. So ist vor einiger Zeit ein Kohlenwasserstoff-Kopolymerisat mit dem Handelsnamen Buton von der Esso AG herausgekommen, welches auch in Verbindung mit einer Glasfaserverstärkung rasch einen wichtigen Platz eingenommen hat. Es handelt sich dabei um ein Polymerisationsprodukt aus Butadien und Styrol, welches nach folgendem Schema zustande kommt:



Ähnlich wie bei den Polyestern dienen monomeres Styrol oder Vinyltoluol zur Einstellung der gewünschten Viskosität, wobei diese Produkte anschließend mit dem Harz polymerisieren. Die Aushärtung erfolgt unter Zugabe von Peroxyden als Katalysatoren und bei Temperaturen von mindestens 130°C . Als Kupplungsmittel wird bei Buton mit Vorteil das Silan A 172 verwendet.

Im Preis liegt Buton zwischen den Polyester- und Epoxyharzen, wobei aber noch zu berücksichtigen ist, daß sein spezifisches Gewicht besonders niedrig ist.

Die glasfaserverstärkten Buton Kunststoffe haben eine sehr geringe Wasseraufnahme, gute Chemikalienresistenz und ausgezeichnete elektrische Eigenschaften. Sie haben zuerst in der Elektrotechnik gefunden, dürften aber in der Zukunft noch in verschiedenen anderen Gebieten zur Anwendung kommen.

Thermoplastische Kunststoffe sind für eine direkte Verarbeitung mit Glasfasern nicht sehr geeignet. Es ist aber z. B. möglich, Polyvinylchlorid in Verbindung mit Glasfaserpolyester zu benutzen, wobei letzterer neuerdings direkt auf die Polyvinylchloridform aufgetragen oder aufgesprüht wird, wodurch eine innige Bindung zwischen den zwei Stoffen entsteht.

Meßergebnisse

Es bleibt nun noch die Frage, wie groß die Verstärkung ist, welche mit den Glasfasern erreicht werden kann.

Die mechanischen Eigenschaften der glasfaserverstärkten Kunststoffe hängen ab vom Kunstharz, von der Menge Glas und der Form, in welcher es benützt wird, und schließlich von den Bedingungen, denen die Stücke ausgesetzt sind. Vor allem besteht eine verhältnismäßig große Empfindlichkeit gegenüber Wassereinwirkung, und zwar speziell bei der besonders verbreiteten Gruppe der Polyesterharze. Mit Hilfe geeigneter Kupplungsmittel ist es aber möglich, den ungünstigen Einfluß der Feuchtigkeit auf ein erträgliches Maß zu beschränken.

Wir wollen nun anhand einiger Tabellen diese mechanischen Eigenschaften und deren Beeinflussung durch verschiedene Faktoren betrachten.

Tabelle 3: Festigkeiten der glasfaserverstärkten Kunststoffe im Vergleich mit Metallen

Material	Spezifisches Gewicht	Zugfestigkeit in kg/mm ²	Spezifische Zugfestigkeit	Biegefestigkeit in kg/mm ²	Spezifische Biegefestigkeit
Polyesterharz unverstärkt	1,3	etwa 3	2 bis 3	etwa 9	etwa 7
Glasfaserverstärktes Polyesterharz	1,6 bis 1,9	20 bis 35	etwa 15	35 bis 42	etwa 22
Glasfaserverstärktes Epoxyharz	1,8 bis 1,9	35 bis 42	etwa 20	31 bis 56	etwa 24
Glasfaserverstärktes Melaminharz	etwa 1,9	21 bis 35	etwa 14	19 bis 38	etwa 15
Glasfaserverstärktes Niederdruck-Phenolharz	etwa 1,7	etwa 25	etwa 14	etwa 32	etwa 18
Glasfaserverstärktes Siliconharz	1,7 bis 1,9	21 bis 28	etwa 14	22 bis 31	etwa 15
Aluminiumlegierung	etwa 2,7	32 bis 36	etwa 12	etwa 40	etwa 15
Konstruktionsstahl	etwa 7,8	75 bis 86	etwa 10	etwa 90	etwa 12

Tabelle 4: Einfluß der Anwendungsform der Glasfasern auf die Festigkeiten von glasfaserverstärkten Polyestern

Messungen	Matten aus geschnittenen Fasern	Preßmasse mit geschnittenen Fasern	Satin-Gewebe Typ 181	Roving-Gewebe	Unidirectional Roving-Gewebe
Spezifisches Gewicht	1,5 bis 1,6	1,5 bis 1,6	1,7 bis 1,9	1,7 bis 1,9	1,7 bis 1,9
Normaler Glasgehalt in %	35 bis 45	35 bis 45	60 bis 65	55 bis 75	50 bis 70
Zugfestigkeit in kg/mm ² { trocken	10 bis 16	4 bis 12	28 bis 33	24 bis 42	56 bis 91
nach 30 Tagen in kaltem H ₂ O	9 bis 16	3 bis 12	25 bis 33	21 bis 42	52 bis 90
Biegefestigkeit in kg/mm ² { trocken	17 bis 26	7 bis 21	35 bis 42	28 bis 38	70 bis 140
nach 30 Tagen in kaltem H ₂ O	16 bis 26	6 bis 21	30 bis 42	24 bis 38	64 bis 140

Tabelle 5: Einfluß des Kupplungsmittels auf Trocken- und Naßbiegefestigkeiten von glasfaserverstärkten Kunststoffen (Biegefestigkeiten in kg/mm²)

Behandlung	Polyester		Epoxy		Phenol		Melamin	
	trocken	nach 2 Stunden in kochendem H ₂ O	trocken	nach 2 Stunden in kochendem H ₂ O	trocken	nach 2 Stunden in kochendem H ₂ O	trocken	nach 2 Stunden in kochendem H ₂ O
Hitzereinigung ohne Kupplungsmittel	46	19	51	37	37	21	26	19
Volan	56	53	62	56	53	53	47	46
A172	61	56	—	—	—	—	—	—
A1100	—	—	57	52	61	63	61	63
Garan	51	53	52	46	32	33	31	33
NOL24	66	55	72	70	71	71	72	71

Tabelle 6: Einzelne Literaturangaben über den Einfluß der Temperatur auf glasfaserverstärkte Kunststoffe

Bedingungen	Normaler Polyester		Epoxy Biegefestigkeit in kg/mm ²	Phenol Zugfestigkeit in kg/mm ²
	Zugfestigkeit in kg/mm ²	Biegefestigkeit in kg/mm ²		
Zimmertemperatur	28	42	51	24
Gemessen bei 40°C	27	39		
Gemessen bei 60°C	26	30		
Gemessen bei 80°C	23	20		
Gemessen bei 100°C	23	10		
Nach 1 Std. bei 200°C			53	
Nach 4 Std. bei 200°C			54	
Nach 1 Std. bei 260°C				26
Nach 144 Std. bei 260°C				10

NB.: Unterschiede in den Werten von einer Tabelle zur andern sind auf verschiedene Quellen zurückzuführen.

Tabelle 3 zeigt, wie die Glasfasern die Zug- und Biegefestigkeit der Harze erhöhen und absolute Werte erreichen lassen, die an diejenigen von Aluminium gelangen und zum Teil nicht weit von denjenigen des Stahls liegen. Diese Metalle werden in bezug auf spezifische Werte von den glasfaserverstärkten Kunststoffen stark übertroffen.

Aus Tabelle 4 ersieht man den Einfluß des Verstärkungsmaterials, das verschieden wirkt je nach Form und Menge, in der es zur Anwendung kommt. Die Wahl des Glasfasermaterials wird sich nach dem Preis, den man fordern kann, den mechanischen Eigenschaften, die man verlangt, und der Art der herzustellenden Gegenstände richten. In der gleichen Tabelle findet man auch den Einfluß der Wassereinwirkung. Es handelt sich allerdings um eine verhältnismäßig milde Prüfung bei Laminaten mit guten Voraussetzungen.

Tabelle 5 gibt einen Eindruck von der Wichtigkeit des Kupplungsmittels. Einmal erkennt man, daß speziell bei den Polyestern das Kupplungsmittel unentbehrlich ist, um gute Naßfestigkeiten zu erhalten; dann geht weiter die Bedeutung der richtigen Wahl unter den vorhandenen Produkten hervor, wenn man maximale Festigkeiten erzielen will.

Tabelle 7: Einfluß einiger Chemikalien auf die glasfaserverstärkten Polyesterharze

Einwirkung während 30 Tagen bei Zimmertemperatur	Verbleibende Biegefestigkeit in %
Destilliertes Wasser	87
5% HCl	83
30% HCl	78
5% H ₂ SO ₄	82
30% H ₂ SO ₄	85
5% HNO ₃	82
30% HNO ₃	70
5% CH ₃ COOH	88
30% CH ₃ COOH	93
25% NH ₄ OH	57
2% NaOH	28
10% NaOH	28
40% HCHO	98
Aceton	18
Benzol	100
Dioxan	69
Öl	100
Methanol	36
Äthylacetat	18
Tetrachlorkohlenstoff	100

In Tabellen 6 und 7 sind einige weitere interessante Meßwerte zusammengestellt, welche einen Hinweis auf das Verhalten von glasfaserverstärkten Kunststoffen bei erhöhter Temperatur oder unter Chemikalieneinfluß geben.

Ein Vergleich soll zum Abschluß nochmals den vollen Wert und die Möglichkeiten der glasfaserverstärkten

Kunststoffe vor Augen führen. Damit eine Platte aus glasfaserverstärktem Polyesterharz die Zug- und Biegefestigkeit einer Stahlplatte erreicht, muß sie nur ungefähr doppelt so dick wie diese sein. Dabei ist aber ihr Gewicht bloß halb so groß wie das der Stahlplatte und sie benötigt keinen Anstrich, ist korrosionsbeständig, wirkt isolierend und ist leicht zu reparieren.

Literaturverzeichnis

- RALPH H. SONNEBORN, *Fiberglass Reinforced Plastics*, Reinhold Publishing Corporation, New York 1954.
- HARRO HAGEN, *Glasfaserverstärkte Kunststoffe*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956.
- ROGER UZAC und FRANÇOIS LAPORTE, *Les plastiques armés*, Dunod, Paris 1957.
- PHILLIP MORGAN, *Plastiques stratifiés en verre textile*, übersetzt von GEORGES GENIN und MICHEL GENIN, Editions Eyrolles, Paris 1957.
- E. B. SHAND, *Glassengineering Handbook*, 2. Auflage, McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1958.
- HENRY ALEXANDER PERRY, *Adhesive Bonding of Reinforced Plastics*, McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1959.
- HERMANN SCHWARZ und HANS SCHLEGEL, *Metallkleben und glasfaserverstärkte Kunststoffe in der Technik*, VEB Verlag Technik, Berlin 1961.
- P. W. ERICKSON, I. SILVER und H. A. PERRY, *Universal Type Chemical Finishes for Glass Fibers Used in Reinforced Plastics*. NOL, Division of Paint, Plastics & Printing Ink Chemistry, Naval Ordnance Laboratory, White Oak (MD).
- Aachen-Gerresheimer Textilglas-GmbH, Düsseldorf: *Technische Merkblätter für Glasseide und Glasfaser/Kunststoffanwendung*.
- Critical Study of the Optical and Mechanical Properties of Glass Fibers, *J. Appl. Physics I* (1958) 13.
- Cooling Time of Strong Glass Fibers, *J. Appl. Physics I* (1958) 9.
- K. SCHMIDT, Warum Glasfasern zur Kunststoffverstärkung? *Der Plastverarbeiter 11* (1960) Heft 4.
- FREDERICK K. MCGARRY, Resin-Glass Bond Characteristics, *ASTM Bull.* 1959 (January).
- P. H. MOREL, Les silicones et leurs applications dans le verre textile, Syndicat général des utilisateurs de fibres de verre, Paris 1961 (janvier).
- ROBERT L. PATRICK, *Physical Techniques Used in Studying Interfacial Phenomena*, 16th Annual Meeting of the Reinforced Plastics Division, Chicago, February 1961.
- PAUL C. YATES und JOHN TREBILCOCK, *Chemistry of Chromium Complexes as Coupling Agents in Fiberglass-Resin Laminates*, 16th Annual Meeting of Reinforced Plastics Division, Chicago, February 1961.
- KURT GUTFREUND und H. S. WEBER, *Interaction of Organic Monomers and Water with Fiberglass Surfaces*, 16th Annual Meeting of Reinforced Plastics Division, Chicago, February 1961.
- H. B. BARDLEY und S. STERMAN, *A New Interpretation of the Glasscoupling Agent Surface through Use of Electron Microscopy*, 16th Annual Meeting of Reinforced Plastics Division, Chicago, February 1961.
- WEST und JOHN O. OUTWATER, *The Stress Distribution in the Resin of Reinforced Plastics*, 16th Annual Meeting of Reinforced Plastics Division, Chicago, February 1961.
- AVK: Informationen über verstärkte Kunststoffe, *Mitteilungsblatt der Arbeitsgemeinschaft für verstärkte Kunststoffe im Gesamtverband Kunststoffverarbeitende Industrie E. V.*, Sondernummer, Oktober 1961.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

Nouvelle action du réactif de Reformatsky sur les nitriles-esters et les diesters *

BLAISE a montré, il y a plus d'un demi-siècle¹ que, de même que l'action des organo-magnésiens sur les nitriles conduit à des composés cétoniques, l'action des α -bromo-esters tertiaires en présence de zinc sur ces mêmes nitriles conduit à des β -cétio-esters $\alpha\alpha$ -di-substitués. L'un de nous avec J. JACQUES a précisé l'emploi de cette réaction peu utilisée².

Dans le but de préparer des stéroïdes possédant le noyau C ouvert³, nous avons envisagé la préparation des deux cétiadiesters (I et II) qui, pensions-nous, pourraient être synthétisés par action de l' α -bromo-isobutyrate d'éthyle sur les γ -cyanobutyrate et β -cyanopropionate d'éthyle (la fonction ester de ces nitriles esters ne participant pas à la réaction). Nous avons effectué ces deux réactions, elles sont rapides et presque violentes. On obtient deux substances cristallisées, différentes des produits attendus: il s'agit de produits azotés ne fournissant pas les réactions caractéristiques des cétones (pas de bande CO au spectre I. R., par contre les bandes qui correspondent à la fonction ester sont présentes).

La première substance étudiée a été celle qui est obtenue à partir du γ cyanobutyrate d'éthyle et nous sommes arrivés à la conclusion que cette substance est un dérivé de la pyridine, de structure correspondant à la formule III et dont la formation peut s'expliquer par le mécanisme suivant:

L'organozincique formé normalement IV se cyclise en acidylimine interne V dont le carbonyle réagit sur une nouvelle molécule d'organo métallique en donnant un carbinol VI; ce carbinol perd une molécule d'eau et la substance diéthylénique VII formée, se dismute en pyridine III et pipéridine VIII, tous les deux $\alpha\alpha'$ -disubstitués.

La démonstration de la structure III a pu être apportée de la manière suivante: ce diester est saponifié par la potasse méthanolique et l'acide cristallisé obtenu, chauffé à la température de son point de fusion, perd quantitativement du gaz carbonique en donnant un liquide incolore IX qui est la diisopropylpyridine caractérisée par son picrate, identique à celui décrit par LUKES et PERCALL qui avaient obtenu ce dérivé de la pyridine par une toute autre méthode⁴.

Comme on pouvait s'y attendre, la réaction de l' α bromoisobutyrate de méthyle sur le β -cyanopropionate de méthyle se déroule de la même façon, et le produit obtenu (sans dismutation cette fois-ci) est un dérivé du

pyrrole X. Là encore, la saponification suivie de la pyrolyse de l'acide obtenu conduit au diisopropylpyrrole XI, identique à un échantillon que nous avons préparé suivant la méthode de ROSEMUND et GAGE⁵.

Cependant la réaction initiale de BLAISE paraissait limitée dans l'esprit de son auteur à l'emploi des α -bromo esters tertiaires ($\alpha\alpha$ -disubstitués) ce qui conduirait à la préparation exclusive de dérivés $\alpha\alpha'$ -disubstitués «ramifiés» de la pyridine et du pyrrole. Pourtant CASON⁶ et ses collaborateurs ont étendu la réaction de BLAISE à l'emploi des bromures secondaires à condition que la fonction ester soit suffisamment encombrée pour empêcher les réactions secondaires. Ces auteurs ont utilisé notamment les esters des alcools butyliques secondaires et tertiaires. Nous avons appliqué cette variante au cas des nitriles esters en faisant réagir l' α -bromopropionate de butyle secondaire sur le γ -cyanobutyrate de méthyle. La réaction est très violente, mais il reste du zinc et on récupère une certaine quantité de bromure de départ, ce qui s'explique si l'on considère que cette réaction ne demande, pour une molécule de nitrile-ester, qu'une molécule de zinc et une molécule de dérivé bromé. En effet l'analyse du produit final de la réaction, ainsi que le comportement à la saponification et à la décarboxylation, montrent que le produit possède une structure analogue à celle du produit V, soit XII; il s'agit là d'une acidylimine interne, analogue à ceux que MOUREU et MIGNONAC⁷ ont obtenu en 1920 en faisant agir sur le benzonitrile le bromure d'éthyle magnésium, puis un chlorure d'acide, notamment le chlorure d'acétyle.

La structure XIII est également possible. Cependant, comme dans le cas des acidylimines de MOUREU et MIGNONAC dont la décomposition par les acides minéraux fournit une cétone, un sel ammoniacal et un acide organique, dans notre cas, nous obtenons, sous l'influence de l'acide chlorhydrique à 10%, de l'acide γ -propionyle butyrique, identique à celui préparé par une voie classique; son ester éthylique se transforme, ainsi que l'ont indiqué BLAISE et MAIRE⁸, sous l'influence des agents alcalins, éthylate de sodium, ou tertio amyrate de sodium⁹ en méthyl-2 cyclohexanedione 3-4 caractéristique (F. = 209°). Une réaction du même type, appliquée au β -cyanopropionate de méthyle, donne une acidylimine XIV dont la constitution est également démontrée par sa transformation sous l'action de l'acide chlorhydrique dilué en acide β -propionyl propionique.

* Communication présentée à l'assemblée d'été de la Société Suisse de Chimie, le 23 septembre 1961 à Bienne.

¹ E. BLAISE, *C. R. Acad. Sci.* 132 (1901) 478.

² A. HOREAU et J. JACQUES, *Bull. Soc. Chim. France* 1947, 58.

³ A. HOREAU et J. JACQUES, *Bull. Soc. Chim. France* 1952, 527.

⁴ R. LUKES et M. PERCALL, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 24 (1959) 36.

⁵ R. ROSEMUND et C. R. GAGE, *J. Chem. Soc.* 77 (1955) 3341.

⁶ J. CASON, K. L. RINGART jr. et J. O. THOMTON jr., *J. Org. Chem.* 18 (1958) 1598.

⁷ CH. MOUREU et G. MIGNONAC, *C. R. Acad. Sci.* 170 (1920) 1353.

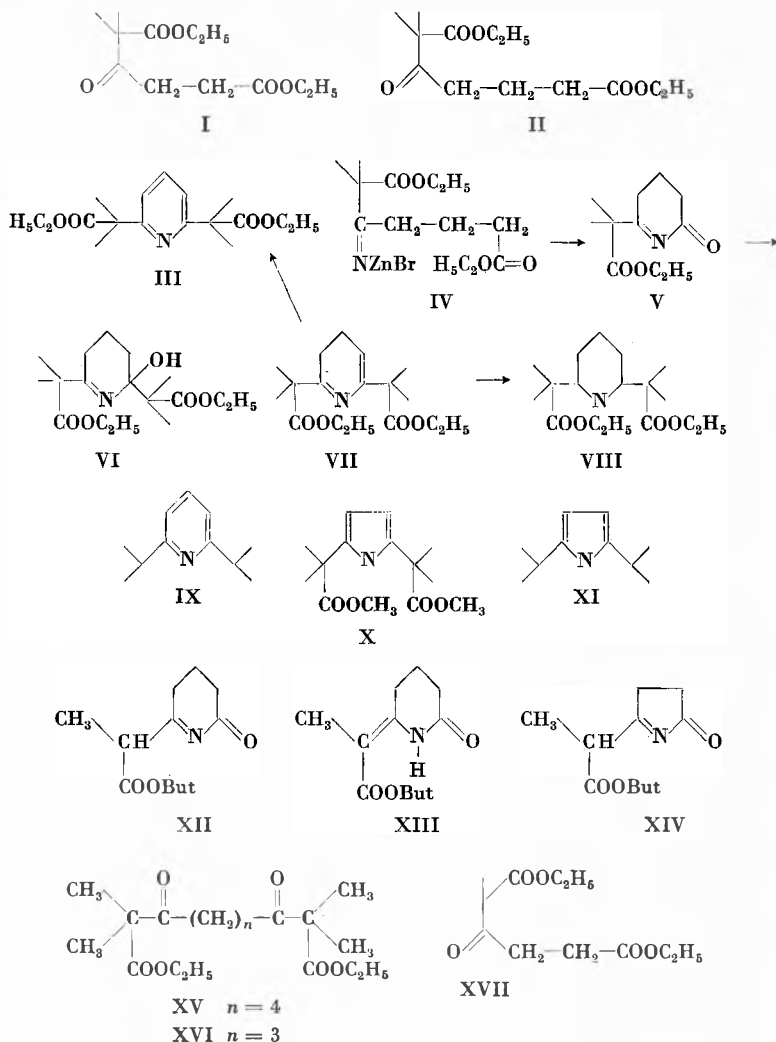
⁸ E. BLAISE et M. MAIRE, *Bull. Soc. Chim. France* 4 (1908) 3424.

⁹ J. M. CONIA, *Bull. Soc. Chim. France* 1950, 538.

On pouvait se demander s'il ne serait pas possible de préparer un hétérocycle heptagonal en utilisant un ester de l'acide δ -cyanopentancique dans lequel les fonctions nitrile et ester sont séparées par quatre groupements méthylène; aussi avons-nous fait réagir en milieu éthérobenzénique et en présence de zinc l' α -bromoisobutyrate d'éthyle sur le δ -cyanopentanoate d'éthyle $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{COOC}_2\text{H}_5$. La réaction est très violente, mais le produit final ne contient pas d'azote et le spectre I. R. montre l'existence de fonctions cétone et ester. Il s'agit du dicétodiester XV qui fournit facilement une semicarbazone et une 2-4 dinitrophénylhydrazone cristallisées et qui peut être obtenue également par la réaction classique de BLAISE entre l' α -bromoisobutyrate d'éthyle et le dinitrile adipique.

Puisque le nitrile-ester et le dinitrile réagissent d'une manière identique, il était logique d'essayer le diester adipique; on obtient en effet, une fois de plus, le même dicétodiester quoiqu'avec un rendement un peu plus faible. Cette réaction inattendue nous a incité à étudier le comportement d'autres diesters; le glutarate d'éthyle réagit très bien avec l' α -bromoisobutyrate d'éthyle mais on obtient deux produits: celui qui prédomine est le dicétodiester attendu XVI, le deuxième est le monocétodiester II. Les essais suivants ont été effectués avec le succinate d'éthyle. Cette fois-ci la réaction est plus lente et incomplète et la cétone obtenue est presque exclusivement la monocétone I dont la préparation avait fait l'objet de notre étude initiale.

Nous avons également constaté que l'action dans les mêmes conditions de l' α -bromopropionate d'éthyle sur le succinate d'éthyle permet d'obtenir avec un rendement de 25% l' α -méthyle β -cétoadipate XVII. Ce céto



diester, matière souvent utilisée¹⁰ et dont la préparation a fait l'objet de plusieurs communications¹¹, peut être ainsi obtenu facilement.

¹⁰ M. DVOJAITZKY, J. CANCEILL, A. M. GIROUD et J. JACQUES, *Bull. Soc. Chim. France* 1961, 1031.

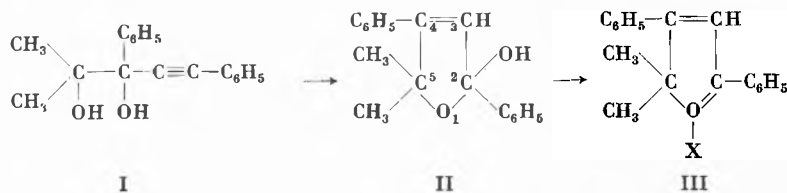
¹¹ D. K. BANERJEE et K. M. SIVANANDAIHA, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 1634.

H. LAPIN et A. HOREAU

Laboratoire de chimie organique des hormones, Paris

Über die Reaktionsfähigkeit der 4-Methyl-dihydrofuryliumsalze*

Schon 1915 beobachteten A. E. FAWORSKI und E. D. WENUS¹, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf 2-Methyl-3,5-diphenylpentin-4-diol-2,3 (I) sich leicht 5,5-Dimethyl-2,4-diphenyl-2,5-dihydrofuranol-2 (II) bildet:

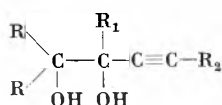


* Eingegangen am 18. Oktober 1961.

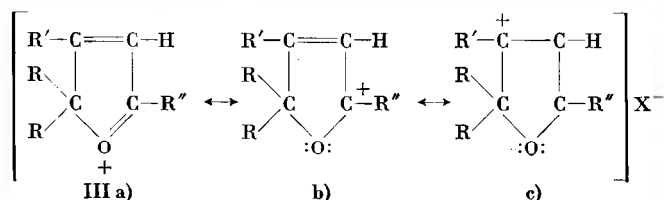
¹ A. E. FAWORSKI und E. D. WENUS, *J. Russ. Chem. Ges.* 47 (1915) 133.

Aus diesem Furanolderivat erhielten sie mit starken Säuren beständige Salze, die sie der Auffassung der damaligen Zeit entsprechend als Oxoni-

umsalze mit vierwertigem Sauerstoff formulierten (III). Etwa dreißig Jahre später nahm WENUS-DANILOWA gemeinsam mit L. A. PAWLOWA und A. FABRYCY²⁻⁴ die Untersuchung der Isomerisation von Diolen des Typus

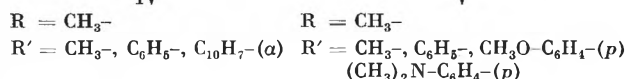
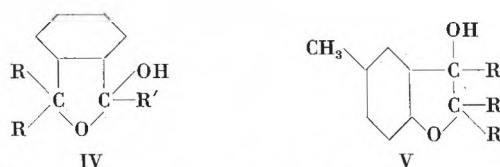
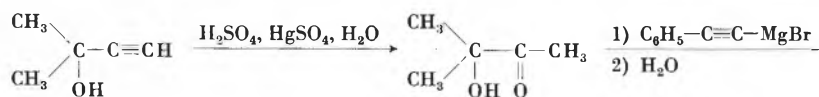


zu Dihydrofuranolen wieder auf. Sie prüften insbesondere den Einfluß der Substituenten, der Säurekonzentration und der Temperatur auf den Verlauf der Reaktion. Es ergab sich, daß die Dihydrofuranole etwa ebenso stark basisch sind wie die analog substituierten Pyranole. Für die Salze wurde die Bezeichnung «Dihydrofuryliumsalze» eingeführt. Die Salzbildung wurde den heutigen Erkenntnissen entsprechend gedeutet. Im Dihydrofuryliumion stellt sich ein Ausgleich der Elektronendichte ein zwischen Extremzuständen, wie sie durch die modernisierte Oxoniumgrenzformel (a) und die beiden Carbeniumgrenzformeln (b und c) sich symbolisieren lassen:

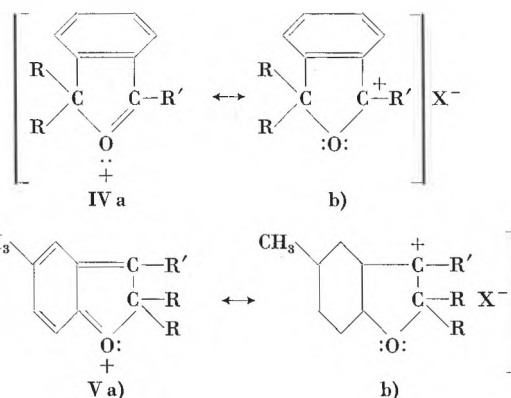


Weit verbreitet ist die Meinung, daß die Stabilität der Pyryliumsalze hauptsächlich durch die Annäherung an den aromatischen Zustand bedingt ist. Das Beispiel der Dihydrofuryliumsalze zeigt aber, daß die Aromatisierung nicht unerlässlich ist. Das Wesentliche für die Beständigkeit der Pyryliumsalze und der Dihydropyryliumsalze ist die hinreichende Absättigung des Elektronenmangels an den Carbenium-C-Atomen durch partielles Anteilwerden der unbesetzten Elektronen des Sauerstoffatoms.

Die Carbeniumgrenzformeln (b und c) regten FABRYCY zur Synthese von Benzologen der Dihydrofuryliumsalze an. Er synthetisierte von 1958 ab zum Teil gemeinsam mit T. MAZONSKI⁵⁻⁷ Isobenzdihydrofuranole (Hydroxyphthalane) des Typus (IV) und neuerdings auch Benzdihydrofuranole des Typus (V)⁸.

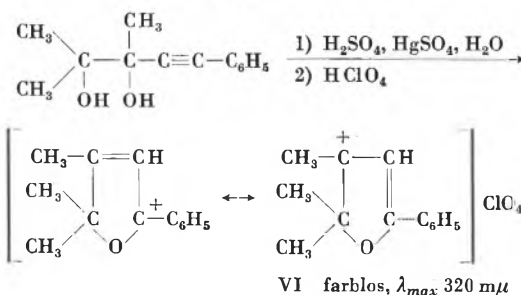


Auch diese Dihydrofuranole haben basischen Charakter und bilden beständige Salze mit starken Säuren. Für diese Salze kommen in erster Linie folgende Extremformeln in Betracht:



R. WIZINGER wies darauf hin, daß in den Salzen der Typen (III, IV und V), in welchen R' eine Methylgruppe ist, diese Methylgruppe kondensationsfähig sein müsse, weil es sich um resonanzstabilisierte Methylcarbeniumsalze handle und diese alle mehr oder weniger leicht mit aromatischen Aldehyden, Ketonen, Orthoameisensäureester, aromatischen Nitrosokörpern usw. sich kondensieren lassen. Auch Kupplungsfähigkeit mit Diazoniumsalzen sei zu erwarten. Diese Voraussage konnte durch FABRYCY voll bestätigt werden.

Über die ersten Farbsalze aus Benzologen der Dihydrofuryliumsalze wurde schon an anderer Stelle 1960 berichtet⁷. Das Gebiet wurde seither weiterbearbeitet. Eine ausführliche Veröffentlichung soll in Bälde erfolgen. An dieser Stelle sei ein kurzer Überblick gegeben über Farbsalze aus 4,5,5-Trimethyl-2-phenyl-dihydro-furyliumperchlorat (VI). Dieses Salz wurde in folgender Weise synthetisiert:



² E. D. WENUS-DANILOWA und A. FABRYCY, *J. allg. Chem.* (russ.) 26 (1956) 884, 1160, 2458.

³ E. D. WENUS-DANILOWA, L. A. PAWLOWA und A. FABRYCY, *Westnik Leningrad, Universiteta* [3], No. 16 (1956) 117.

⁴ A. FABRYCY, *J. allg. Chem.* (russ.) 31 (1961) 1598.

⁵ A. FABRYCY, *Roczniki Chemii* 32 (1958) 1207, 33 (1959) 1307.

⁶ T. MAZONSKI und A. FABRYCY, *Roczniki Chemii* 34 (1960) 197.

⁷ A. FABRYCY, *Roczniki Chemii* 34 (1960) 1837.

⁸ A. FABRYCY, *Tetrahedron Letters* 1961 (im Druck).

Beitrag zur spektrophotometrischen Untersuchung von Vitamin-B₁₂-Präparaten*

Zur Gehaltsbestimmung des Vitamins B₁₂ als Grundsubstanz und der aus dieser hergestellten konfektionierten Präparate wird in den verschiedenen Arzneibüchern die spektrophotometrische Untersuchungsmethode vorgeschrieben. Zahlreiche Autoren haben sich bereits mit dem Problem der Bestimmung des Vitamins B₁₂ beschäftigt, ein schnelleres und genaueres Verfahren als die Extinktionsmessung konnte bisher jedoch nicht entwickelt werden.

Im Zuge unserer Versuche wurden wir auf eine Erscheinung aufmerksam, die die Ergebnisse der spektrophotometrischen Bestimmung verfälscht bzw. infolge der bisher nicht berücksichtigten Versuchsbedingungen zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen führt.

Als wir nämlich die Extinktion der zur spektrophotometrischen Untersuchung bei 361 m μ vorbereiteten wäßrigen Stammlösungen von Vitamin B₁₂ (mit Konzentrationen von etwa 0,9 bis 3,0 mg des Vitamins in 100 ml) nicht unmittelbar nach der Herstellung der Lösung, sondern erst einige Stunden später – nach Lagerung bei Raumtemperatur in diffusem Licht – bestimmten, stellten wir in Abhängigkeit von der Konzentration variierende, jedoch eindeutig niedrigere Werte fest (Tabelle 1). Unserer Ansicht nach wird die Abnahme der Extinktion durch die Einwirkung des Lichts verursacht, da sie nämlich bei Aufbewahrung im Dunkeln nicht auftritt, während eine 10 bis 15 Minuten dauernde Bestrahlung mit direktem Sonnenlicht –

gleichfalls in Abhängigkeit von der Konzentration – eine 25 bis 30% betragende Abnahme des Extinktionswertes verursachen kann. Nach den Ergebnissen der durchgeführten Modellversuche wird die Photolyse durch Lichtstrahlen verursacht, deren Wellenlänge im sichtbaren Bereich liegt.

In der Literatur wird im Zusammenhange mit der Stabilität des Vitamins B₁₂ (Cyanocobalamin) an mehreren Stellen über die Beobachtung berichtet, daß sich im Molekül auf Lichteinwirkung das CN-Radikal abspaltet, wobei sich das sogenannte Hydroxocobalamin (in der Folge: HCA) bildet, dessen spektrale Daten von denen des Vitamins B₁₂ abweichen. Das Absorptionsmaximum des Vitamins B₁₂ beträgt $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ (361 m μ) = 207; des HCA $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ (352 m μ) = 150. Wenn sich in einer Lösung von Vitamin B₁₂ also HCA bildet, so muß die Extinktion bei 361 m μ ab- und bei 352 m μ zunehmen. Diese Annahme wurde durch die Ergebnisse unserer Versuche voll bestätigt.

Ein weiterer experimenteller Beweis für die Bildung des HCA ist die Tatsache, daß in absolutem alkoholischem Medium selbst bei Einwirkung von direktem Sonnenlicht keine Veränderung eintritt bzw. daß die Photolyse in wäßriger Lösung mit geringen Mengen CN-Ionen zurückgedrängt werden kann.

Die durch Lichteinwirkung verursachte Veränderung ist reversibel; der isobestische Punkt im Spektrum wurde bei 356 m μ festgestellt.

Zur Durchführung von Messungen, die reelle Ergebnisse liefern, bieten sich drei Möglichkeiten:

1. Mit absoluten alkoholischen Lösungen zu arbeiten.
2. Mit wäßrigen Lösungen zu arbeiten, die Lichteinwirkung jedoch sorgfältig auszuschließen.
3. Die Messungen beim isobestischen Punkt von 356 m μ durchzuführen.

Sonstige Probleme der Bestimmung des Vitamins B₁₂ sollen in einer späteren Mitteilung besprochen werden.

J. BAYER

Analytische Abteilung der Firma Gedeon Richter AG,
Budapest

Tabelle 1

Dauer der Lagerung	Lösung 1		Lösung 2		Lösung 3	
	c = 0,952 mg/100 ml E ₃₆₁	Gehalt %	c = 1,904 mg/100 ml E ₃₆₁	Gehalt %	c = 2,380 mg/100 ml E ₃₆₁	Gehalt %
Frische Lösung	0,175	98,8	0,350	98,8	0,435	98,3
1 Stunde	0,172	97,1	0,348	98,3	0,433	97,8
2 Stunden	0,169	95,5	0,340	96,0	0,427	96,5
3 Stunden	0,163	92,1	0,332	93,7	0,420	94,9

* Eingegangen am 19. Oktober 1961.

Die Umlagerung von Indigodianil zu einem Derivat des Chindolins*

M. E. GRANDMOUGIN¹ beobachtete vor längerer Zeit eine in Mineralsäure enthaltendem Eisessig beim Erwärmen leicht ablaufende Umwandlung des blauvioletten Indigodianils (I) zu einer gelben Verbindung (II) der gleichen Bruttoformel C₂₈H₂₀N₄. Diese lieferte durch

energische Hydrolyse^{1,6} eine Verbindung C₂₂H₁₅N₃O (III) neben einer Molekel Anilin. Da III bei der Alkalischemelze¹ zu Anthranilsäure und Chindolin (IV) gespalten wurde, vermutete GRANDMOUGIN, daß III ein «ortho-Aminobenzoyl-5-chindolin» (Formel III a ?) und II dessen «Anil» (Formel II a ?) sei. Da die Entstehung einer derartigen Verbindung aus I das Ergebnis einer

* Eingegangen am 20. Oktober 1961.

¹ C. R. Acad. Sci. 174 (1922) 1175.

ungewöhnlich tiefgreifenden Umgruppierung des Molekülgerüsts wäre, schienen uns Zweifel an dieser Interpretation berechtigt, zumal GRANDMOUGIN selbst auf die Notwendigkeit weiterer Untersuchungen hingewiesen hat.

Einfacher – ohne eine tiefgreifende Umlagerung des Grundgerüsts anzunehmen – kann die von I zu II führende Reaktion als elektrophiler Angriff der zentralen Doppelbindung auf die *ortho*-Stellung des einen Anil-Benzolringes gedeutet werden (Formelschema). Die von GRANDMOUGIN durchgeführte Hydrolyse von II zu III und weiterhin die Alkalischmelze des letzteren zu Chindolin und Anthranilsäure können mit der Formelfolge II – III – IV zwanglos erklärt werden², ebenso die Nichtoxydierbarkeit von II zu Isatin¹ und die Beobachtung¹, daß das Di(*para*-methylanil) des Indigos (aus Indigo und zwei Molekülen *para*-Toluidin hergestellt) ein Monomethylchindolin ergibt, wenn es der gleichen Reaktionsfolge unterworfen wird. Durch die letztere Feststellung ist nachgewiesen, daß ein Benzolring des gebildeten Chindolinringsystems von einem Anil-Benzolring abstammt, welcher letzterer somit eine *ortho*-Substitution eingegangen sein muß.

Wir teilen im folgenden einige weitere Beobachtungen mit, welche unsere Auffassung der Umlagerung von I zu II weiter unterstützen:

II (Smp. 285–287°)³ nimmt bei der katalytischen Hydrierung unter Normalbedingungen mit PtO₂ in Eisessig rasch ein Molekül Wasserstoff, 13 weitere Moleküle deutlich langsamer auf. Die Zerewitinow-Bestimmung (in Anisol bei 90°) zeigt 2,0 aktive H-Atome an. Energische Acylierung mit Acetanhydrid bzw. Benzoylchlorid in Pyridinlösung gab allerdings nur ein Monoacetylderivat (Smp. 322°) bzw. Monobenzoylderivat (Smp. 319–320°) (sterische Hinderung?). Methyljodid in Dimethylformamidlösung führt II (bei 90 bis 100°) in ein kristallines oranges Dimethojodid über (Zersetzung oberhalb 200°, kein definierter Smp.), dessen Ent-

stehung das Vorhandensein mindestens zweier tertiärer Stickstoffatome dokumentiert. Mit Perchlorsäure in Aceton-Wasser bildet II ein tiefrotes Diperchlorat (Smp. 217°), welches mit einem Molekül Aceton kristallisiert. Da II mit salpetriger Säure nicht diazotiert und in einen Azofarbstoff übergeführt werden konnte – unter gleichen Bedingungen ließ sich z. B. Anthranilsäure diazotieren und mit N,N-Dimethylanilin kuppeln –, kann daraus auf die Abwesenheit einer primären Aminogruppe geschlossen werden. Die Van-Slyke-Aminostickstoffbestimmung⁴ ergab zwar 1,8% Amino-Stickstoff (für eine Aminogruppe sind theoretisch 3,4% erforderlich), auch wenn die Bestimmung, statt mit HNO₂ in Eisessig, mit NOBr in Trifluoressigsäure ausgeführt wird. Eine nähere Untersuchung der Einwirkung von HNO₂ in Eisessig auf II zeigte indessen, daß dabei ein tiefgreifender Abbau der Verbindung stattfindet. Außer undefinierbaren Harzen konnte als Einwirkungsprodukt eine Substanz vom Smp. 356° gefaßt werden, welche ein stickstoffarmes Bruchstück des Ganzen darstellt (Verhältnis der Atomzahlen C : N = 11 : 1). Unter diesen Umständen kann der erhaltene Van-Slyke-Stickstoff von einem Spaltprodukt von II abstammen und läßt keine Schlüsse über das Vorhandensein einer primären Aminogruppe in II zu.

Während I (Smp. 290°, aus Pyridin) weit innerhalb des sichtbaren Gebietes absorbiert ($\lambda_1 = 615 \text{ m}\mu / \epsilon_1 = 12780; \lambda_2 = 750 \text{ m}\mu / \epsilon_2 = 9120$)⁵, liegt die längstwellige Absorptionsbande von II bei 388 m μ ($\epsilon = 12060$)⁵. Diese sehr auffällige Verschiebung der Absorption muß durch eine Unterbrechung der bei I durchgehenden Konjugation beim Übergang zu II bewirkt werden, wie es die Formel II zeigt, in welcher das quartäre C-Atom das Molekül in zwei getrennte Resonanzsysteme aufteilt. Das Vorhandensein zweier sekundärer Aminogruppen ergibt sich außer aus dem Ergebnis der Zerewitinow-Bestimmung (oben) auch daraus, daß im Infrarotspektrum der obenerwähnten Acylderivate von II im Gebiet von 3 μ zwei NH-Banden vorhanden sind. Somit sind von den vier N-Atomen je zwei sekundär bzw. tertiär.

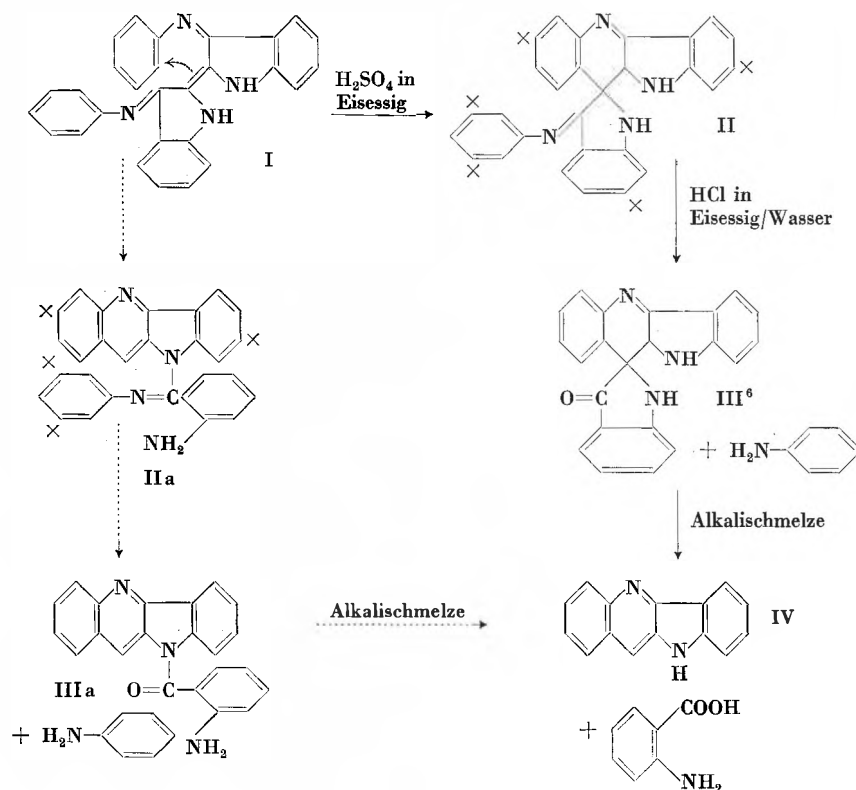
Das in Trifluoressigsäurelösung aufgenommene magnetische Kernresonanzspektrum von II weist bei 415 c/s (bezogen auf Tetramethylsilan = 0 als interne Referenz; bei 60 MHz Oszillatorfrequenz) ein Signal von fünf äquivalenten Protonen (in Formel II mit \times bezeichnet) und bei 630 c/s das Signal eines einzelnen H-Atoms (Singlett) auf. Letzteres ist aber in Dimethylsulfoxyd-lösung nicht sichtbar und kann daher wohl nur von der Protonierung der Base II durch Trifluoressigsäure her-rühren. Die Signale der restlichen fünfzehn Protonen liegen alle im Bereich von 415 bis 520 c/s. Die NH-Signale liegen somit im gleichen Bereich wie die Signale

² Zum Übergang I \rightarrow II vgl. R. STROH *et al.* in *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie* 2 (1960) 155 (Elektrophile *ortho*-Alkylierung von Anilin durch Olefine) und D. R. LILJEGREN und K. T. POTTS, *Proc. Chem. Soc.* 1960, 340 (Elektrophiler Ringschluß von N- β -Indolyläthyl-tetrahydroisochinolin); zum Übergang III \rightarrow IV vgl. die alkalikatalysierte Spaltung einer C-C-Bindung bei 2-substituierten Indoxylen unter Bildung von Anthranilsäure (JOLLES, *Mon.* 36 [1915] 457).

³ Da bei ¹ die Darstellung von Indigodianil (I) nur kurz beschrieben ist und für die Umlagerung von I zu II nähere Angaben überhaupt fehlen, geben wir im folgenden experimentelle Einzelheiten an, die für das Gelingen der Reaktionen ausschlaggebend sind. I: 200 g Indigo, 200 g Borsäure und 1 Liter Anilin 5 Stunden, unter Rühren unter einem Wasserabscheider kochen, bis 93 ml Wasser (nebst etwa 100 ml Anilin) überdestilliert sind, bei 55° 1,2 Liter abs. Alkohol zusetzen, sofort filtrieren, Filtrat 3 Stunden kochen und das ausgeschiedene I (164,2 g, Smp. 288°) isolieren. Es kann aus Pyridin umkristallisiert werden (Smp. 290°). II: 82,5 g I zur Mischung von 600 ml Eisessig + 82,5 g konz. Schwefelsäure fügen, 15 Minuten auf dem Dampfbad erhitzen, 1 Minute kochen, abkühlen, auf Eis gießen, pH auf 5 einstellen, abfiltrieren und aus Dimethylformamid (240 ml) umkristallisieren. 50,2 g, 2 Moleküle Solvens enthaltend, die erst beim Erhitzen auf 130° im Hochvakuum abgespalten werden.

⁴ Diese verdanken wir der Freundlichkeit von Doz. Dr. G. KAINZ, Wien.

⁵ Die Spektren im sichtbaren Gebiet wurden in Dimethylformamid-lösung aufgenommen.



der Benzolringwasserstoffatome. Da Formel II a zum Unterschied von Formel II nur vier gleichwertige H-Atome (in der Formel mit \times bezeichnet) aufweist, Formel II aber deren fünf, entscheidet das NMR-Spek-

⁶ III (Smp. 292–297°, unter Zersetzung, aus Tetralin) wird durch 24stündiges Kochen von II mit der 10fachen Menge einer 1:1-Mischung von konz. HCl mit Eisessig erhalten. Aus Methylcellosolve solvenshaltige orange Prismen, aus Tetralin gelbes solvensfreies Pulver. Im IR-Spektrum liegt $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ bei 6,18 μ . Das daneben gebildete Anilin wurde als Acetanilid identifiziert.

trum somit zugunsten von II [Dihydrochindolyl (11)-spiro (2') indoxylanil].

Mit Basen wie Natriumhydrid oder Natriumamid bildet II das blutrote Na-Salz, das z. B. mit 1-Chlor-3-dimethylaminopropan praktisch quantitativ in das entsprechende *mono*-Substitutionsprodukt (Smp. 267–268°, blaßgelb) übergeht.

M. HÄRING

Forschungsabteilung Siegfried AG, Zofingen

Chemische und röntgenographische Untersuchungen an Silber-mesoperjodat*

1941 stellten R. CURTI und M. COGGIOLA¹ durch röntgenographische Untersuchungen nach der Pulvermethode an den Silbersalzen der Perjodsäure die Existenz von fünf Silberperjodaten fest, und zwar:



Die Ergebnisse von CURTI und COGGIOLA wurden kürzlich von SOUCHAY und HESSABY² bestätigt. Die kristallographische und strukturelle Untersuchung von AgJO_4 und $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ ist schon vollendet^{3–5}.

* Eingegangen am 30. Oktober 1961.

¹ R. CURTI und M. COGGIOLA, *Gazz. Chim. Ital.* 71 (1941) 487.

² P. SOUCHAY und A. HESSABY, *Bull. Soc. Chim. France* XX (1953) 601.

Wenn man $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ mit verdünnter heißer HNO_3 versetzt, entstehen in kurzer Zeit kleine, rote, prismenförmige Kristalle, die der schon von KIMMINS⁶ beschriebenen Verbindung $\text{Ag}_4\text{J}_2\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprechen.

Analysenwerte:

	Ag	J	H ₂ O
gefunden:	50,18%	29,70%	2,06%
für Ag_2HJO_5 berechnet:	50,92%	29,90%	2,01%

³ L. BIRCKENBACH und F. BUSCHENDORF, *Z. Physik. Chem. (B)* 16 (1932) 102.

⁴ A. FERRARI, R. CURTI und L. CAVALCA, *Gazz. Chim. Ital.* 74 (1944) 43.

⁵ V. RICANTI und S. LOCCHI, *Ann. Chim. (Roma)* 48 (1958) 1249.

⁶ H. KIMMINS, *J. Chem. Soc.* 51 (1887) 356.

Die Verbindung ist wenigstens bis 80°C beständig. Bei Zimmertemperatur ist sie gegen Licht unbegrenzte Zeit beständig, zum Unterschied zu AgJO_4 und $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$. Die Gitterkonstanten und Elementarzelle von Ag_2HJO_5 wurden durch Dreh- und Weißberg-Aufnahmen um die b - und c -Achse mit ungefilterter CuK -Strahlung bestimmt:

$$\begin{aligned} a_0 &= 10,29 \pm 0,03 \text{ \AA} & b_0 &= 7,26 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ c_0 &= 6,26 \pm 0,02 \text{ \AA} & \beta &= 97^\circ 34' \pm 15' \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich das Achsenverhältnis:

$$a_0 : b_0 : c_0 = 1,417 : 1 : 0,862.$$

Aus Weißberg- und Präzessions-Aufnahmen des Äquators, der ersten und zweiten Schichtlinie entlang der b - und c -Achse, wurden die folgenden Auslöschungen ermittelt: $(h0l)$ für $h + l = \text{ungerade}$, $(0k0)$ für $k = \text{ungerade}$. Dies führt unmittelbar auf die Raumgruppe $P2_1/n$.

Aus der experimentellen Messung der Dichte

$$d_{25^\circ} = 6,00 \text{ g cm}^{-3}$$

ergibt sich für die Zahl der Formeleinheiten Ag_2HJO_5 in der Elementarzelle 4 (gefunden : 3,94).

Mit dem Zweikreisgoniometer nach P. TERPSTRA⁷ haben wir viele Kristalle gemessen: Ihr häufigster Habitus ist in Abb. 1 wiedergegeben. Es sind die Prismen $[110]$, $[210]$ und die Pinakoide $[100]$, $[101]$, $[\bar{1}01]$ vorhanden. Seltener sind die Kristalle nadelförmig, wobei die c -Ach-

⁷ W.G. PERDOK und P. TERPSTRA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 73 (1954) 385.

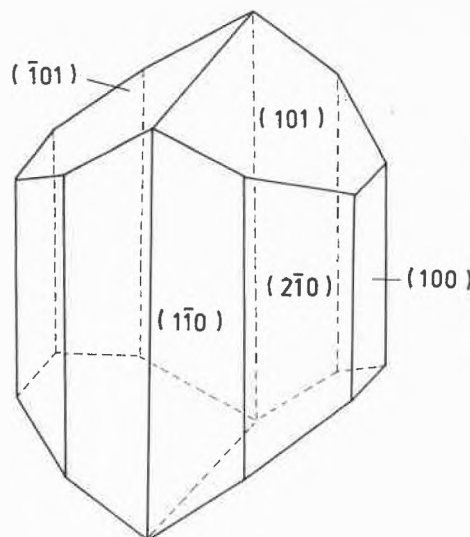


Abb. 1

se Nadelachse ist. Bei diesen Kristallen sind einige Flächen parallel der c -Achse gar nicht mehr vorhanden. Die Flächen, die den Pinakoiden $[101]$ und $[\bar{1}01]$ entsprechen, zeigen nie eine glatte Oberfläche. Das morphologische Achsenverhältnis ist:

$$\begin{aligned} a_0 : b_0 : c_0 &= 1,39 : 1 : 0,88 \\ \beta_{\text{Goniom.}} &= 97^\circ 17'. \end{aligned}$$

Weitere Untersuchungen an Silberperjodaten sind zurzeit im Gange.

RENATO CURTI, STELIO LOCCHI und VINCENZO RIGANTI
Institut für allgemeine Chemie der Universität Pavia

Entropie-Energie-Beziehungen bei Reaktionen in Lösung und Strukturänderungen der Übergangszustände*

In Reihen verwandter chemischer Reaktionen bestehen häufig lineare Zusammenhänge zwischen den Änderungen der Enthalpie bzw. der Freien Energie einerseits und den Änderungen der Entropie andererseits^{1, 2, 3}. Es handelt sich dabei nicht um streng gültige Gesetzmäßigkeiten, sondern nur um Korrelationen mit einer gewissen Streuung. Ein Beispiel bilden die thermodynamischen Größen der Ionisation substituierter Benzoesäuren⁴ (Tabelle 1), bei denen eine Abnahme von ΔG (Zunahme der Acidität) einer Zunahme von ΔS parallel

* Eingegangen am 31. Oktober 1961.

¹ J.E. LEFFLER, *J. Org. Chem.* 20 (1955) 1202.

² K.J. LAIDLER, *Trans. Faraday Soc.* 55 (1959) 1725. C.T. MORTIMER und K.J. LAIDLER, *ibid.* 55 (1959) 1731. H.M. PAPEE, W.J. CANADY, T.W. ZAWIDZKI und K.J. LAIDLER, *ibid.* 55 (1959) 1734, 1738, 1743.

³ H.S. VENKATARAMAN und Sir CYRIL HINSHELWOOD, *J. Chem. Soc.* 1960, 4977, 4986. D.A. BLACKADDER und Sir CYRIL HINSHELWOOD, *ibid.* 1958, 2720.

⁴ G. BRIEGLEB und A. BIEBER, *Z. Elektrochem.* 55 (1951) 250, und persönliche Mitteilung (1958) von Herrn Prof. Dr. G. BRIEGLEB, Würzburg, für die der Schreibende hier seinen Dank aussprechen möchte.

geht. Derartige Beziehungen zwischen der Freien Energie und der Entropie bei Variation eines nicht an der Reaktion beteiligten Substituenten sollen im Mittelpunkt dieser Betrachtung stehen, in der auf verschiedene Möglichkeiten der theoretischen Deutung hingewiesen wird.

Ein linearer Zusammenhang zwischen ΔH und ΔS bedingt auch einen solchen zwischen ΔG und ΔS . Hier wird die Freie Energie ΔG als eine der beiden Veränderlichen gewählt, weil sie bekanntlich die auf Strukturunterschiede zurückzuführenden Reaktivitätsänderungen (Änderungen der potentiellen Energie ΔE_P) besser wiedergibt als die Enthalpie ΔH (siehe hierzu die theoretische Begründung von EVANS und POLANYI⁵ sowie die empirischen Regeln von HAMMETT⁶ und von TAFT⁷). Auf Erscheinungen, die auf sterische Effekte und steri-

⁵ M.G. EVANS und M. POLANYI, *Trans. Faraday Soc.* 32 (1936) 1333.

⁶ L.P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, New York 1940.

⁷ R.W. TAFT in M.S. NEWMAN, *Steric Effects in Organic Chemistry*, New York 1956. R.W. TAFT und I.C. LEWIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2436.

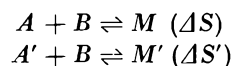
sche Hinderung der Solvation zurückzuführen sind, soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden⁸.

Man kann die folgenden drei verschiedenen Typen von Zusammenhängen zwischen ΔG und ΔS unterscheiden:

1. ΔG (bzw. ΔG^\ddagger) wächst mit steigendem ΔS (bzw. ΔS^\ddagger),
2. ΔS bleibt annähernd konstant, $\Delta \Delta S \approx 0$ und $\Delta \Delta G \approx \Delta \Delta H \approx \Delta \Delta E_p$ ⁹,
3. ΔG sinkt mit steigendem ΔS .

Der Fall 1 tritt am häufigsten auf, so z. B. bei den kinetischen Daten für die basische und die saure Hydrolyse von substituierten Benzamiden¹⁰, die säurekatalytische Decarboxylierung von Salicylat-Ionen¹¹ und die basenkatalytische Elimination von β -Aryläthyl dimethylsulfonium-Ionen¹². Das bekannteste Beispiel für den Fall 2 bilden die ΔS^\ddagger -Werte der alkalischen Benzoessäureesterhydrolyse¹³. Ferner sind hier einige Reaktionen zwischen Dipolmolekeln in unpolaren oder schwach polaren Lösungsmitteln einzureihen. Der Fall 3 liegt vor bei Säure-Base-Gleichgewichten *meta*- und *para*-substituierter aromatischer Verbindungen, soweit deren thermodynamische Größen überhaupt gemessen worden sind^{4, 14, 15}. ΔS bleibt dort durchaus nicht konstant, wenn stärker polare Substituenten als Alkylgruppen eingeführt werden.

Bei Vergleich der thermodynamischen Daten für die beiden Reaktionen:



gilt für die relative Entropieänderung:

$$\Delta \Delta S = \Delta S' - \Delta S = S_{M'} + S_A - S_M - S_{A'}$$

Zwischen den einzelnen Entropien und den zugehörigen Verteilungsfunktionen (Zustandssummen) besteht der Zusammenhang:

$$S = R [\ln(Q/N) + T(\partial \ln Q / \partial T) + 1]$$
¹⁶,

wobei:

$$Q = Q_{trans} \cdot Q_{rot} \cdot Q'_{vibr} \cdot Q_{solv}$$

Es handelt sich dabei um die Verteilungsfunktionen der aus den betreffenden Partikeln und ihren vollständigen Solvathüllen bestehenden Komplexe. Die Schwingungsanteile sind hier aufgeteilt in je einen Faktor für die inne-

ren Freiheitsgrade der eigentlichen Partikel (Q'_{vibr}) und je einen Faktor für die Freiheitsgrade der Bewegungen der Solvathülle (Q_{solv}) relativ zum Zentralteilchen. Wenn die Masse von B klein ist im Vergleich zu den Massen von M und M' , dann werden sich die Beiträge von Q_{trans} und Q_{rot} in $\Delta \Delta S$ praktisch vollständig wegheben. Die Beiträge der Schwingungsfreiheitsgrade zur relativen Entropieänderung sind schwerer zu beurteilen, da jede N-atomige Molekel $3N - 6$ derartige Freiheitsgrade besitzt. Vollständige Listen der Frequenzen aller Normalschwingungen sind für größere Molekeln bis heute nur in wenigen Fällen bekannt. Doch bei näherer Betrachtung bemerkt man, daß auch hier die Dinge gar nicht allzu kompliziert sind, denn es können nur solche Schwingungen zur Entropie beitragen, die bei der Versuchstemperatur angeregt sind. Es haben hier also nur verhältnismäßig wenige Eigenfrequenzen praktische Bedeutung, nämlich diejenigen unterhalb 600 cm^{-1} (3% Anregung bei 300°K für $\nu = 600 \text{ cm}^{-1}$). Gerade diese sind zwar ziemlich wenig untersucht. Doch wenn man annimmt, daß die relativen Verschiebungen dieser Frequenzen unter den polaren Einflüssen der Substituenten nicht größer sind als bisher gemessene, entsprechende Frequenzverschiebungen von Streckschwingungen¹⁷⁻²⁰, dann gelangt man zum Schluß, daß gewöhnlich bei stabilen Molekeln (im Gegensatz zu Übergangszuständen!) auch die Faktoren Q'_{vibr} sehr wenig zu $\Delta \Delta S$ beitragen – vermutlich abgesehen von einigen Sonderfällen. Der Einfluß einer Frequenzverschiebung beim Übergang von A zu A' auf die Entropie hebt sich im Normalfall jeweils gegen denjenigen der entsprechenden Frequenzverschiebung beim Übergang von M zu M' zum größten Teil weg*. Somit wären der Hauptanteil von $\Delta \Delta S$ und die Verknüpfung von $\Delta \Delta G$ und $\Delta \Delta S$ auf Vorgänge in der Solvathülle zurückzuführen. (Diese Folgerung ist bereits häufig gezogen worden, und zwar vorwiegend auf Grund von Diskussionen experimenteller Daten^{1, 2, 3, 21}. Dabei läßt sich unterscheiden zwischen der direkt an die gelöste Partikel gebundenen primären Solvathülle und der theoretisch aus dem ganzen Lösungsmittel (bei der Solvation von Ionen) außerhalb der primären Zone bestehenden sekundären Solvathülle²². Man könnte sich gut vorstellen, daß für die Beiträge der Bewegungen der primären Hülle zu $\Delta \Delta S$ häufig das gleiche gilt wie für diejenigen der Schwingungen der Partikel selber. Wenn es sich um Ionenreaktionen handelt, dann spielt offenbar die sekundäre Hülle eine wesentliche Rolle. Die aus der Orientierung der Lösungsmitteldipole der sekundären Hülle im Feld einer Ionenladung resultierenden Er-

⁸ Siehe hierzu Ref. 2 und 3.

⁹ Ref. 6, S. 73-8.

¹⁰ I. MELOCHE und K. J. LAIDLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 1712.

¹¹ A. V. WILLI, *Trans. Faraday Soc.* 55 (1959) 433.

¹² W. H. SAUNDERS, C. B. GIBBONS und R. A. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 4099.

¹³ Ref. 6, S. 121.

¹⁴ Ref. 6, S. 84.

¹⁵ L. G. HEPLER und W. F. O'HARA, *J. Physic. Chem.* 65 (1961) 811.

¹⁶ L. P. FERNANDEZ und L. G. HEPLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 1783.

¹⁷ Siehe z. B.: J. G. ASTON und J. J. FRITZ, *Thermodynamics and Statistical Thermodynamics*, New York 1959.

* C. R. GUÉRILLOT befaßte sich kürzlich ebenfalls mit diesem Gesichtspunkt, *J. Chim. Physique* 57 (1960) 1039.

¹⁷ M. ST. C. FLETT, *Trans. Faraday Soc.* 44 (1948) 767. *J. Chem. Soc.* 1951, 962.

¹⁸ P. J. KRUEGER und H. W. THOMPSON, *Proc. Roy. Soc. A* 243 (1957) 143.

¹⁹ J. P. S. GOULDEN, *Spectrochim. Acta* 6 (1954) 129.

²⁰ E. D. SCHMID und J. BELLANTO, *Z. Elektrochem.* 65 (1961) 362.

²¹ R. P. BELL, *Trans. Faraday Soc.* 33 (1937) 496.

²² J. D. BERNAL und R. H. FOWLER, *J. Chem. Physics* 1 (1933) 515.

scheinungen lassen sich auf einfache Weise mit Hilfe der Dielektrizitätskonstante beschreiben, wie BERNAL und FOWLER²² gezeigt haben.

Die theoretische Deutung der von Null verschiedenen $\Delta\Delta S$ -Werte bei der Säuredissoziation hat HAMMETT²³ bereits vor längerer Zeit gegeben. Das elektrostatische Feld des Dipols des Halogen- oder Nitro-Substituenten schwächt das Feld der negativen Ladung des Benzoat-Ions in dessen Solvathülle. Demzufolge ist der Entropieverlust durch die Orientierung der H₂O-Dipole bei der Bildung des Anions aus der Säure kleiner als im unsubstituierten Falle. Der gleiche Feldeffekt des Dipols erniedrigt $\Delta\Delta G$. Es gelten die Gleichungen²³:

$$\Delta\Delta G = \frac{a_x}{D_{eff}} + b_x \quad (1)$$

$$\Delta\Delta S = \frac{a_x}{D_{eff}} \cdot \frac{d \ln D}{dT} \quad (2)$$

Darin bedeuten a_x/D_{eff} den Feldeffekt und b_x den nicht-elektrostatischen (elektronischen) Effekt des Substituenten X in A' und M'. Sofern b_x vernachlässigbar ist, folgt aus (1) und (2):

$$\Delta\Delta G = \gamma \cdot \Delta\Delta S = \Delta\Delta S \cdot (d \ln D/dT)^{-1} \quad (3)$$

Da die Zahlenwerte von $d \ln D/dT$ für alle polaren Lösungsmittel negativ sind, muß $\Delta\Delta G$ mit steigendem $\Delta\Delta S$ sinken. Die lineare Korrelation bleibt auch noch bestehen, wenn b_x nicht vernachlässigbar ist, jedoch bei Wechsel des Substituenten X dem Wert für a_x parallel geht. Bei den Benzoesäuren kommt der empirische γ -Wert dem Wert von $(d \ln D/dT)^{-1}$ für Wasser sehr nahe, bei den Phenolen, in denen starke mesomere Effekte auf die Acidität wirksam sind, ist γ dagegen bedeutend größer¹⁵. Die Auffassung ist also gut begründet, daß polare Substituenteneinflüsse im Normalfall $\Delta\Delta S$ keineswegs unverändert lassen, sofern die Partikel B eine Ionenladung trägt und die Reaktion sich in einem stark polaren Lösungsmittel abspielt. Das sollte sowohl für Gleichgewichts- als auch für kinetische Daten gelten.

Tabelle 1: Ionisation substituiertes Benzoesäuren in Wasser⁴

Substituent	$\Delta G_{298,2}$	$\Delta S_{298,2}$	$\Delta\Delta S$
H	5744 cal	-20,68 cal/Grad	(0) cal/Grad
p-CH ₃	5923	-18,86	+1,82
p-Br	5456	-17,94	+2,74
p-Cl	5434	-17,47	+3,21
m-Br	5193	-17,62	+3,06
m-Cl	5216	-17,43	+3,25
m-J	5260	-17,01	+3,67
m-CN	4905	-16,55	+4,13
p-CN	4840	-16,14	+4,54
p-NO ₂	4694	-15,50	+5,18
m-NO ₂	4703	-14,70	+5,98

²³ Ref. 6, 83-7.

Tabelle 2: Säurekatalytische Decarboxylierung substituiertes Salicylat-Ionen in Wasser (elektrophiler Angriff von H⁺ auf ein aromatisches C-Atom)¹¹

Substituent	$\Delta G_{323,2}^\ddagger$	$\Delta S_{323,2}^\ddagger$
p-NH ₂	19 490 cal	-0,2 cal/Grad
p-OH	22 950	-0,9
p-OCH ₃	23 430	+3,4
p-CH ₃	26 420	+9,2

Tabelle 3: Basenkatalytische Eliminationsreaktion von β -Aryl-äthyl-dimethylsulfonium-Ionen in Wasser¹²

Substituent	$\Delta G_{303,2}^\ddagger$	$\Delta S_{303,2}^\ddagger$
p-COCH ₃	21,65 kcal	-30,9 cal/Grad
p-Cl	24,55	-4,9
H	25,25	-4,2
p-CH ₃	25,8	-4,2

Tabelle 4: Alkalische Hydrolyse substituiertes Benzamide in 60prozentigem wäßrigem Äthanol¹⁰

Substituent	$\Delta G_{353,5}^\ddagger$	$\Delta S_{353,5}^\ddagger$
p-NO ₂	26,0 kcal	-30,0 cal/Grad
p-Cl	27,1	-29,0
H	27,45	-26,8
p-CH ₃	27,8	-27,2

In den beiden an letzter Stelle genannten Beispielen zum Fall 1 handelt es sich um Reaktionen zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen. Es kommen dort ferner starke mesomere Substituenteneffekte auf $\Delta\Delta E_p$ und damit auf $\Delta\Delta G$ vor, die die Übergangszustände stabilisieren und mit Dipolwirkungen auf Ladungen wenig zu tun haben. Dipoleinflüsse auf $\Delta\Delta G$ und $\Delta\Delta S$ sollten zwar auch vorhanden sein, jedoch sind diese von untergeordneter Bedeutung. Die stärksten positiven Beiträge zu ΔS^\ddagger liefert die teilweise Rekombination der entgegengesetzten Ladungen und die damit verbundene teilweise Desolvatation (vor allem die sekundäre Hülle betreffend). ΔS^\ddagger muß um so größer sein, je stärker sich die entgegengesetzt geladenen Partikeln A (A') und B im Übergangszustand M[‡] (M'[‡]) einander nähern haben. Diese Zusammenhänge sind ebenfalls altbekannt²⁴, doch sei hier auf folgendes hingewiesen: Durch Vergleich der Entropiewerte (Tabelle 2) ergibt sich, daß im Übergangszustand für die Decarboxylierung die Bindung zum angreifenden Proton dann am längsten ist, wenn der Substituent am Salicylat-Ion die größte Elektronendonorkraft besitzt. Im Übergangszustand für die Eliminationsreaktion (Tabelle 3) muß dagegen die Bindung zum OH⁻-Ion dann am längsten sein, wenn der aromatische Substituent des Sulfonium-Ions die stärk-

²⁴ Siehe z. B.: R. W. GURNEY, *Ionic Processes in Solution*, New York 1953. E. S. AMIS, *Kinetics of Chemical Change in Solution*, New York 1949.

sten Elektronenakzeptoreigenschaften aufweist. Beide Schlußfolgerungen aus den experimentellen Daten stimmen vollkommen mit der kürzlich von SWAIN und THORNTON²⁵ aufgestellten Regel überein. Danach muß in einem Übergangszustand $R \cdots Z \cdots B$ eine Erhöhung der Elektronendonoreigenschaften von R die «reagierende Bindung» zwischen R und Z verlängern, die «reagierende Bindung» zwischen Z und B jedoch verkürzen.

Die basischen Hydrolysen von Benzoesäureestern und von Benzamiden sind Ion-Dipol-Reaktionen. In beiden Fällen wären $\Delta\Delta S^\ddagger$ -Werte in der gleichen Größenordnung wie etwa bei der Ionisation der Benzoesäuren zu erwarten. Tatsächlich aber bleibt in dem einen Beispiel ΔS^\ddagger annähernd konstant¹³ ($\Delta\Delta S^\ddagger \approx 0$), während sich in dem anderen ΔS^\ddagger in der entgegengesetzten Richtung ändert¹⁰ (Tabelle 4), als auf Grund des Dipoleinflusses zu erwarten. Variationen in den Längen der «reagierenden Bindungen» im Übergangszustand könnten die Dipoleinflüsse wohl abschwächen, sie jedoch nie zum Verschwinden bringen oder gar eine Vorzeichenumkehrung bewirken. Es müssen da offenbar noch andere Dinge im Spiele sein, die den durch das Lösungsmittel bedingten Einflüssen entgegenwirken. So besteht ja kein Grund zu der Annahme, daß auch die Faktoren Q'_{vibr} für die Übergangszustände M^\ddagger und M'^\ddagger sich immer gegenseitig wegheben müssen. Es wäre durchaus zu erwarten, daß gerade die Kraftkonstanten für die Deformation der «reagierenden Bindungen» den Substituenteneinflüssen auf das Elektronensystem besonders leicht zugänglich wären. Die seitlichen Schwingungen der angreifenden Partikel relativ zum ganzen Übergangszustand sollten im interessierenden Temperaturbereich angeregt sein, sofern es sich nicht um Bewegungen von H-Atomen handelt. Die Frequenzen und damit die Höhen der Energiestufen sinken bei Lockerung einer Bindung, was zu einer Erhöhung der Entropie führt. Die Swain-Thornton-Regel²⁵ fordert, daß die Bindungen zum angreifenden OH⁻-Ion in den NO₂- oder Hal-substituierten Übergangszuständen der Ester- und der Amidhydrolyse fester sind. Die Beiträge der erwähnten Schwingungen zu $\Delta\Delta S^\ddagger$ müssen also negativ sein (re-

lativ zum unsubstituierten Fall) und damit den Dipoleinflüssen auf die Solvatationsentropien entgegenwirken. Anscheinend heben sich bei der Benzoesäureesterhydrolyse die entgegengesetzten Einflüsse gerade auf, während bei der Benzamidhydrolyse der Einfluß von Q'_{vibr} überwiegt. Diese Verschiedenheit bei den nahe verwandten Reaktionen läßt sich auf bekannte, graduelle Unterschiede in den Mechanismen²⁶ zurückführen.

Die im letzten Teil dieser Diskussion ausgesprochenen Gedanken mögen wohl noch einer ausführlichen experimentellen Bestätigung bedürfen (z. B. durch Untersuchung kinetischer Isotopeneffekte), doch soll der Hauptzweck dieser Mitteilung der Hinweis auf die folgenden beiden Gesichtspunkte sein:

Energie-Entropie-Beziehungen müssen nicht ausschließlich auf Vorgänge in den Solvathüllen zurückgeführt werden*.

Die Swain-Thornton-Regel, die Zusammenhänge zwischen Elektronendonoreigenschaften von Substituenten und den Festigkeiten «reagierender Bindungen» im Übergangszustand postuliert, führt konsequenterweise zu Beziehungen zwischen den Änderungen der Freien Energie unter dem Substituenteneinfluß und den Änderungen der Entropie.

Der Autor möchte hier Dr. R. E. ROBERTSON (National Research Council of Canada) seinen Dank für viele wertvolle Diskussionen aussprechen, die vor längerer Zeit stattgefunden hatten und in denen der Schreibende damals in das Thema der Energie-Entropie-Beziehungen eingeführt worden war. Ebenso sei Professor C. G. SWAIN (Massachusetts Institute of Technology) für die Mitteilung der von ihm und Dr. E. R. THORNTON gefundenen Regel während seines Besuches in Bern bestens gedankt. Er hat damit die Anregung zu diesen Betrachtungen gegeben.

A. V. WILLI**

* Siehe hierzu auch den früheren Hinweis von BLACKADDER und HINSHELWOOD (Ref. 3b), die vom Modell gekoppelter klassischer Oszillatoren für den Übergangszustand ausgehen. Ihre Betrachtungen sind dem hier gegebenen Bild der angeregten Deformationsschwingungen im wesentlichen äquivalent.

** Adresse des Autors: Neubrückestraße 92, Bern, Privatdozent am Institut für organische Chemie der Universität Bern.

²⁶ M. L. BENDER, *Chem. Rev.* 60 (1960) 53.

²⁵ C. G. SWAIN und E. R. THORNTON, *Tetrahedron Letters* No. 6 (1961) 211.

Zur Kristallstruktur der β -Form des Zinkhydroxid-(2,4) Dinitrophenolates¹

Das Zinkhydroxid-(2,4)Dinitrophenolat gehört zu einer Klasse von Einlagerungsverbindungen, von denen im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bern vor längerer Zeit mehrere Vertreter hergestellt wur-

den²⁻¹¹ und bei denen zwischen Schichten von Metall(II)-hydroxid organische Verbindungen eingelagert sind.

Durch Fällung von Zn(NO₃)₂ mittels Na-(2,4) Dinitrophenolat in 0,2-n NaOH gelöst erhielt BLATTER^{7,8} seinerzeit zuerst eine α -Form (Schichtabstand 13,7 Å, stark deformierte Zinkhydroxidschichten), die sich nach

¹ Mitteilung Nr. 130 der Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre. Eingegangen am 10. November 1961.

² W. FEITKNECHT und H. BÜRKI, *Chimia* 3 (1949) 146.

³ W. FEITKNECHT und H. BÜRKI, *Experientia* 5 (1949) 154.

⁴ H. BÜRKI, Diss. Universität Bern 1950.

⁵ W. SCHLENK jun., *Fortschr. Chem. Forsch.* 2 (1951) 92.

⁶ W. FEITKNECHT, *Fortschr. Chem. Forsch.* 2 (1953) 670.

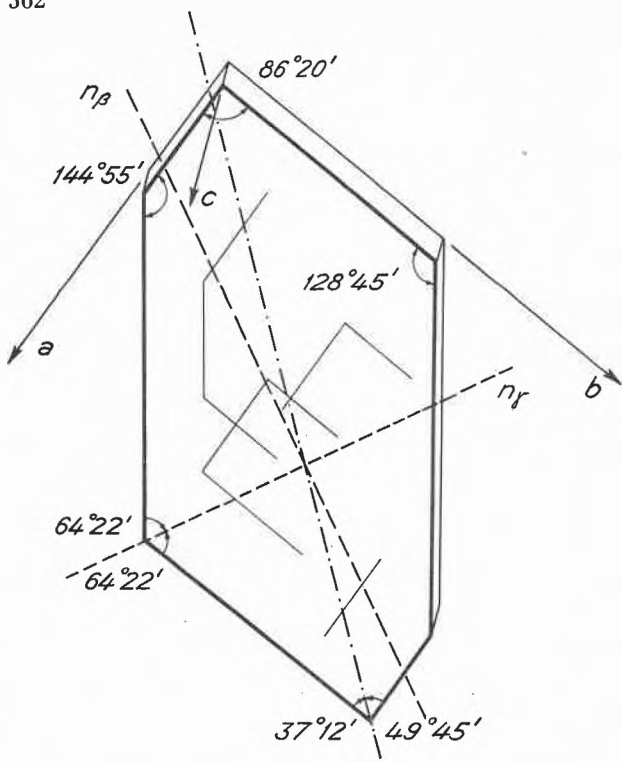
⁷ F. BLATTER, Diss. Universität Bern 1954.

⁸ W. FEITKNECHT und F. BLATTER, *Chimia* 8 (1954) 261.

⁹ W. HOPPE, W. FEITKNECHT und F. BLATTER, *Chimia* 8 (1954) 261.

¹⁰ W. HOPPE, *Z. Naturforsch.* 11b (1956) 65.

¹¹ W. FEITKNECHT und H. BÜRKI, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 564, 576, 584, 589.



--- Richtung der maximalen Lichtabsorption (4600 Å) (Dichroismus)

Abb. 1. Morphologie, Optik und Dichroismus der Kristalle

einigen Tagen Alterung in die β -Form (gleicher Schichtabstand, fast undeformierte Schichten) umwandelte. Aus eingeschmolzenen Ansätzen von BLATTER, die mehr als fünf Jahre lang bei Zimmertemperatur aufbewahrt worden waren, konnten durch Schlämmen geeignete Einkristalle erhalten werden.

Die mikrochemische Verbrennungsanalyse ergab für die reinen Kristalle pro 1 Zn-Atom die Formeleinheit $Zn(DnPh)_{0,32}(OH,H_2O)_{2,347}$ (Molekulargewicht = 164,3). Die goldgelben Kristalle sind pseudo-hexagonale dünne Plättchen (Abb. 1), zweiachsig, von optisch negativem Charakter, mit $2V_x = 80^\circ$, mit großer Dispersion $2V_{grün} > 2V_{rot}$ und n_β, n_γ ungefähr in der Plättchenebene und n_α ungefähr senkrecht dazu. Sie weisen eindeutig Dichroismus^{9,10} auf. Für $\lambda = 4600 \text{ \AA}$ (Prismenmonochromator eines Beckmann-DU-Spektrometers) erhält man bei Verwendung nur des Polarisators eines Polarisationsmikroskopes für dünne Kristallplättchen als Winkel zwischen der Richtung maximaler Absorption gegenüber den a - und b -Achsen die Werte $49^\circ 45'$ bzw. $37^\circ 12'$. Die Morphologie läßt auf eine Schichtstruktur schließen⁶⁻⁸. Dies ist auch in Einklang mit der sehr guten Spaltbarkeit $\parallel(001)$. Mit Hilfe der Apparatur von ITAKA¹² konnte kein piezoelektrischer Effekt festgestellt werden, d. h. es handelt sich sehr wahrscheinlich um eine zentrosymmetrische Struktur.

Die Gitterkonstanten ergaben sich aus Präzessions- und Weissenberg-Aufnahmen zu:

¹² Acta Cryst. 6 (1953) 663.

$$\begin{aligned} a &= 11,34 \text{ \AA} & \alpha &= 84^\circ 11' \\ b &= 8,40 \text{ \AA} & \beta &= 86^\circ 30' & V &= 1284,16 \text{ \AA}^3 \\ c &= 13,59 \text{ \AA} & \gamma &= 86^\circ 20' \end{aligned}$$

Die triklin primitive Zelle besteht aus 11 Pseudozellen des $C6$ -Typs. Eine ungefähr hexagonale Pseudozelle (Abb. 2) hat die Abmessungen:

$$\begin{aligned} a' &= 3,14 \text{ \AA} & \alpha' &= 85^\circ 31' \\ b' &= 3,16 \text{ \AA} & \beta' &= 87^\circ 58' \\ c' &= 13,59 \text{ \AA} & \gamma' &= 119^\circ 24' \end{aligned}$$

Im Hinblick auf den negativen piezoelektrischen Effekt wird als Raumgruppe $C_i^1 - P\bar{1}$ angenommen.

Mit der experimentell bestimmten Dichte $d(25^\circ) = 2,7 \text{ g cm}^{-3}$ (Pyknometer mit Decalin) ergeben sich $Z = 13$ Formeleinheiten $Zn(DnPh)_{0,32}(OH,H_2O)_{2,347}$ pro Zelle. Der Zellinhalt kann auch als $[Zn_9(OH)_{22}]Zn_4(OH,H_2O)_8(DnPh)_4$ (vgl. unten) geschrieben werden; $d_x(\text{ber.})$ wird gleich $2,744 \text{ g cm}^{-3}$.

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten wurden ausschließlich nicht-integrierte Rimsky-Retigraphaufnahmen je mit verschiedenen Belichtungszeiten (statt Multipelfilmaufnahmen) hergestellt, und zwar $\parallel a : 0kl, 1kl, 2kl, \parallel b : h0l, h\bar{1}l, h2l, \dots, h9l$ und $\parallel c : hk0$. Auf diesen Aufnahmen sind total etwa 2900 Reflexe vorhanden; die Intensitäten der stärksten davon wurden entweder visuell mittels eines Vergleichstreifens oder mit Hilfe eines Photometers der Firma Nonius (Delft) bestimmt.

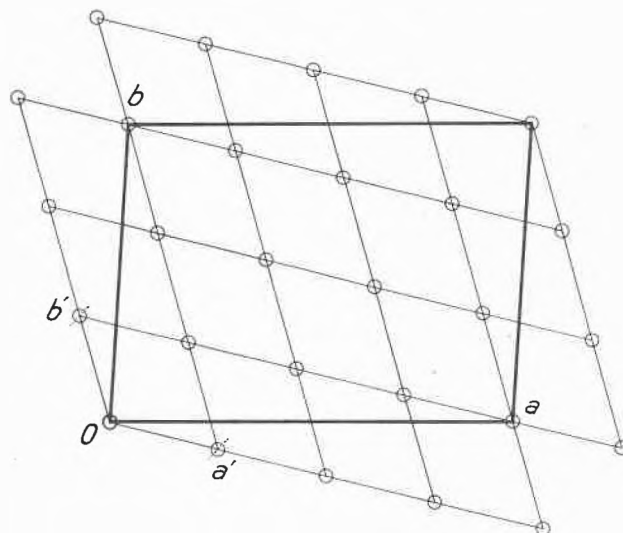


Abb. 2. Beziehung zwischen der wahren triklinen und der Pseudozelle des $C6$ -Typs

Auf dem Apparat von VON ELLER wurden die drei Patterson-Projektionen ausgeführt. Sie zeigen, daß die Struktur einschichtig ist und daß nicht alle 13 Zn-Atome in einer Ebene liegen, sondern daß nur 9 Zn-Atome von 22 (OH)-Gruppen umgeben und, eine unvollständige Schicht bildend, einer Ebene angehören, während 4 weitere Zn-Atome ober- und unterhalb der Schichtebene direkt über deren Lücken liegen. Dies wird aus Diffe-

renz-Patterson-Synthesen (ohne Zn- und OH-Beiträge der Schichtatome) noch deutlicher. Die Lage der übrigen Atome ließ sich nicht bestimmen.

Für die drei Äquatoren wurden nun unter der Annahme obiger Lage für die 9+4 Zn- und die 22 OH-Teilchen die $\pm |F|$ -Werte berechnet. Durch Vergleich mit den $|F_{\text{beob.}}|$ konnten etwa 75% aller Vorzeichen ermittelt werden. Später wurden diese Berechnungen, welche auf der Bull-Gamma-AET-Rechenmaschine der Universität Bern ausgeführt wurden, auch auf die (hkl)-Reflexe ausgedehnt. Den meisten Reflexen konnten die Vorzeichen zugeordnet werden.

Mit Hilfe dieser $\pm |F|$ -Werte wurden verschiedene zweidimensionale und eine provisorische dreidimensionale Fourier-Synthese, nur die Schichtatome betreffend, berechnet, welche eine Bestätigung und Verfeinerung der bis jetzt bestimmten Atompositionen (13 Zn + 22 OH) ergaben. Hierauf wurden (nach einem neuen direkten Programm) eine vollständige dreidimensionale Fourier-Synthese ausgeführt (etwa 1800 Reflexe).

Die sich aus dieser Fourier-Synthese ergebenden Atomkoordinaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Struktur kann vom idealisierten Zn(OH)₂-C6-Typ abgeleitet werden, wobei zwei der 11 Zn-Lagen des oktaedrischen Schichtpaketes leer sind: Die Schicht enthält also 9 «besetzte» und 2 leere Oktaeder. Die Struktur besteht aus solchen [Zn₈(OH)₂₂]⁻⁴-Schichten { OH ober- und unterhalb der Zn-Ebene; Zn (1)-(5), OH (1)-(11) }, zwischen denen sich weitere Zn (6, 7), weitere OH (12), sechs H₂O und die organischen Moleküle I und II befinden. Die Zn (1-5) in der Schicht sind oktaedrisch von 6 (OH), das Zn (6) außerhalb der Schicht ist tetraedrisch von 3 (OH) aus der Schicht und von einem phenolischen -O- (1) des Moleküls I, das Zn (7) außerhalb der Schicht tetraedrisch von 3 (OH) aus der Schicht und von dem OH (12) zwischen den Schichten umgeben (vgl. Abb. 3). Die Verhältnisse sind also prinzipiell gleich wie beim Zinkhydroxychlorid II¹³. Die Lage der 3 × 2 H₂O-Moleküle konnte aus dieser ersten dreidimensionalen Fourier-Synthese noch nicht eindeutig ermittelt werden, aber aus Abb. 3 ist deutlich ersichtlich, daß zwischen den Schichten viele Lücken oder Kanäle vorhanden sind, in denen die Wassermoleküle, welche vermutlich die organischen Moleküle über ihre NO₂-Gruppen miteinander binden, Platz finden könnten. Die beiden organischen Moleküle haben verschiedenen Charakter. Das eine (I) ist über die Phenolgruppe an das Zn (6) gebunden und kann als 2,4-Dinitrophenolat-Ion bezeichnet werden; das andere (II) als ein neutrales eingelagertes 2,4-Dinitrophenol-Molekül. Bei (I) ist O (2) an OH (1) der Schicht gebunden; O (7) an OH (10') der oberen Schicht. Bei (II) sind wahrscheinlich schwache Bindungen O (1) der Nitrogruppe (a) mit OH (7) der Schicht, O (3) der Nitrogruppe (a) mit OH (9) der Schicht und eine solche zwischen O (6) der Nitrogruppe (b) mit OH (3') der oberen

Tabelle 1: Atomkoordinaten, aus der ersten dreidimensionalen Synthese bestimmt

		x	y	z
Zn ⁺²	(1)	0	0	0
	(2)	0,456 ₃	0,180 ₇	0,001 ₈
	(3)	0,638 ₂	0,455 ₂	0,003 ₆
	(4)	0,725 ₈	0,091 ₉	-0,002 ₇
	(5)	0,908 ₉	0,359 ₃	0,000 ₄
	(6)	0,172 ₄	0,252 ₂	0,133 ₈
	(7)	0,806 ₈	0,712 ₆	0,120 ₉
OH ⁻	(1)	0,017 ₄	0,197 ₀	0,090 ₀
	(2)	0,114 ₅	0,839 ₆	0,076 ₉
	(3)	0,201 ₃	0,475 ₉	0,086 ₉
	(4)	0,301 ₆	0,101 ₅	0,082 ₉
	(5)	0,386 ₁	0,739 ₃	0,079 ₈
	(6)	0,478 ₄	0,382 ₆	0,076 ₉
	(7)	0,571 ₆	0,014 ₁	0,077 ₃
	(8)	0,652 ₁	0,646 ₃	0,082 ₉
	(9)	0,751 ₆	0,289 ₆	0,071 ₈
	(10)	0,842 ₁	0,933 ₃	0,082 ₄
	(11)	0,940 ₀	0,561 ₅	0,083 ₁
	(12)	0,757 ₈	0,680 ₄	0,277 ₁
Molekül I				
		x	y	z
(1)	Phenol.-O ⁻	0,200 ₀	0,174 ₁	0,277 ₈
(2)	O	0,030 ₃	0,387 ₀	0,262 ₂
(3)	-N (a)	0,000 ₀	0,366 ₇	0,349 ₈
(4)	O	-0,081 ₆	0,462 ₆	0,391 ₈
(5)	O	-0,031 ₆	0,168 ₁	0,704 ₀
(6)	-N (b)	0,040 ₈	0,090 ₀	0,671 ₃
(7)	O	0,090 ₅	-0,025 ₆	0,720 ₀
(8)	C ₁	0,150 ₃	0,144 ₄	0,365 ₈
(9)	C ₂	0,067 ₄	0,257 ₄	0,408 ₇
(10)	C ₃	0,216 ₁	0,031 ₅	0,439 ₃
(11)	C ₄	0,030 ₀	0,234 ₄	0,506 ₄
(12)	C ₅	0,169 ₇	0,011 ₅	0,533 ₈
(13)	C ₆	0,086 ₃	0,105 ₂	0,568 ₂
Molekül II				
		x	y	z
(1)	O	0,548 ₇	0,203 ₀	0,270 ₄
(2)	-N (a)	0,624 ₅	0,247 ₄	0,313 ₈
(3)	O	0,702 ₆	0,307 ₄	0,292 ₉
(4)	O	0,785 ₅	0,466 ₇	0,616 ₇
(5)	-N (b)	0,678 ₇	0,434 ₄	0,640 ₇
(6)	O	0,651 ₃	0,492 ₂	0,717 ₃
(7)	Phenol.-OH	0,443 ₄	0,348 ₉	0,702 ₇
(8)	C ₁	0,573 ₉	0,274 ₁	0,418 ₀
(9)	C ₂	0,466 ₃	0,216 ₇	0,458 ₀
(10)	C ₃	0,650 ₃	0,345 ₉	0,482 ₀
(11)	C ₄	0,425 ₅	0,239 ₃	0,555 ₈
(12)	C ₅	0,607 ₉	0,357 ₈	0,586 ₀
(13)	C ₆	0,489 ₅	0,314 ₁	0,628 ₄

Schicht vorhanden. [Bei I: O⁻ am C₁, (NO₂) (a) am C₂, (NO₂) (b) am C₆; bei II: OH am C₆, (NO₂) (a) am

¹³ W. NOWACKI und J. N. SILVERMAN, Z. Kristallogr. 115 (1961) 21-51.

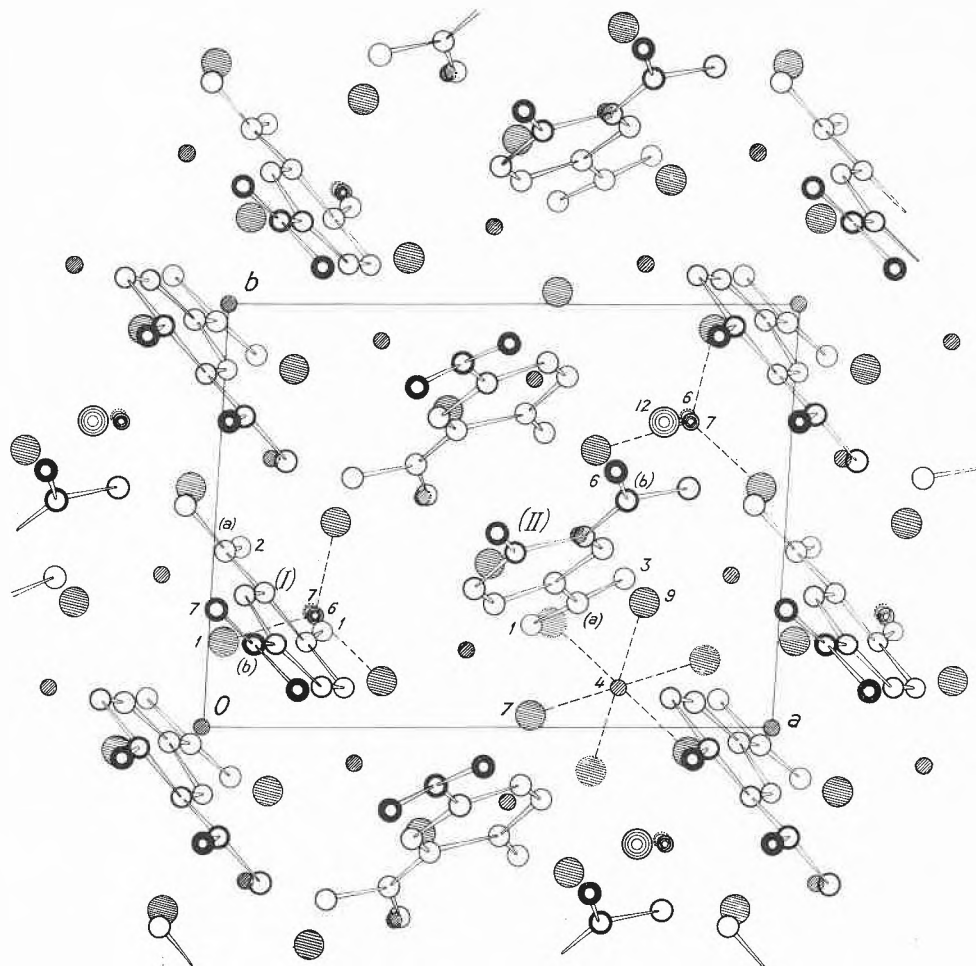
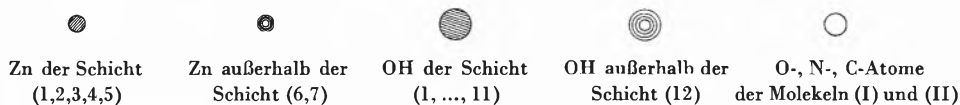


Abb. 3. Projektion der Struktur normal zur Schichtebene. Von den direkt oberhalb und unterhalb der Zn-Ebene gelegenen OH wurden nur die oberen vollständig eingezeichnet. Einzig für Zn(4) wurde die ganze oktaedrische Koordination dargestellt



C_1 , (NO_2) (b) am C_5]. Eine extrem heteropolare Schreibweise der Verbindung wäre $[Zn_9^{+2}(OH^-)_{22}]^{-4}Zn_4^{+2}(OH^-)_2(DnPh^-)_2(DnPh)_2(H_2O)_6$.

Die Zn-Atome der Schicht sind oktaedrisch je von 6 OH koordiniert (also $C6$ -Typ): Der Wert der mittleren Abstände Zn-O in der Schicht beträgt etwa 2,15 Å, in guter Übereinstimmung mit anderen Strukturen von Hydroxidsalzen¹³. Die Zn-Atome außerhalb der Schicht sind tetraedrisch je von 3 OH der Schicht und von -O (Phenol) bzw. OH der Zwischenschicht umgeben: Der Wert der mittleren Abstände Zn-O zwischen den Schichten beträgt etwa 2,04 Å (vgl.¹³). Es sind aber noch etwelche Abweichungen der individuellen Abstände von diesen Mittelwerten vorhanden.

Wir danken Herrn Professor W. FEITKNECHT, in dessen Institut die präparativ-chemischen Arbeiten ausgeführt wurden,

für die Anregung zur Untersuchung obiger Substanz, sein reges Interesse und die Diskussionen, Herrn Dr. Y. IITAKA für wertvolle Ratschläge, Herrn Dr. H. R. OSWALD für Mithilfe bei chemischen Arbeiten, Herrn Professor W. HOPPE für Mithilfe bei den Dichroismus-Messungen, Herrn Dr. Y. TAKEUCHI (Tokio) für die piezoelektrischen Messungen und der Firma Sandoz AG in Basel für die mikrochemische Verbrennungsanalyse. Die Arbeit wurde in dankenswerter Weise von der «Fritz-Hoffmann-La Roche-Stiftung zur Förderung wissenschaftlicher Arbeitsgemeinschaften in der Schweiz» unterstützt. Sämtliche Berechnungen wurden auf der Bull-Gamma-AET-Rechenmaschine der Universität Bern (Professor W. NEF und Dr. R. HÜSSER) ausgeführt.

S. LOCCHI*, H. BÜRKI und W. NOWACKI
Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre
des Mineralogisches Institutes
und Institut für anorganische, analytische und
physikalische Chemie der Universität Bern

* Jetzige Adresse: Istituto di Chimica Generale, Università, Pavia (Italien).

Zur Bildung der Carotinoide in Blättern, Blüten und Früchten*

Bei der Zerlegung des Pigmentgemisches grüner, assimilierender Pflanzenteile auf chromatographischem Wege treten neben den Chlorophyllen, die für die äußerliche Farbe maßgebend sind, noch eine Reihe gelber Farbstoffe, die Carotinoide, hervor. Obschon diese Farbstoffgruppe in der Pflanzenwelt in einer großen Zahl von Vertretern vorkommt, von denen heute gegen 80 zum größten Teil als definierte Verbindungen bekannt sind, fällt auf, daß grüne Pflanzenteile stets dieselben wenigen Vertreter enthalten. Völlig andersartig als in den grünen Organen sind die Carotinoide in Blüten und Früchten.

Als analytisches Mittel auf dem Gebiet der Pflanzenfarbstoffe beherrscht seit langem die Chromatographie das Feld. Eine wesentliche Verbesserung brachte die in den letzten Jahren entwickelte Dünnschichtmethode. Eine Reihe von Vorteilen, wie große Trennschärfe, kurze Laufzeit, kleiner Aufwand an Material und einfache Rückgewinnung der eingesetzten Substanz, ließen sie zur Untersuchung der empfindlichen Pflanzenpigmente als besonders geeignet erscheinen.

Bei unsern Versuchen ging es darum, in einem Chromatogramm sichtbar festzuhalten, daß die Carotinoide

in grünen Pflanzenorganen anders zusammengesetzt sind als in den Blüten und Früchten.

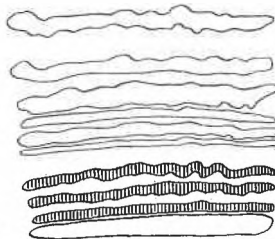
Als Material dienten Laub- und Blütenblätter von *Rudbeckia Neumannii* und einer Art von *Tagetes*, ferner Nadeln und Früchte von *Taxus baccata* und schließlich Laubblätter von *Acer platanoides*.

In den grünen Blättern kommen fünf Hauptpigmente vor, die mit Absorptionsspektren und Mischchromatogrammen und bei den Epoxyden durch Umlagerung mit HCl in Chloroform als α -Carotin, β -Carotin, Xanthophyll, Violaxanthin und Neoxanthin identifiziert wurden. Ihre Bildung erfolgt hier durchwegs in den Chloroplasten (Abb. 1).

Laufmittelfront



Startlinie



Grüne Blätter

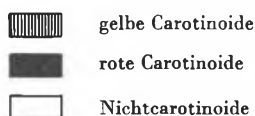


Abb. 1. *Acer platanoides*

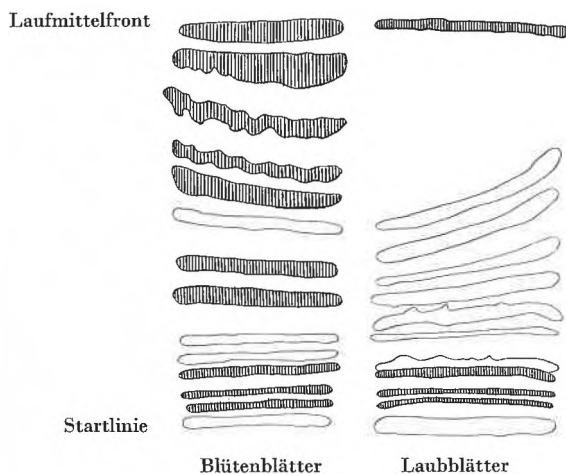


Abb. 2. *Rudbeckia Neumannii*

Im Unterschied dazu werden die Carotinoide der Blütenblätter in den Chromoplasten gebildet. Beide Arten von Plasten besitzen eine erste sichtbare gemeinsame Vorstufe in den einheitlichen Proplastiden. Je nach Art des Organs, dem sie angehören, differenzieren sie sich zu Chloroplasten wie im Fall der grünen Blätter oder zu Chromoplasten wie im Fall der Blütenblätter. Hauptmerkmal dieser Differenzierung ist die Ausbildung verschiedener synthetischer Fähigkeiten. Dies ist besonders gut erkennbar an den Farbstoffen selbst.

Bei den Laub- und Blütenblättern von *Rudbeckia* (Abb. 2) und *Tagetes* (Abb. 3) haben wir es mit verschiedenen Organen und demzufolge mit von vorneherein verschieden befähigten Plasten zu tun. Ein anderer Fall liegt bei *Taxus* vor.

* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 13. November 1961.

Die in den grünen Früchten anfänglich vorhandenen Chloroplasten produzieren dieselben fünf Hauptcarotinoide wie die in den grünen Blättern. Sobald aber der

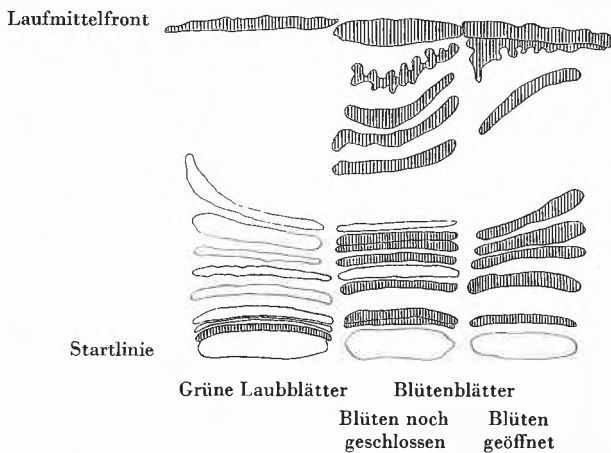


Abb. 3. *Tagetes*

Reifeprozess einsetzt, verschwinden diese charakteristischen Pigmente. Dafür entstehen eine Reihe ganz neuer. Dieser Vorgang ist eine Folge der direkten Um-

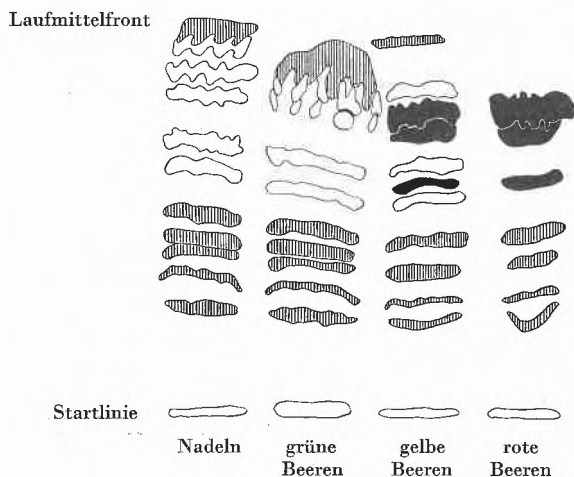


Abb. 4. *Taxus baccata*

wandlung der Chloroplasten der grünen Früchte in die Chromoplasten der gelben und roten Früchte. Mit dieser Umwandlung ist wiederum die Änderung des Synthesevermögens eng verknüpft (Abb. 4).

Wir sind im Begriffe, zu prüfen, ob der herbstlichen Verfärbung der Blätter möglicherweise derselbe Vorgang zugrunde liegt.

Bei *Acer* haben wir die vorherrschenden Carotinoide auch mengenmäßig bestimmt und folgende relative Mengen gefunden:

α -Carotin	8%
β -Carotin	16%
Xanthophyll	46%
(inkl. etwa 3% Epoxyd)	
Violaxanthin	11%
Neoxanthin	15%

Andere Carotinoide kommen nur in sehr kleinen Mengen vor und wurden vernachlässigt. Zu den Versuchen wurden vier Bäume derselben Art herangezogen. Die Summe der Hauptcarotinoide betrug bei den einzelnen Bäumen 900, 700, 470 und 340 mg pro kg frischer entstielter Blätter. Im Gegensatz dazu waren die relativen Mengen mit guter Übereinstimmung überall dieselben. Alle Werte waren auf etwa 3% reproduzierbar.

Experimentelles

Das Frischmaterial wurde durch Einlegen in ein Gemisch von Aceton und Alkohol extrahiert und dann die Farbstoffe unter Zugabe von Ammoniumsulfatlösung in Äther übergeführt. Das Auftragen der konzentrierten Ätherlösung auf die Platte geschah in Form eines Striches über die ganze Plattenbreite mit Hilfe einer fein ausgezogenen und am Ende umgebogenen Pipette.

Schicht: Kieselgel G (Merck).

Laufmittel: Petroläther (50 bis 70°), Benzol, abs. Äthanol 100:20:7.

Die Umlagerung der epoxydischen Farbstoffe wurde mit 0,01-n HCl in Chloroform vorgenommen.

Für die quantitativen Bestimmungen wurden die linienförmigen Zonen mit einem Spatel abgeschabt, sofort mit Aceton eluiert und durch Zentrifugieren vom Adsorbens getrennt. Die Lösung wurde unter Vakuum und Stickstoff eingedampft und die Carotinfraction in Benzol und die übrigen in abs. Äthanol aufgenommen. Zur Bestimmung der Extinktionen diente ein Beckman-DU-Spektrophotometer. Die spezifischen Extinktionswerte stammen aus der Literatur^{1,2}.

Herrn Professor WELTEN vom Botanischen Institut danken wir für seine Hilfe bei der Klassifizierung der Versuchsbäume. Der Firma F. Hoffmann-La Roche AG in Basel danken wir für ihre jederzeitige Unterstützung.

¹ T. W. GOODWIN in K. PAECH und M. V. Tracey, *Moderne Methoden der Pflanzenanalyse*, Band III, S. 273 (1955).

² W. SCHUCHARDT, *Chem. Abstr.* 49 (1955) 11 195 a.

E. C. GROB, W. EICHENBERGER und R. P. PFLUGSHAUPT
Institut für organische Chemie
und Theodor-Kocher-Institut der Universität Bern

Chronique Chronik Cronaca

Ehrungen

Die Medizinische Fakultät der Universität Bern verlieh an Prof. Dr. FRANZ LEUTHARDT, Zürich, den Titel eines Ehrendoktors in Würdigung seiner Arbeiten über die Fruktose und die Fermente des Zuckerabbaues, die Wertvolles zur Erkennung und Behandlung von Stoffwechselkrankheiten beigetragen haben.

Prof. Dr. PAUL KARRER, Zürich, wurde von der Academia Nazionale dei XL in Rom zum Mitglied ernannt.

Prof. Dr. T. REICHSTEIN, Basel, wurde die Ehrenmitgliedschaft des Weizmann-Instituts of Science in Rehovoth verliehen.

Marcel-Benoist-Preis. Die Verwaltungskommission der Marcel-Benoist-Stiftung für die Förderung wissenschaftlicher Forschung hat den Preis für das Jahr 1960 an Prof. Dr. med. PIERRE W. DUCHOSAL, Ordinarius an der Universität Genf, verliehen, für seine bedeutenden klinischen und experimentellen Arbeiten auf dem Gebiete der Herz- und Kreislaufkrankheiten.

Universität Basel. Für das Wintersemester 1961/62 wurde Dr. WALTER JENNY, Privatdozent an der Universität Bern, eingeladen, Vorlesungen über Farbstoffe und Substrate abzuhalten. – Es haben sich habilitiert: Dr. HERBERT LÜTHY für medizinische Strahlenphysik und Dr. PETER DIEHL für Experimentalphysik.

Universität Genf. Mlle KITTY PONSE, außerordentlicher Professor für Endokrinologie, wurde zum ordentlichen Professor befördert. – ERIC STEIN wurde für das Jahr 1961/62 zum Gastprofessor ernannt zur Abhaltung von Vorlesungen über spezielle biologische und organische Chemie. – NIELS JERNE wurde für 1961/62 mit der Abhaltung von Vorlesungen über spezielle Probleme der Biophysik betraut.

Universität Lausanne. PIERRE-DENIS METHÉE, außerordentlicher Professor für allgemeine Mathematik an der Universität Lausanne, wurde zum ordentlichen Professor ernannt.

Lonza AG. Anlässlich der Generalversammlung der Lonza AG, Basel, wurden Dr. PETER GREGOR STAEHELIN (Basel) und Dr. NELLO CELIO (Lugano) neu in den Verwaltungsrat der Firma gewählt.

Informations Informations Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 21. Dezember: Prof. Dr. F. KRAMER (Technische Hochschule Darmstadt), Überlegungen und Experimente zur chemischen Synthese von Polynucleotiden. – 11. Januar: Prof. Dr. J. SICHER (Tschechische Akademie, Prag), Über den Verlauf von intramolekularen Substitutionsreaktionen in alicyclischen Verbindungen.

Berner Chemische Gesellschaft. 15. Dezember: Dr. H. BUCHER (Cellulosefabrik Attisholz), Die Holzfasern und ihre strukturellen Veränderungen bei der Herstellung von Cellulose.

Chemische Gesellschaft Zürich. 20. Dezember: Prof. Dr. B. SUSZ (Universität Genf), La liaison donneur-accepteur des acides de LEWIS. – 10. Januar: Prof. Dr. W. KUHN (Universität Basel), Muskelähnliche Energieerzeugung und mechanische Beeinflussung chemischer Gleichgewichte in makromolekularen Systemen.

Photographisches Kolloquium der ETH. 11. Januar: PD Dr. W. LOTMAR (Eidgenössisches Amt für Maß und Gewicht, Bern), Faseroptik (17.15 Uhr im Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25).

Abwasserbiologischer Einführungskurs. An der Bayerischen Biologischen Versuchsanstalt in München wird vom 5. bis 9. März 1962 unter der Leitung von Prof. Dr. H. LIEBMANN ein abwasserbiologischer Einführungskurs durchgeführt. Die Kursgebühren betragen einschließlich der Fahrtkosten für zwei Exkursionen DM 70.–. Interessenten wenden sich an Prof. Dr. H. LIEBMANN, Bayerische Biologische Versuchsanstalt, München 22, Veterinärstraße 13.

6. Internationaler Glaskongress. Vom 8. bis 14. Juli 1962 findet in Washington der 6. Internationale Glaskongress der Amerikanischen Keramischen Gesellschaft statt. Einzelheiten über das Programm sind zu erfahren bei der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft E. V., Bockenheimer Landstraße 126, Frankfurt am Main.

Internationale Frühlings- und Herbstmesse in Utrecht. Die Frühlingsmesse in Utrecht findet vom 12. bis 20. März 1962 statt. Sie ist diesmal speziell auf Bau- und Transportmaterialien für den Wohnungs-, Straßen-, Wasser- und Bergbau ausgerich-

tet und soll die größte je in Utrecht abgehaltene Messe werden. – Die Herbstmesse findet vom 10. bis 18. September 1962 statt. Die Textilmesse wird ab 1962 ihre Veranstaltungen von der Frühjahrs- auf die Herbstmesse verlegen und neue verwandte Gruppen heranziehen.

Internationale Lebensmittelmesse «ROKA». Diese findet vom 3. bis 7. September 1962 in den Utrechter Messehallen statt. Neben Nahrungs- und Genußmitteln werden auch Ladenmaschinen, Kühlanlagen, Verkaufsautomaten sowie Verpackungsmaschinen und -materialien ausgestellt.

Machevo. Diese Spezialmesse für Maschinen und Apparate, Betriebs- und Laboratoriumsinstrumente für die industrielle Erzeugung, Konditionierung, Verarbeitung und Verpackung in der Nahrungsmittel- und Genußmittelindustrie, der Molkereiwarenindustrie und der chemischen und pharmazeutischen Industrie steht vom 21. bis 28. November 1962 auf dem Programm der Utrechter Messehallen.

Deutscher Arbeitskreis Vakuum (DAV). Es ist ein Deutscher Arbeitskreis Vakuum gegründet worden, dessen Trägerschaft gemeinsam von der Dechema (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen), dem Verband der Physikalischen Gesellschaften (VDPG) und der Verfahrenstechnischen Gesellschaft (VTG) im Verein Deutscher Ingenieure übernommen wurde. Diese Verbände haben sich verpflichtet, ohne von den Interessenten einen Beitrag zu erheben, diese durch Lehrgänge, Vorträge, Vortragstagungen und Publikationen weitgehend über alles Neue und Wissenswerte auf dem Gebiete der Vakuumtechnik zu unterrichten. Anmeldungen zur Aufnahme in die Interessentenkartei nimmt die Geschäftsstelle Deutscher Arbeitskreis Vakuum, Rheingau-Allee 25, Frankfurt am Main, entgegen.

DuPont Chemie GmbH ist die Bezeichnung einer neugegründeten Tochtergesellschaft der DuPont de Nemours International mit Hauptsitz in Düsseldorf. Sie wird den Verkauf und die technische Beratung für die von der DuPont entwickelten Chemiefasern in Deutschland übernehmen.

Desarrollo Quimico Industrial S.A. Wie die Energia e Industrias Aragonesas S.A., Madrid, und die E. I. DuPont de

Nemours & Company, Wilmington (Delaware, USA), mitteilen, werden sie gemeinsam unter der Bezeichnung «Desarrollo Quimico Industrial S.A.» eine spanische Gesellschaft für die Herstellung und den Verkauf von Dithiocarbamat-Fungiziden zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten gründen. Die Gesellschaft wird in Sabinanigo neben einer bereits bestehenden Anlage der Energia e Industria Aragonesas ein Werk errichten, das 1962 in Betrieb genommen werden soll.

Werkstoffe in der chemischen Technik ist der Titel von Band 39 der Dechema-Monographien, der im Verlag Chemie, Weinheim, erschienen ist. Er enthält den zum Teil wesentlich erweiterten Wortlaut von sechzehn Vorträgen, die zur Dechema-Jahrestagung 1960 gehalten wurden.

Ein Katalog über Instrumente und Apparate für das chemische Laboratorium ist soeben von der Firma LKB Instruments, Inc., herausgegeben worden. In der acht Seiten umfassenden Broschüre werden neue Methoden und Instrumente für Chromatographie, Elektrophorese, Konduktometrie und Ultrafiltration beschrieben. Sie kann als Katalog 1030 E angefordert werden bei der Firma LKB Instruments, Inc., 4840 Rugby Avenue, Washington 14 (D. C., USA).

Journal of Catalysis. Der Verlag Academic Press, New York und London, bereitet für 1962 die Herausgabe einer neuen Zeitschrift, betitelt *Journal of Catalysis* vor. Als Hauptredaktoren konnten die Professoren J. H. DE BOER (Delft) und P. W. SELWOOD (Northwestern University) gewonnen werden. Neben dem Gebiet der Katalyse sollen auch Beiträge zu Oberflächenproblemen aufgenommen werden.

Enzymologia biologica et chimica. Das erste Heft dieser neuen, im Verlag S. Karger, Basel und New York, herausgegebenen Zeitschrift ist erschienen. Ein Band zu vier Heften kostet Fr. 56.—.

Entwurf

für eine Eidgenössische Strahlenschutzverordnung

Das Eidgenössische Departement des Innern hat den Kantonen und den am Strahlenschutz interessierten Kreisen den Entwurf der «Verordnung über den Schutz vor ionisierenden Strahlen» zur Stellungnahme zugestellt. Der Entwurf wurde von einem unter der Leitung der Sektion für Strahlenschutz des Eidgenössischen Gesundheitsamtes stehenden Technischen Ausschuss ausgearbeitet, dem neben Vertretern der verschiedenen interessierten Bundesstellen, der SUVA, der Medizin und der Forschung auch drei von der Vereinigung für Atomenergie bezeichnete Vertreter der Industrie angehörten.

Es handelt sich um ein umfangreiches Dokument von 54 Seiten und 109 Artikeln.

Der Entwurf bezieht sich – im Gegensatz zur «Ersten Strahlenschutzverordnung» der Bundesrepublik Deutschland, die nur radioaktive Stoffe betrifft – auf alle Arten von ionisierenden Strahlen, also auf radioaktive Strahlenquellen einerseits und auf «Anlagen zur Erzeugung ionisierender Strahlen» (Röntgenapparate usw.) andererseits, auf medizinische und auf nichtmedizinische Anwendungen. Er befolgt die Empfehlungen der ICRP (International Commission on Radiological Protection) und die für die Schweiz verbindlichen Normen der O.E.C.E. (Organisation Européenne de Coopération Economique) sowie des Abkommens der internationalen Arbeitskonferenz über den Schutz der Arbeitnehmer vor ionisierenden Strahlen. Außerdem hält er sich weitgehend an die Empfehlungen der Internationalen Atomenergieagentur betreffend «Sicherheitsmaßnahmen beim Umgang mit Radioisotopen» und an die Euratom-Richtlinien.

Der Verordnungsentwurf ist in drei Hauptteile gegliedert: den vorwiegend juristischen Teil A mit dem Geltungsbereich, den Begriffsbestimmungen und den Verwaltungsmaßnahmen, den vorwiegend praktischen Mittelteil B mit den eigentlichen Strahlenschutzvorschriften und den juristischen Schlußteil C

mit dem Titel «Verwaltungsrechtspflege, Übergangs- und Schlußbestimmungen». Dem Ganzen sind sechs Anhänge mit Zahlentabellen angefügt.

A. Allgemeiner Teil

In einer umfangreichen Liste von Definitionen werden zuerst die in der Verordnung häufig verwendeten Fachausdrücke (46 Begriffe) aus dem Gebiete des Strahlenschutzes definiert.

Der juristische Kern der Verordnung ist die Einführung der im Atomgesetz (Art. 11) vorgesehenen Bewilligungspflicht für jede Art des Umganges mit ionisierenden Strahlen oberhalb gewisser Grenzen.

Die für uns unverbindlichen Euratom-Richtlinien legen für den Umgang mit radioaktiven Stoffen eine Grenze der Bewilligungs- und Meldepflicht fest, wobei es den Mitgliedstaaten überlassen bleibt, die Bewilligungspflicht bei derselben Grenze anzusetzen wie die Meldepflicht oder bei einer höheren. In der ersten Strahlenschutzverordnung der deutschen Bundesrepublik sind die beiden Grenzen gleich angesetzt, was aber zu Komplikationen sowohl für die Behörden als auch für die Verwender von radioaktiven Stoffen geführt hat.

Der Entwurf unserer Strahlenschutzverordnung setzt die Grenze der Meldepflicht bei den Euratom-Werten fest, während für die Bewilligungspflicht die Grenze bei zehnmal höheren Aktivitäten festgelegt wird. Die Grenzen sind für die verschiedenen Radionuclide je nach ihrer Toxizität verschieden angesetzt. Es wurden vier Toxizitätsklassen festgelegt. Für Nuclide der Klasse 1 (sehr große Radiotoxizität), zu der beispielsweise Sr 90, Ra 226 und Pu 239 gehören, liegt die Grenze der Bewilligungspflicht bei 1 Mikrocurie, diejenige der Meldepflicht bei 0,1 Mikrocurie.

Für Anlagen zur Erzeugung von ionisierenden Strahlen ist in bezug auf die Bewilligungs- und Meldepflicht keine allgemeine Grenze festgelegt. Sie unterstehen also grundsätzlich der Bewilligungs- und Meldepflicht, können aber auf Grund einer Typenprüfung von beiden Pflichten befreit werden.

Dasselbe gilt für Apparate und Gegenstände, die radioaktive Stoffe enthalten, deren Aktivität über den Grenzen der Bewilligungs- oder Meldepflicht liegt.

Die Bewilligungs- wie auch die Meldepflicht bezieht sich nicht auf den Arbeitnehmer. Im übrigen richtet sich aber die Strahlenschutzverordnung wie das Atomgesetz – im Gegensatz zum Fabrikgesetz und zum Kranken- und Unfallversicherungsgesetz – an Arbeitgeber und an Arbeitnehmer.

Die Heimarbeit mit radioaktiven Leuchtfarben wird in der Verordnung nirgends ausdrücklich erwähnt. Die Bedingungen, die für den Umgang mit offenen radioaktiven Strahlenquellen gestellt werden, sind jedoch so streng, daß sie in der Heimarbeit kaum verwirklicht werden können. Diese vom Standpunkt des Gesundheitsschutzes aus unzulässige Form der Heimarbeit wird daher durch die Strahlenschutzverordnung praktisch verunmöglicht. Die sozialen Härten, welche dies da und dort zur Folge haben mag, können allenfalls durch die Zuteilung andersartiger Heimarbeit gemildert werden. Eine Sanierung der nicht länger zu verantwortenden Zustände auf diesem Gebiete darf jedoch im Interesse der betroffenen Personen nicht mehr aufgeschoben werden, sind doch in den letzten Jahren mehrere Fälle schwerwiegender Spätwirkungen (spontane Knochenbrüche, Krebserkrankungen) der Inkorporation von Radium bei Personen, die mit Leuchtfarben arbeiteten, bekannt geworden.

Die Arbeit mit radioaktiven Leuchtfarben ist auch im Entwurf der Verordnung zum neuen Uhrenstatut von der Liste der Arbeiten, die als Heimarbeiten durchgeführt werden können, gestrichen worden.

Die Erteilung der Bewilligung wird an gewisse Voraussetzungen gebunden, so vor allem an den Nachweis einer genügenden Sachkenntnis des Bewilligungsinhabers oder des von ihm mit dem Strahlenschutz beauftragten «qualifizierten Sachverständigen».

digen». Darunter ist eine Person zu verstehen, die über eine genügende Ausbildung und Sachkenntnis verfügt, um die ihr übertragenen Aufgaben des Strahlenschutzes erfüllen zu können.

Es werden also je nach der Art des Betriebes sehr verschieden hohe Sachkenntnisse zu fordern sein. Für medizinische Anwendungen werden die Anforderungen in der Verordnung genau festgelegt (Arztdiplom, Fachausbildung entsprechend den Vorschriften für den Titel «FMH» für Radiologie, eventuell Dermatologie, spezielle Kurse für medizinische Isotopentechnik). Für nichtmedizinische Anwendungen wird der Bewilligungsbehörde ein weiterer Spielraum gelassen mit der Anerkennung «angemessener Fähigkeitsausweise», da es unmöglich schien, die nötigen Sachkenntnisse in der Verordnung für alle Anwendungsarten festzulegen.

Als *Bewilligungsinstanz* ist primär der Kanton vorgesehen, der aber alle Gesuche dem Eidgenössischen Gesundheitsamt unterbreiten muß. Für Betriebe, die dem KUVG unterstehen, ist zudem die SUVA, für Fabriken das zuständige Eidgenössische Fabrikinspektorat zu begrüßen.

Für die Kontrollen sollen in diesen Betrieben ebenfalls die SUVA und die Eidgenössischen Fabrikinspektorate zuständig sein, für alle nicht dem KUVG unterstellten Betriebe (Medizin, Forschung) das Eidgenössische Gesundheitsamt, das die Kontrollfunktionen aber delegieren kann. Es sieht folgende Möglichkeiten:

1. Übernahme der Kontrollen durch den Kanton. Diese Lösung dürfte vor allem für Kantone mit eigenen radiologischen Universitätsinstituten in Frage kommen.
2. Übernahme der Kontrolle durch einen Nachbarkanton gemäß Ziffer 1.
3. a) Übernahme der Kontrolle der *Röntgenanlagen* durch den Schweizerischen Elektrotechnischen Verein, der sich dafür interessiert und bereit ist, sich personell und materiell sofort für die Übernahme dieser Aufgabe in größerem Rahmen einzurichten.
- b) In bezug auf die Kontrollen der *Isotopenlaboratorien* möchte sich das Eidgenössische Gesundheitsamt die Möglichkeit vorbehalten, die Kontrollen in Laboratorien, die nicht nach Ziffer 1 oder 2 kontrolliert werden können, selbst vorzunehmen.

B. Praktische Strahlenschutzvorschriften

Alle «*beruflich strahlenexponierten Personen*» werden einer obligatorischen physikalischen und medizinischen Überwachung unterstellt. Als «*beruflich strahlenexponiert*» gelten:

Personen, die bei der normalen Ausübung ihres Berufes oder bei ihrer Ausbildung eine «*akkumulierte Dosis*» von mehr als 1,5 rem pro Jahr erhalten können. Dies gilt insbesondere für:

- a) Personen, die regelmäßig in einer «*kontrollierten Zone*» arbeiten;
- b) Personen, die mit «*offenen radioaktiven Strahlenquellen*» arbeiten, deren «*Aktivität*» die in Anhang III für Laboratorien des Typs D angegebenen Werte übersteigt;
- c) Personen, die regelmäßig Anlagen zur Erzeugung ionisierender Strahlen bedienen.

Die *physikalische Überwachung* besteht in einer dauernden Kontrolle der empfangenen Personendosis mittels persönlicher Dosimeter (Filme oder Taschenionisationskammern). Als höchstzulässige Dosis gilt eine mittlere jährliche Bestrahlung (des ganzen Körpers oder der empfindlichsten Organe: Keimdrüsen, Blutbildungsgewebe, Augenlinsen) von 5 rem vom 18. Lebensjahr an, 1,5 rem zwischen 16 und 18 Jahren. Unter 16 Jahren darf keine berufliche Strahlenexposition stattfinden.

Die *medizinische Überwachung* besteht in einer Eintrittsuntersuchung und periodischen Nachuntersuchungen, wobei insbesondere das Blutbild zu erfassen ist.

Für den Umgang mit *offenen radioaktiven Strahlenquellen* werden je nach den gehandhabten Aktivitäten verschiedene Labortypen unterschieden (Labor Typ A – Hot Labor, Typ B, C, D) und für jeden Typ minimale Vorschriften über Bauart, Installation und Arbeitsmethoden festgelegt.

Die *radioaktiven Abfälle* sollen an einem besonders, vom Bund zur Verfügung zu stellenden Stapelplatz gelagert werden. Die Vorarbeiten für die Schaffung eines solchen Stapelplatzes sind in vollem Gange. Ein provisorischer Stapelplatz wird voraussichtlich im Jahre 1962 zur Verfügung gestellt werden können.

C. Übergangsfristen

Der Schlußteil der Verordnung sieht Übergangsfristen von einem bis drei Jahren vor. Innerhalb eines Jahres nach dem Inkrafttreten der Verordnung soll mindestens die Personalüberwachung eingeführt werden, die mit relativ geringfügigen Umtrieben verbunden ist. Für größere Anpassungen baulicher und organisatorischer Art wird eine Frist von drei Jahren eingeräumt.

Insgesamt versucht der Verordnungsentwurf den berechtigten und international anerkannten Forderungen des Strahlenschutzes gesetzliche Geltung zu verschaffen unter größtmöglicher Rücksichtnahme auf die legitimen Bedürfnisse der Medizin, der Industrie und der Forschung. Wo starre Vorschriften angesichts der raschen Entwicklung der in Frage stehenden Fachgebiete unmöglich erschienen, wurde eine elastische Regelung gewählt, die es den Betroffenen sowohl wie den Vollzugsorganen ermöglichen soll, sich den im einzelnen vorliegenden Verhältnissen anzupassen. Bei der Ausarbeitung der Verordnung war man ständig bestrebt, zwischen den beiden ausschließenden Extremen einer nicht zu verantwortenden Gefährdung von Menschen durch ionisierende Strahlen und einer zu starken Einengung der mannigfaltigen Bedürfnisse der Medizin, der Industrie und der Forschung das rechte Mittelmaß zu finden.

G. Wagner

Communications Mitteilungen Comunicazioni

Reservieren Sie sich den 3. Februar 1962 für die Generalversammlung und Wintertagung 1962!

Der Vorstand des SChV hat beschlossen, die Generalversammlung und Wintertagung 1962 mit Jahresessen am Samstag, den 3. Februar 1962, in Basel durchzuführen. Als Thema der Tagung wurde

Silicone (Chemie und Technologie)

gewählt. Das detaillierte Programm wird im Januar-Heft bekanntgegeben. Es sei aber jetzt schon darauf hingewiesen, daß diese Wintertagung und vor allem das Jahresessen mit den Damen durchgeführt wird. Den Mitgliedern wird eine persönliche Einladung mit Anmeldekarte zugestellt. Weitere Interessenten melden sich bei der Geschäftsstelle des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Falkenstrasse 12, Zürich 8.

Neue Mitglieder

Brodowski Alexander Dr., Ulmbergstraße 4, Zürich 2
Ludi Andreas, lic. chem., Wilerringstraße 1, Bern

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 9 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Sommerversammlung vom 23. September 1961 in Biel (Bienne)

Geschäftlicher Teil

Das Protokoll des geschäftlichen Teiles wird in einem Supplementum zum Fasciculus Septimus des Volumens XLV der *Helvetica Chimica Acta* abgedruckt.

Die nächste Winterversammlung wird am 17. Februar 1962 in Bern stattfinden, mit einem Symposium über Koordinationsverbindungen.

Wissenschaftlicher Teil

Hauptvorträge

E. F. LÜSCHER (Theodor-Kocher-Institut der Universität Bern),
Biochemische Aspekte der Blutstillung

Aus dem Kreislauf austretendes Blut geht bald in einen gelartigen Zustand über, weil das lösliche Plasmaeiweiß Fibrinogen in das unlösliche Fibrin übergeht. Diese *Gerinnung* des Blutes ist zwar ein sehr auffälliger Prozeß; es wäre jedoch falsch, anzunehmen, daß ihm die alleinige Verantwortung für die *Blutstillung* zukomme. Unter Blutstillung verstehen wir dabei die Erscheinung, daß aus einer Wunde austretendes Blut spontan zu fließen aufhört.

Bei Beobachtung am lebenden Objekt erweist sich der Blutstillungsvorgang als ein komplexes Geschehen, an dem vielerlei Komponenten beteiligt sind. Nebeneinander oder im Zusammenspiel mit den anderen Mechanismen treten Gefäßreaktionen, insbesondere ausgeprägte Gefäßverengungen, daneben auch echte Fibrinbildung in Erscheinung, die letztere besonders im Kapillargebiet. Als besonders wichtig erweist sich aber ein höchst merkwürdiger, zellulärer Mechanismus, den man als die Bildung des «hämostatischen Pfropfs» bezeichnet hat. Es handelt sich dabei um den Aufbau eines ausschließlich aus *Blutplättchen (Thrombocyten)* zusammengesetzten Zellaggregates, welches das verletzte Gefäß schließlich wie eine Kapsel verschließt. Die spontane Blutstillung im Bereiche der Arteriolen und Venulen bis zu den größeren Gefäßen basiert vorwiegend auf dem zellulären Mechanismus; auch bei der Thrombose kommt der Bildung von Plättchenaggregaten («weißer Primärthrombus») große Bedeutung zu. Hier wird über Arbeiten berichtet werden, die eine Aufklärung des Bildungsmechanismus des zellulären Gefäßverschlusses zum Ziele hatten.

Im Mikroskop läßt sich der Aufbau des wirksamen hämoplastischen Pfropfs deutlich als in drei Phasen gegliedert erkennen⁸:

1. Ein sofortiges Ankleben von Plättchen an den Wundrändern, wahrscheinlich zu interpretieren als ein passives Anhaften an der bei Verletzung austretenden, als selektive Klebemasse wirkenden Grundsubstanz der Gefäßwand.
2. Der eigentliche Aufbau eines voluminösen Zellaggregates, das aber mechanisch unbeständig und für das Blut noch durchlässig ist.
3. Die Verfestigung dieses lockeren Zellgebildes zum soliden Gefäßverschluss.

Für die beiden letzten Schritte sind plättchen-eigene Reaktionen notwendig, deren biochemische Grundlagen näher untersucht worden sind.

Die *Blutplättchen* sind als kernlose Fragmente der Riesenzellen des Knochenmarks (Megakaryozyten) die kleinsten zellulären Elemente des Blutes. Im Kreislauf liegen sie als farblose Scheibchen von 2 bis 4 μ Durchmesser vor. Sie zeichnen sich vor allem durch zwei schon längst bekannte Eigentümlichkeiten aus, nämlich:

- Sie vermögen die *Retraktion* oder Zusammenziehung frisch gebildeter Fibringerinnsel zu bewirken.
- Sie besitzen die Fähigkeit, im Laufe des Blutgerinnungsvorgangs, jedoch unabhängig von der Gerinnung des plasmatischen Fibrinogens, typische morphologische Veränderungen zu durchlaufen, die als «visköse Metamorphose» (VM) bezeichnet worden sind. Die VM ist von größter Wichtigkeit für den Aufbau des hämoplastischen Pfropfs, denn in ihrem Verlauf zeigen die Plättchen eine hohe Tendenz, unter sich wie auch mit Fremdkörpern zu aggregieren. Des weiteren schütten sie dabei eine ganze Reihe wichtiger Wirkstoffe an ihre Umgebung aus. Unter diesen seien erwähnt die Vasokonstriktoren Adrenalin und Serotonin sowie insbesondere eine ganze Reihe von Faktoren, die in das plasmatische Blutgerinnungssystem eingreifen (s. dazu Zusammenfassung¹¹). Das als Plättchenfaktor 3 bezeichnete Lipoprotein ist dabei unentbehrlich für die Bildung der sogenannten Blutthrombokinase, eines wichtigen Aktivators des Prothrombins. Prothrombin jedoch ist die Vorstufe des Gerinnungsfermentes Thrombin, das sowohl Fibrinogen in Fibrin umwandelt wie auch die visköse Metamorphose der Plättchen auslöst¹⁰. Wir begegnen damit einem Kreisprozeß, in dessen Ablauf Thrombin seine eigene Entstehung durch Auslösen der VM und die damit verbundene Freisetzung von Faktor 3 ermöglicht.

Nur «lebende» Plättchen zeigen die Fähigkeit, die Gerinnselretraktion auszulösen, die VM zu durchlaufen und infolgedessen bei der Blutstillung mitzuwirken.

Was ist das biochemische Kriterium für diesen besonderen Zustand der funktionstüchtigen Plättchen?

1956 stellten wir fest, daß die Anwesenheit von Glucose die Retraktionsaktivität der Plättchen wesentlich verbessert⁹. Der Zucker wird dabei verbraucht, und gleichzeitig wird Milchsäure produziert. Die Atmung der Plättchen kann gehemmt werden, ohne daß damit eine Beeinträchtigung der Retraktionsaktivität verbunden ist. Dagegen läßt sich nach Auslösen der VM eine erhebliche, aber kurzfristige Steigerung der glykolytischen Aktivität feststellen; Hemmung der Glykolyse führt zu einem Abfall der Retraktionsaktivität². Aus diesen Beobachtungen läßt sich schließen, daß der Plättchenstoffwechsel für die Plättchenfunktion von entscheidender Bedeutung ist und daß der Energiehaushalt der Thrombocyten vorwiegend auf dem glykolytischen System basiert.

Ebenfalls im Jahre 1956 hat BORN⁵ erstmals auf den überraschend hohen Gehalt der Plättchen an Adenosintriphosphat (ATP) hingewiesen. Im Laufe der VM zerfällt das ATP; befindet sich Glucose im Inkubationsgemisch, so ist die besondere Form der Zerfallskurve das Ergebnis der primären Syntheseleistung des glykolytischen Systems, gefolgt von einer fermentativen Abbauphase².

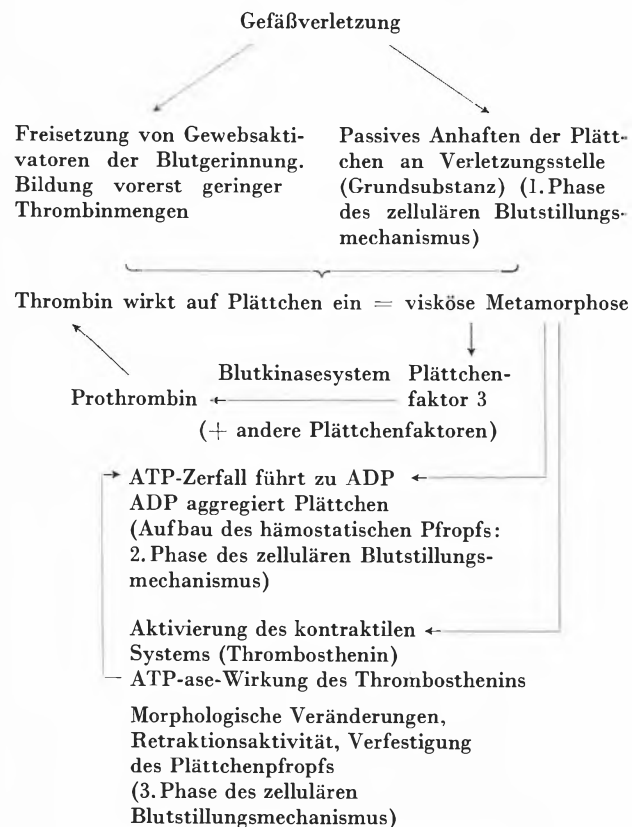
Die Gerinnselretraktion sowie die morphologischen Änderungen der Plättchen im Laufe der VM sind letzten Endes Äußerungen mechanischer Energie, so daß noch ein Substrat für das Endprodukt des Energiestoffwechsels postuliert werden mußte. 1959 ist uns tatsächlich die Isolierung einer derartigen Substanz gelungen. Es handelt sich dabei um ein nur bei hohen Ionenstärken lösliches Eiweiß, das sich in ausgefallter Form, gleich wie das Actomyosin des Muskels, auf Zugabe von ATP kontrahiert¹. Wir haben dieses Material, das mengenmäßig etwa 15 % der Plättcheneiweiße darstellt, als *Thrombosthenin* bezeichnet und in der Folge weiter charakterisiert^{3, 13}. Gleich wie Muskelactomyosin ist Thrombosthenin ein ATP-spaltendes Ferment (ATP-ase), das mit Ca^{++} - und Mg^{++} -Ionen aktiviert werden kann; ebenso läßt es sich in die dem Actin und dem Myosin entsprechenden Komponenten aufspalten⁴. Quantitativ bestehen jedoch zwischen dem Muskel- und dem Plättchenprotein

wesentliche Unterschiede: Thrombosthenin ist schon bei niedrigeren Ionenstärken löslich und eine ungleich schwächere ATPase als z. B. das Actomyosin aus quergestreifter Muskulatur.

Die Retraktion eines Fibringerinnsels ist ein ausgesprochen langsamer Vorgang, welcher der Gerinnung nachfolgt und in der Regel eines Zeitraums von 30 bis 60 Minuten bis zur Vollen- dung bedarf. Es mag daher befremdlich erscheinen, daß sie hier mit der rasch verlaufenden VM in Beziehung gesetzt wird und im Zusammenhang mit dem ebenfalls raschen Blut- stillungsprozeß überhaupt Erwähnung findet. Es läßt sich jedoch leicht zeigen, daß die Geschwindigkeit der Retraktion in linearer Beziehung zur Fibrinmenge im Gerinnsel steht. Bei sehr kleinen Fibrinkonzentrationen läuft der Retraktions- prozeß innerhalb weniger Minuten ab. Wir neigen daher zur Auffassung, daß die den aggregierten Plättchen innewohnende Retraktionsaktivität direkt für die oben erwähnte dritte Phase des Blutstillungsvorgangs – die Verfestigung des hämostati- schen Pfropfs – verantwortlich zu machen ist¹².

Neuerdings haben norwegische Forscher⁷ gefunden, daß Substanzen aus Erythrocyten die Aggregation von Plättchen *in vitro* und *in vivo* auszulösen vermögen; die wesentliche Sub- stanz in den untersuchten Extrakten scheint Adenosindiphos- phat (ADP) zu sein⁶. Mit dieser Beobachtung schließt sich neuerdings eine Kette von Befunden, haben wir doch schon früher erwähnt, daß der Zerfall des ATP zu ADP und anor- ganischem Phosphat eine typische Begleiterscheinung der VM ist. Wir müssen daraus schließen, daß die Plättchen selbst- genügend sind und mit Hilfe ihrer ATP-asen, deren eine z. B. Thrombosthenin ist, das Agens selbst erzeugen, das auf einem vorderhand unbekanntem Weg zu ihrer Aggregation führt. Dieser Mechanismus dürfte eine befriedigende Erklärung für den Aufbau des hämostatischen Pfropfs durch fortschreitende Plättchenaggregation liefern.

Zusammenfassend lassen sich daher die biochemischen Pro- zesse beim Aufbau eines aus Thrombocyten aufgebauten hämo- statischen Gefäßverschlusses wie folgt formulieren:



Literatur

- 1 BETTEX-GALLAND M. und E. F. LÜSCHER, *Nature* 184 (1959) 276.
- 2 BETTEX-GALLAND M. und E. F. LÜSCHER, *Thromb. Diath. Haem.* 4 (1960) 178.
- 3 BETTEX-GALLAND M. und E. F. LÜSCHER, *Biochim. Biophysica Acta* 49 (1961) 536.
- 4 BETTEX-GALLAND M., H. PORTZEHL und E. F. LÜSCHER, *Nature* (im Druck).
- 5 BORN G. V. R., *J. Physiol. (London)* 133 (1956) 61 P.
- 6 GAARDER A. M. und S. LALAND, *Verhandlungen des 8. Kongresses der Europäischen Gesellschaft für Hämatologie, Wien 1961* (im Druck).
- 7 HELLEM A. J., *The Adhesiveness of Human Blood Platelets in Vitro*, Oslo University Press, 1960.
- 8 HUGUES J., *Thromb. Diath. Haem.* 3 (1959) 34.
- 9 LÜSCHER E. F., *Experientia* 12 (1956) 294.
- 10 LÜSCHER E. F., *Vox Sang. (Basel)* 1 (1956) 133.
- 11 LÜSCHER E. F., *Ergebn. Physiol.* 50 (1959) 1.
- 12 LÜSCHER E. F., *Henry Ford Hospital Symposium «Blood Platelets»*, Little Brown & Co., 1961.
- 13 LÜSCHER E. F. und M. BETTEX-GALLAND, *J. Physiol.* 53 (1961) 145.

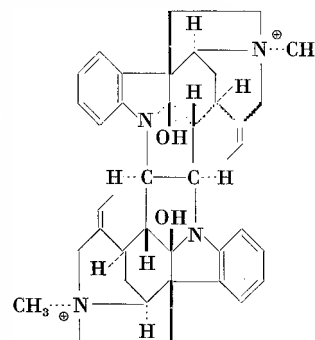
Autoreferat

D. MONNIER (Ecole de Chimie de l'Université de Genève), *Analyse par activation aux neutrons des isotopes γ courtes périodes* (in gekürzter Form auf Seite 512 veröffentlicht).

KARL BERNAUER (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), *Korrelationsreaktionen bei Calebassen- und Strychnos-Alkaloiden und Versuche zu ihrer Nachahmung an Modellverbindungen*

Anhand eines Übersichtsschemas wird zunächst auf die Bedeutung der Korrelationsreaktionen für die Calebassen- und Strychnos-Alkaloide eingegangen und dabei die Schlüsselstellung des C-Dihydrotoxiferins und des C-Fluorocurarins abgeleitet. Es werden dann die auf der Verknüpfung mit dem Wieland-Gumlich-Aldehyd basierende Konstitutionsermittlung dieser Alkaloide, ihre Partialsynthese, die Partialsynthese weiterer Calebassen-Alkaloide¹ und die im folgenden skizzierten Ergebnisse besprochen.

Für die der Korrelation des Picralima-Alkaloids Akuamycin mit C-Fluorocurarin zugrunde liegende Aufklärung des Desformylfluorocurarins und seiner N_(a)-Methylverbindung war die Beobachtung wichtig, daß Modellverbindungen mit dem Chromophor des C-Fluorocurarins durch wäßrige Säure unter Abspaltung von Ameisensäure hydrolysiert werden².



- 1 Zusammenfassend dargestellt bei A. R. BATTERSBY und H. F. HODSON, *Quat. Rev.* 14 (1960) 77, und K. BERNAUER, *Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe* 17 (1959) 183.
- 2 K. BERNAUER, W. ARNOLD, CH. WEISSMANN, H. SCHMID und P. KARRER, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 717.

Strychanon³, ursprünglich für partialsynthetische Zwecke aus Dihydrodesoxy-isostrychnin hergestellt, entsteht auch bei der Ozonisierung von Tetrahydro-nordihydrotoxiferin und Tetrahydro-norcurarin, wodurch Rückschlüsse auf die Lage der beiden zentralen Doppelbindungen in diesen Alkaloiden möglich sind⁴. – Für die Oxydationsreaktionen des C-Dihydrotoxiferins und seiner Analoga, die zu C-Curarin-I, C-Alkaloid-D und C-Calebassin und den entsprechenden analogen Alkaloiden führt¹, werden Reaktionsmechanismen diskutiert. Für C-Calebassin wird dabei die Strukturformel I in Vorschlag gebracht⁵.

Die Synthese einer Modellverbindung mit dem chromophoren System des C-Dihydrotoxiferins gelang ausgehend von 11-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-carbazolenin⁶.

³ CH. WEISSMANN, O. HESHMAT, K. BERNAUER, H. SCHMID und P. KARRER, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 1165.

⁴ W. ARNOLD, M. HESSE, H. HILTEBRAND, A. MELERA, W. v. PHILIPSBORN, H. SCHMID und P. KARRER, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 620.

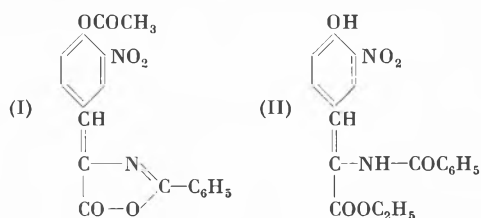
⁵ Eine ausführliche Begründung dieser Formel erscheint in Kürze in *Helv. Chim. Acta*.

⁶ K. BERNAUER, unveröffentlichte Versuche. *Autoreferat*

Kürzere Vorträge

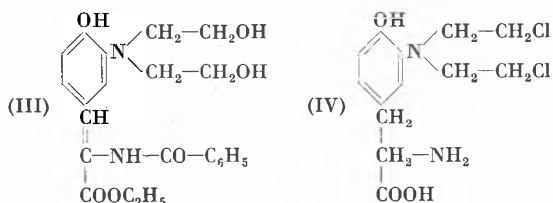
L. DALL'ASTA und P. FERRARIO (Istituto Sieroterapico Milanese, Milano), *Synthetische Versuche in der Gruppe der cytotoxischen wirksamen Substanzen. Darstellung von L- und DL-3-[Di-(β-chloräthyl)-amino]-4-hydroxyphenylalanin*

Zur Darstellung des DL-3 [Di-(β-chloräthyl)-amino]-4-hydroxyphenylalanins sind wir vom 2-Phenyl-4-(3-nitro-4-acetoxycarbonyl)-oxazolone-(5) (I) ausgegangen, welches durch Alkoholyse in Gegenwart von konz. H₂SO₄ α-Benzoylamino-3-nitro-4-hydroxycimtsäure-äthylester (II) ergibt.



Das Vorhandensein der freien Hydroxylgruppe im Produkt II ergibt sich eindeutig aus der bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums im Ultraviolett und aus der potentiometrischen Titration mit 0,1-n NaOH in Äthanol. Durch Erhitzen von II mit Essigsäureanhydrid im Überschuß gewinnt man ein Produkt mit Smp. 91 bis 93 °C und Molekulargewicht 379, das sich bei der Analyse als α-Diacetylamino-3-nitro-4-acetoxycimtsäure-äthylester erwies. Bei mehrstündigem Kochen dieses Esters im Dampfstrom wird Essigsäure in Freiheit gesetzt und ein gelber Niederschlag von α-Acetylamino-3-nitro-4-hydroxycimtsäure-äthylester erhalten.

Die katalytische Reduktion von II mit Pd-C führt stets nur zum entsprechenden Aminoderivat. Die Doppelbindung wird nicht angegriffen, selbst dann nicht, wenn man mit H₂ unter Druck und bei erhöhter Temperatur arbeitet. Durch Behandlung des α-Benzoylamino-3-amino-4-hydroxycimtsäure-äthylesters mit Äthylenoxyd in wässriger Essigsäurelösung erhielten wir das N,N-Dihydroxyäthyl-Derivat (III).



Die Chlorierung mit SOCl₂ ergab in guter Ausbeute den α-Benzoylamino-3 [Di-(β-chloräthyl)-amino]-4-hydroxycimtsäure-äthylester. Versuche zu dessen Reduktion mit H₂ und Pd-C in der Wärme und unter Druck waren erfolglos.

Bei saurer Hydrolyse des ungesättigten chlorierten Produktes und Entfernung der abgespaltenen Benzoesäure gewinnt man eine Lösung, aus der bei pH 1,85 die 3 [Di-(β-chloräthyl)-amino]-4-hydroxyphenylbrenztraubensäure isoliert werden kann.

Nach Behandlung von α-Benzoylamino-3 [Di-(β-chloräthyl)-amino]-4-hydroxycimtsäure-äthylester mit Zn und konz. HCl und nach folgendem Erwärmen am Rückfluß erhält man eine Lösung, welche die Aminosäure enthält.

Nach Abfiltrieren der Benzoesäure erhält man bei pH 3,5 das DL-3 [Di-(β-chloräthyl)-amino]-4-hydroxyphenylalanin (IV).

Zur Darstellung der L-Form wählten wir einen anderen Weg. Das in meta-Stellung nitrierte L-Tyrosin wurde in den gut kristallisierten Äthylester übergeführt, der durch Umsetzung mit Benzoylchlorid den L-α-Benzoylamino-3-nitro-4-hydroxyphenylpropionsäure-äthylester ergab.

Das nach Hydrierung der NO₂-Gruppe durch Kondensation mit Äthylenoxyd gebildete N,N-Dihydroxyäthyl-Derivat ergibt bei Chlorierung und Endhydrolyse das L-3 [Di-(β-chloräthyl)-amino]-4-hydroxyphenylalanin. Sowohl die linksdrehende als auch die racemische Form des 3 [Di-(β-chloräthyl)-amino]-4-hydroxyphenylalanins wurden experimentell geprüft.

Die Hydrolysegeschwindigkeit der β-chloräthyl-Funktion beider Produkte wurde mit jener des DL-para und DL-meta-[Di-(β-chloräthyl)-amino]-phenylalanins verglichen.

Die quantitative Bestimmung der bei der Hydrolyse in Bicarbonat-Pufferlösung bei pH 7,5 freigesetzten Chlorionen erfolgte merkurimetrisch nach der Methode von CLARKE.

Autoreferat

S. TRICERRI, P. FERRARIO und L. DALL'ASTA (Istituto Sieroterapico Milanese, Milano), *Untersuchungen über ungesättigte Oxazolone-(5) und Derivate der α-Acylaminozimtsäure. I. Mitteilung*

Die hier mitgeteilten Versuchsergebnisse beziehen sich insbesondere auf einige ungesättigte Oxazolone-(5); über die Eigenschaften der cis-trans-Formen von α-Acyl- und α-Diacylaminozimtsäuren und -äthylestern soll in einer späteren Arbeit berichtet werden. Am Schluß werden einige Eigenschaften der isomeren α-Benzoylaminozimtsäuren erwähnt.

Das für die Untersuchungen erforderliche 2-Phenyl-4-benzal-oxazolone-(5) wurde zunächst nach den Angaben von ERLÉNMEYER hergestellt. Es erwies sich nach Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther in der Dünnschichtchromatographie an Kieselgel G mit wasserfreiem Benzol als völlig einheitlich. Dagegen zeigte die Analyse der Gemische der beiden nach O'BRIEN und NIEMANN¹ hergestellten Äthylenisomeren stets zwei scharf getrennte Komponenten.

Der Fleck mit größerem R_f entspricht dem höher schmelzenden isomeren Produkt 1H und der Fleck mit kleinerem R_f dem niedriger schmelzenden 1N (Smp. 147 °C). Letzteres wird durch bei -30 °C gesättigte wäßrige HBr chromatographisch rein erhalten; arbeitet man hingegen nach TATSUOKA und MORIMOTO², so findet keine Isomerisierung statt, wie bereits FILLER und HEBRON³ beobachten konnten.

Werden drei Benzenlösungen zu 1% hergestellt, welche:

- das isomere Produkt 1N,
- das isomere Produkt 1H,
- ein Gemisch in gleichen Teilen von H und N

enthalten, und läßt man sie 36 Stunden lang bei diffusum Licht stehen, so zeigen sie nach Chromatographie an Kieselgel G:

¹ *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 80.

² *J. Pharm. Soc. Japan* 70 (1950) 251.

³ *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 391.

- A) 50% 1N und 50% 1H,
- B) 80% 1H und 20% 1N,
- C) 60% 1H und 40% 1N.

Dieselben Lösungen zeigen nach 36 Stunden Stehen im Dunkel:

- A) fast nur 1N,
- B) nur 1H,
- C) 60% 1H und 40% 1N.

Verfährt man auf gleiche Weise mit dem 2-Phenyl-4-m-nitrobenzal-oxazolone, so zeigen sich die im Dunkel gebliebenen Lösungen unverändert, während die Lösungen, die 36 Stunden bei diffussem Licht stehenblieben, nur das höher schmelzende Isomere enthalten.

Die Untersuchung der UV-Spektren in CCl₄ ergibt für die 2-Phenyl-4-benzal-oxazolone zwei praktisch identische und übereinstimmende Absorptionskurven.

Beide Isomeren zeigen bei 261 mμ eine deutliche Bande mit etwas geringer Intensität für das Isomere 1N. Die maximale Absorption liegt bei 363 mμ neben zwei schwächeren Banden bei 349 mμ und bei 384 mμ.

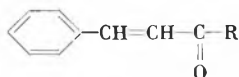
In dieser Zone sind die Absorptionskurven der isomeren Verbindungen praktisch übereinstimmend.

Wegen der leichten Isomerisierung am Licht wurde die Ablesung direkt nach der Auflösung in Äthanol vorgenommen und der Inhalt der Küvetten öfters gewechselt.

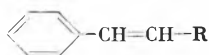
Das Absorptionsspektrum des 2-Phenyl-4-m-nitrobenzal-oxazolons in CCl₄ ist beinahe identisch mit demjenigen des Produktes ohne m-NO₂. Das Vorhandensein einer deutlichen Bande bei 262 mμ steht in Gegensatz zu der Aussage von BASSI, DEULOFEU und ORTEGA⁴.

Die abermalige Kontrolle des Spektrums in Essigsäure (das von genannten Autoren angewandte Lösungsmittel) bestätigte unsere früheren Befunde. Die Behauptung von BASSI und Mitarbeitern ist schwer zu erklären, denn diese Absorption ist auf das Benzalmino-System R-N=C-C₆H₅ zurückzuführen, weil 2-Phenyl-oxazolone(5), 2-Phenyl-oxazolin und Propylidenamin in CCl₄ eine einzige gut definierte Bande genau bei 260 mμ zeigen.

Sowohl die ungesättigte Ketonstruktur



als auch die Styrenstruktur



kommen nicht in Frage, weil die Bande bei 260 mμ in den 2-Methyl-4-benzal- und 4-m-nitrobenzal-oxazolonen fehlt.

Die Stellung des λ_{max} bei 362 mμ ist außerdem um 20 bis 22 mμ nach höheren Frequenzen verschoben im Vergleich zu jener des γ-Lactons der α-Benzal-β-benzoylpropionsäure (SCHUELER und HANNA⁵).

Bei den isomeren α-Benzoylamino-zimtsäuren versuchten BUCKLES, FILLER und HILFMAN⁶ die cis-Konfiguration der Säure zuzuschreiben, welche durch alkalische Hydrolyse des hochschmelzenden Oxazolons in der Kälte erhalten wird.

In unserm Falle ist die cis-Konfiguration der Verbindung zuzuschreiben, welche die Benzen- und Carboxyl-Gruppe in Nachbarstellung aufweist.

In Übereinstimmung mit den genannten Autoren fanden wir, daß diese Säure im Vergleich zum anderen isomeren Produkt

sowohl im Dioxan als auch in absolutem Alkohol bei niedrigeren Wellenlängen absorbiert; unserer Meinung nach ist aber die Frage der Zuschreibung der cis- und trans-Strukturen bei den beiden Säuren weiter zu erforschen, zumal die sauren Dissoziationskonstanten der Isomeren mit der Hypothese von BUCKLES, FILLER und HILFMAN nicht in Einklang stehen.

Autoreferat

C. H. EUGSTER, K. ALLNER und RUTH ELLEN ROSENKRANZ (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Zur Kenntnis der Chemie einfacher β-Hydroxyfurane. 1. Mitteilung über einfache β-Hydroxyfurane* (als Vorläufige Mitteilung auf Seite 516 veröffentlicht).

C. H. EUGSTER und A. HOFMANN (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Diels-Alder-Reaktionen mit einem aktivierten Furan: 3,4-Dimethoxyfuran. 2. Mitteilung in der Reihe α-Hydroxyfurane* (als Vorläufige Mitteilung auf Seite 518 veröffentlicht).

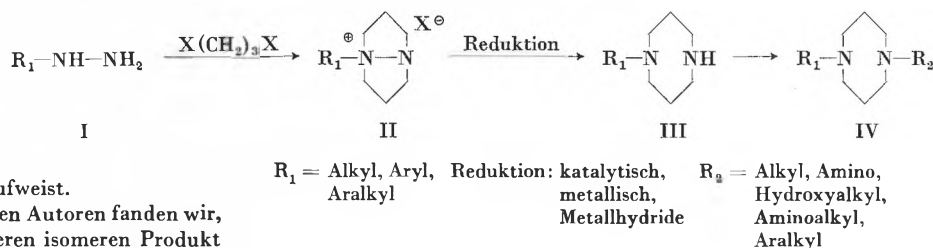
J. URECH, E. VISCHER und A. WETTSTEIN (Forschungslaboratorium der CIBA Aktiengesellschaft, Basel), *Mikrobiologische Umwandlung eines 11,18-dioxygenierten Progesteron-Derivates*

Bei der Inkubation des (18 → 11)-Lactons der 3,20-Dioxo-11β-hydroxy-Δ¹-pregnen-18-säure mit Kulturen von *Fusarium solani* (MART.) APP. et WR. werden als Umwandlungsprodukte das (18 → 11)-Lacton der 3,17-Dioxo-11β-hydroxy-Δ^{1,4}-androstadien-18-säure (I), das (18 → 11)-Lacton der 3-Oxo-11β,17β-dihydroxy-Δ^{1,4}-androstadien-18-säure (II), das 3,17-Dioxo-11β-hydroxy-Δ^{1,4}-18-nor-androstadien-(III) sowie das 13-Iso-3,17-dioxo-11β-hydroxy-Δ^{1,4}-18-nor-androstadien (IV) gebildet. Die beiden 18-Nor-sterioide III und IV lassen sich auch durch rein chemische Decarboxylierung des 17-Keto-lactons (I) herstellen und werden unter dem Einfluß von Basen ineinander übergeführt. Die Konfigurationszuordnung am Kohlenstoffatom 13 der zwei 18-Nor-sterioide ist auf Grund ihrer verschiedenen Acetylierungsgeschwindigkeiten sowie ihrer Rotationsdispersion möglich. Die Arbeit wird in den *Helvetica Chimica Acta* publiziert werden.

Autoreferat

J. GMÜNDER, E. JUCKER und A. LINDENMANN (Pharmazeutische Abteilung der SANDOZ AG, Basel), *Reaktionen in der 1,5-Diazacyclooctanreihe*

In Weiterverfolgung der von GROB und Mitarbeitern¹ durchgeführten grundlegenden Untersuchungen über 1,5-Diazacyclooctan-Derivate wurde nun eine neue Methode zur Herstellung 1-substituierter Derivate des 1,5-Diazacyclooctans gefunden, welche darin besteht, daß man monosubstituierte Hydrazine I mit Trimethyldihalogeniden zu Trimethylenpyrazolidiniumhalogeniden II umsetzt, und diese zu 1-substituierten 1,5-Diazacyclooctanen III reduziert, wobei das von GROB und Mitarbeitern^{1,2} ausgearbeitete Verfahren weiter ausgebaut wurde. Die erhaltenen Verbindungen lassen sich anschließend nach verschiedenen Methoden in 1,5-disubstituierte Derivate IV überführen.



⁴ J. Amer. Chem. Soc. 75 (1953) 171.

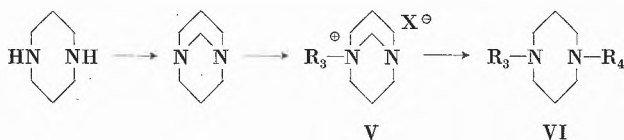
⁵ J. Amer. Chem. Soc. 73 (1951) 3528.

⁶ J. Org. Chem. 17 (1952) 233.

¹ C. A. GROB und J. GMÜNDER, unveröffentlichte Arbeiten.

² Vgl. auch H. STETTER und H. SPANGENBERGER, *Chem. Ber.* 91 (1958) 1982.

Ist $R_1 = \text{Benzyl}$ und wird die Reduktion katalytisch vorgenommen, gelangt man zum bekannten 1,5-Diazacyclooctan (III, $R_1 = \text{H}$). Schon früher wurde aus dieser Verbindung durch Umsetzung mit Paraformaldehyd das 1,5-Diazabicyclo-[3,3,1]-nonan hergestellt¹. Durch Alkylierung dieses Bicyklus' mit Alkylhalogeniden wurden nun quartäre Derivate V des 1,5-Diazabicyclo-[3,3,1]-nonans hergestellt, welche sich durch ein interessantes chemisches Verhalten auszeichnen.



So liefern sie z. B. mit Alkalihydroxyden Hydroxymethyl-derivate (VI, $R_4 = \text{CH}_2\text{OH}$); mit Alkalicyaniden erhält man Cyanmethyl-derivate (VI, $R_4 = \text{CH}_2\text{CN}$), welche sich weiter zu β -Aminoäthylverbindungen (VI, $R_4 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) reduzieren lassen. Durch Ameisensäure wird die Methylenebrücke von V in eine N-Methylgruppe (VI, $R_4 = \text{CH}_3$) übergeführt, während sie durch H_2O_2 in alkalischer Lösung oxydativ entfernt wird unter Bildung 1-substituierter Derivate des 1,5-Diazacyclooctans (VI, $R_4 = \text{H}$)

Autoreferat

F. ELOY, R. LENAERS und C. MOUSSEBOIS (Brüssel), *Zur Synthese und Eigenschaften des 1,2,4-Oxadiazols und dessen mono-substituierten Derivaten*

Amidoxime $[\text{R}-\text{C}(\text{NOH})\text{NH}_2]$ werden durch Säurechloride, -anhydride oder -azide im allgemeinen O-acyliert. Im Falle des Formamidoxims ($\text{R} = \text{H}$) führt die Acetylierung durch Acetanhydrid oder das gemischte Anhydrid von Essigsäure und Kohlensäureäthylester simultan zu beiden Acylderivaten, d. h. O-Acetyl- bzw. N-Acetyl-formamidoxim. Die beiden Isomere werden chemisch und physikalisch charakterisiert.

Die Zyklisierung der O-Acyl-Derivate von Amidoximen führt zu 1,2,4-Oxadiazolen (oder Azoximen). Obwohl über vierhundert 1,2,4-Oxadiazole in der Literatur bekannt sind, ist es erst den Autoren gelungen, erstmalig den unsubstituierten Ring bzw. dessen mono-substituierte Derivate zu isolieren. Dies liegt in erster Linie daran, daß diese Produkte ungemein flüchtig sind und trotz ihrer Siedepunkte von über 87°C selbst von Äther durch Destillation nicht zu trennen sind. Die Substanzen wurden nun aus wäßriger Lösung ausgesalzen.

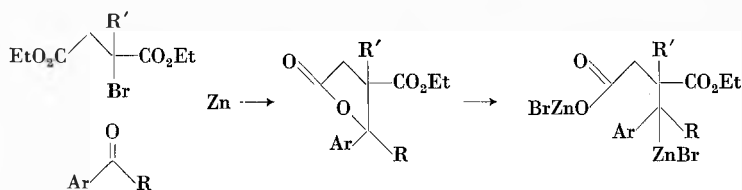
Das 1,2,4-Oxadiazol wurde hergestellt, indem man Formamidoxim durch Essigameisensäureanhydrid formyliert und anschließend in siedender, wäßriger Lösung von 25% KCl zyklisiert hat. Die niederen 1,2,4-Oxadiazole werden am besten durch ihre in Wasser schwer löslichen Addukte mit CdCl_2 gereinigt.

Im Gegensatz zu den disubstituierten sind 1,2,4-Oxadiazole, welche am Ring mindestens ein H-Atom aufweisen, thermisch und hydrolytisch, insbesondere unter alkalischen Bedingungen, instabil.

Autoreferat

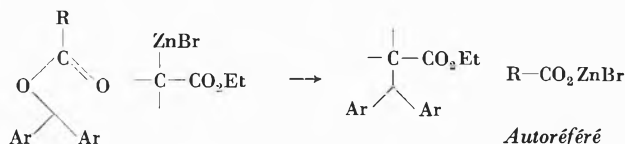
B. GASTAMBIDE et J. BLANC (Paris), *Réactions anormales entre les esters α -bromés, le zinc et certaines lactones ou esters*

En mettant au point une synthèse de l'acide méthyl-7 bisdihydrodinoisynolique *cis*¹ il a été trouvé fortuitement une réaction de Reformatsky anormale. Cette réaction, nouvelle, semble-t-il, a été étudiée en détail. Elle est représentée par l'équation suivante:



La coupure de certains esters par du bromure de zinc ou par des traces de bromure de zinc en présence d'un gros excès de zinc a également été mise en évidence.

Enfin une autre réaction de Reformatsky anormale, également nouvelle, semble-t-il, a été décelée puis perfectionnée. Elle est représentée par le schéma général suivant:



Autoreferat

H. LAPIN und A. HOREAU (Laboratoire de chimie organique du Collège de France, Paris), *Nouvelle action du réactif de Reformatsky sur les nitriles-ester et les diester* (als Kurze Mitteilung auf Seite 551 veröffentlicht).

E. OTT (Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart), *Über die Therapie mit sehr leicht in Wasser löslichen Salzen von Hemimalonaten der Steroidhormone*

Bisher sind keine Versuche beschrieben worden, die Steroidhormone in Form sehr leicht wasserlöslicher Salze durch Depots, perlingual oder peroral im Organismus zur Resorption zu bringen. Als wahrscheinliche Ursache dafür kann vielleicht die Tatsache betrachtet werden, daß wäßrige Zubereitungen in dem bisher allein gebräuchlichen klassischen Hahnenkammtest keine befriedigenden Ergebnisse ergeben.

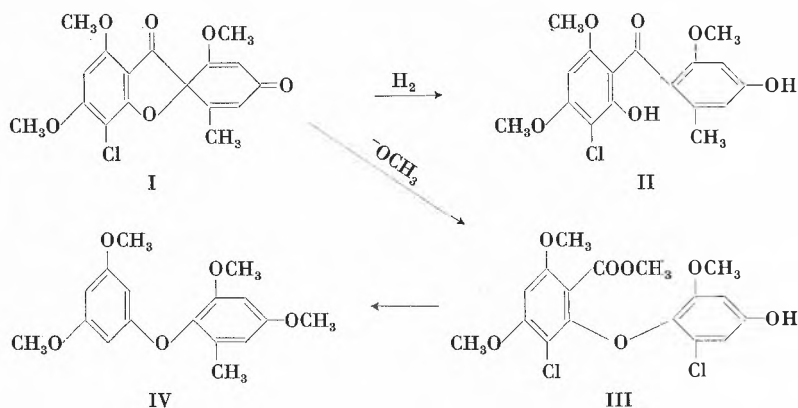
Es hat sich aber durch mehrjährige Selbstversuche ergeben, daß subjektiv sehr gleichmäßige Wirkungen beobachtet werden, wenn an zwei Stellen Depots von je 500 mg Testosteron in konz. Lösung von Alkanolamin-Salzen der Testosteronmalonestersäure in Wasser 1 bis 2 cm tief intramuskulär injiziert werden. Bei menschlichen Kastraten und Eunuchen ist dagegen ebensowenig wie beim Hahnenkammtest eine den öligen Depots entsprechende Wirkung festzustellen. Die Resorption wäßriger Lösungen erfordert aber zwei bis drei Monate, während ölige Depots nach vierzehn Tagen (beim Testoviron von Schering) bzw. vier Wochen (beim Depoviron von Hoechst) völlig resorbiert werden. Auch peroral können leicht wasserlösliche Zubereitungen in dünnndarmlöslichen Gelatinekapseln schnell und völlig resorbiert werden, wobei unbedenklich Dosen von je 15 mg Testosteron ein- bis zweimal täglich genommen werden können. Es ist daraus ersichtlich, daß die therapeutische Breite bei wäßrigen Zubereitungen 10mal (nach Tierversuchen an Ratten mit Östradiol-hemimalonaten sogar 100mal) so groß ist wie bei den Öldepots, durch die öfters schwere Störungen als unerwünschte Nebenwirkungen hervorgerufen werden können. Die große therapeutische Breite der sehr wasserlöslichen Zubereitungen ermöglicht völlig gefahrlos eine völlige Behebung jeder Insuffizienz an Steroidhormonen, wobei alle in der Literatur beschriebenen wertvollen Wirkungen ausreichender Hormondosen (gesteigerte Muskeldurchblutung, Verbesserung des Harnblasentonus, Behebung jeder Prostatahypertrophie sowie völlige Behebung von Potenzstörungen [zur Testung geeignet]) auch bei Dauerbehandlungen beobachtet werden. Als Folge der gesteigerten Muskeldurchblutung verschwinden allmählich die durch Testosteron-Mangel bedingten Herzstörungen (Altersherz). Die große therapeutische Breite und die völlige Behebung jeder Testosteroninsuffizienz durch ausreichend große Dosen wurde von zwei Stuttgarter Ärzten an etwa hundert Patienten bestätigt.

Autoreferat

¹ Bull. Soc. Chim. France 1954, 1177; 1956, 1203. 16^e Congrès International de Chimie Pure et Appliquée 1957.

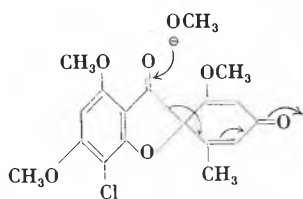
E. KYBURZ und A. BROSSI (Chemische Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), *Eine neue Ringöffnung von Dehydrogriseofulvin*¹

Bei der katalytischen Hydrierung von (-)-Dehydrogriseofulvin (I) entsteht nach SCOTT das Benzophenonderivat II². Eine andere Art der Ringöffnung tritt bei Behandlung von I mit Natriummethylat in Methanolösung bei Raumtemperatur ein, wobei in guter Ausbeute der Diphenyläther-methylester III vom Smp. 193 bis 194° entsteht. III konnte über mehrere Zwischenstufen in das Deschlorderivat IV vom Smp. 90 bis 91° übergeführt werden, das mit einem totalsynthetisch hergestellten Präparat verglichen werden soll.



Wie HASSALL *et al.*³ und CURTIS, HASSALL, NATORI und NISHIKAWA⁴ gezeigt haben, bestehen ähnliche Zusammenhänge auch zwischen (-)-Deschlorgeodin, Sulochrin und Asterr-Säure.

Der Mechanismus der basenkatalysierten Ringöffnung von Dehydrogriseofulvin muß, wie Versuche mit ¹⁴C-markiertem Methylat zeigen⁵, wie folgt formuliert werden:



Untersuchungen über den Verlauf der Epimerisierung von Griseofulvin sind im Gange. Die bisherigen Befunde deuten darauf hin, daß unter den von MAC MILLAN angewandten Bedingungen⁶ der Angriff der Base auch an anderer Stelle, nämlich an den methoxysubstituierten Kohlenstoffatomen, erfolgt. Ob dieser Austausch einen direkten Zusammenhang mit der Epimerisierung hat, ist noch unklar.

¹ Über diese Untersuchungen soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

² A. I. SCOTT, *Proc. Chem. Soc.* 1958, 195.

³ R. F. CURTIS, C. H. HASSALL, D. W. JONES und T. W. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.* 1960, 4838.

⁴ R. F. CURTIS, C. H. HASSALL, S. NATORI und H. NISHIKAWA, *Chem. & Ind.* 1961, 1360.

⁵ Mitbearbeitet von J. WÜRSCH.

⁶ J. MACMILLAN, *J. Chem. Soc.* 1959, 1823.

Autoreferat

W. PAULUS und C. H. EUGSTER (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Nachbargruppeneffekte bei Umsetzungen am Palustrin* (wird später als Vorläufige Mitteilung veröffentlicht werden).

C. VON PLANTA (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), *Vergleich von Vitamin-A- und -A₂-Verbindungen mittels Kernresonanzspektroskopie und Röntgenbeugung* (in *Helvetica Chimica Acta* veröffentlicht).

CH. MEYSTRE, K. HEUSLER, J. KALVODA, P. WIELAND, G. ANNER und A. WETTSTEIN (CIBA AG, Basel), *Über einige intramolekulare Radikalreaktionen und ihre Anwendung auf Steroide*

Die intramolekulare Substitution der angulären Methylgruppen bei Steroiden ausgehend von O-Radikalen aus 6 β -, 11 β - und 20-Hydroxy-Verbindungen wird diskutiert. Eine besonders günstige Methode zur Herstellung dieser Radikale stellt die homolytische Spaltung der entsprechenden Hypojodite dar, welche aus den Alkoholen durch Einwirkung von Schwermetallsalzen (Blei-IV-, Quecksilber-II- oder Silbersalzen) und Jod oder mit Jodsuccinimid (bzw. Bromsuccinimid und Jod) hergestellt werden können.

Die gebildeten O-Radikale entreißen einer in geeigneter Lage vorhandenen Methylgruppe ein Wasserstoffatom. Die dabei entstehenden C-Radikale liefern je nach den umgebenden Gruppen verschiedene Produkte. So verbinden sich 20-Hydroxy-18-C-Radikale mit den im Reaktionsmedium enthaltenen Jodatomen und liefern 20-Hydroxy-18-jodide; letztere können in einer analogen Reaktionsfolge weiter substituiert werden, wobei in hoher Ausbeute 18-disubstituierte Produkte, d. h. Derivate von 18-Oxosteroiden, entstehen. Bei 18-C-Radikalen aus 20-Cyanhydrinen führt die intramolekulare Reaktion zu 18-Cyano-20-ketonen. Falls die Reaktionszentren in den als Zwischenprodukte postulierten, aus 6 β -O- bzw. 11 β -O-Radikalen entstehenden 19-substituierten Verbindungen eine geeignete Konstellation einnehmen können, bilden sich 6 β -, 19- bzw. 11 β -, 19-Äther.

Eine ausführlichere Beschreibung der besprochenen Reaktionen wird demnächst in *Experientia* erscheinen. Autoreferat

P. A. STADLER, A. J. FREY und F. TROXLER (SANDOZ AG, Basel), *Selektive Reduktion und Dehydrierung von Lysergsäurederivaten in Stellung 2,3*

Mit Ausnahme der speziell säureempfindlichen genuinen Peptid-Alkaloide ließen sich alle Lysergsäurederivate mit einem Überschuß von Zinkstaub und konzentrierter Salzsäure bei Zimmertemperatur innert einiger Stunden in stereospezifisch verlaufender Reduktion mit guten Ausbeuten zu 2,3-Dihydro-lysergsäure-derivaten reduzieren. Unter den genannten Reaktionsbedingungen wurde die alizyklische Doppelbindung in Stellung 9,10 nicht angegriffen. Epimerisierung der Säureamidgruppierung in Stellung 8 trat nur in wenigen Fällen in merklichem Ausmaße auf. Bei den neu hergestellten 2,3-Dihydro-lysergsäure-derivaten handelt es sich um gut kristallisierte Verbindungen, die im Gegensatz zu den Ausgangsmaterialien negativ auf die Farbreaktionen von KELLER und VAN URK reagieren und zwei basische Stickstoffatome im Molekül besitzen. Die Struktur der Reduktionsprodukte wurde unter anderem dadurch bewiesen, daß sich 1-Methyl-2,3-dihydro-lysergsäure-derivate mit Quecksilber-II-Acetat in Eisessig mit Ausbeuten von über 70% zu 1-Methyl-lysergsäure-derivaten zurück dehydrieren ließen. Bei in Stellung 1 unsubstituierten Verbindungen waren die Ausbeuten an Dehydrierungsprodukt deutlich geringer.

Diese Arbeit wird zu einem späteren Zeitpunkt im Detail publiziert werden. Autoreferat

ST. GUTTMANN et R. A. BOISSONNAS (SANDOZ S.A., Bâle), *Synthèse de nouveaux analogues de l'oxytocine et de la vasopressine*

Les six nouveaux homologues suivants de l'oxytocine et de la vasopressine ont été synthétisés:

- A: Ac-Sér-Tyr-Sér-CyS-Tyr-Phé-Glu(NH₂)-Asp(NH₂)-CyS-
-Pro-Lys-Gly-NH₂
- B: Ac-Sér-Tyr-CyS-Tyr-Phé-Glu(NH₂)-Asp(NH₂)-CyS-
-Pro-Lys-Gly-NH₂
- C: H-His-Sér-CyS-Tyr-Phé-Glu(NH₂)-Asp(NH₂)-CyS-
-Pro-Lys-Gly-NH₂
- D: H-Sér-His-CyS-Tyr-Phé-Glu(NH₂)-Asp(NH₂)-CyS-
-Pro-Lys-Gly-NH₂
- E: H-His-Sér-CyS-Tyr-Ile-Glu(NH₂)-Asp(NH₂)-CyS-
-Pro-Leu-Gly-NH₂
- F: H-Sér-His-CyS-Tyr-Ile-Glu(NH₂)-Asp(NH₂)-CyS-
-Pro-Leu-Gly-NH₂

Le peptide A a été synthétisé selon le schéma (3 + 3) + 6, le peptide B selon le schéma (2 + 3) + 6, le peptide C selon les deux schémas (2 + 3) + 6 et 2 + 9, et les peptides D, E et F selon le schéma 2 + 9. Les condensations entre les peptides intermédiaires ont été effectuées selon la méthode à l'azide. Les essais biologiques ont montré que les endécapeptides C et D possédaient *in vivo* une activité CRF intéressante.

Autoréfééré

P. LERCH und L. KREIENBÜHL (Institut für anorganische Chemie der Universität Bern), *Die Anwendung radiochemischer Analysemethoden zur Bestimmung von Zink- und Calciumspuren in Gallium* (als Kurze Mitteilung auf Seite 519 veröffentlicht).

P. LERCH und Mme A. VOGEL-LUDIN (Institut de Radiophysique Appliquée de l'Hôpital Universitaire, Lausanne), *Auto-atténuation de la radiation β dans les sources radioactives épaisses* (als Kurze Mitteilung auf Seite 522 veröffentlicht).

P. LERCH, M. QUIJANO und G. BANNA (Institut de Radiophysique Appliquée de l'Hôpital Universitaire, Lausanne), *Détermination de faibles quantités de radiostrontium dans les os humaines* (als Kurze Mitteilung auf Seite 524 veröffentlicht).

KLAUS BERNAUER und S. FALLAB (Institut für anorganische Chemie der Universität Basel), *Zum Mechanismus der Metallkomplexbildung von Phthalocyanintetrasulfonsäure*

Phthalocyanintetrasulfonsäure (H₂PTS) wurde als wasserlösliche Modellverbindung für die zahlreichen natürlichen makrozyklischen Pyrrolfarbstoffe verwendet, um die Reaktivität solcher Systeme zu studieren. Es konnte gezeigt werden, daß vom Liganden ein Wasserstoffion abgespalten werden muß, bevor der Einbau eines Metallions erfolgen kann (1). Das



reaktive Monoanion (HPTS) besitzt, wie aus dem Absorptionspektrum zu entnehmen ist, vermutlich eine den Metallkomplexen ähnliche Struktur. Die Dissoziation der N-H-Bindung erfolgt so langsam, daß sich das Säure-Basen-Gleichgewicht bei einer genügend raschen Metallkomplexbildung, die als bimolekulare Reaktion zu formulieren ist (2), nicht einstellen vermag.



Die Reaktion mit Cu²⁺ stellt damit einen der seltenen Fälle dar, in denen die Komplexbildungsgeschwindigkeit durch die Säuredissoziationsgeschwindigkeit des Liganden bestimmt ist.

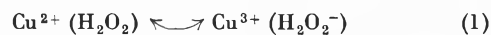
Ein erster Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten mit verschiedenen Metallionen der 3d-Periode ergab die Relation Cu²⁺ >> Zn²⁺ > Co²⁺ > Mn²⁺ >> Ni²⁺. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wurde studiert.

Autoreferat

S. FALLAB (Institut für anorganische Chemie der Universität Basel), *Kinetik der homogenen Oxydationskatalyse von Kupferphthalocyanintetrasulfonsäure*

Die durch ionisierende Strahlung hervorgerufene Schädigung von Organismen führt primär über Reaktionen der Radikale HO₂ und OH und von Wasserstoffperoxyd mit wichtigen biochemischen Komponenten. «Schadenreaktionen» von H₂O₂ sind im Organismus vermutlich durch Enzyme und Metallchelate katalysiert. In der vorliegenden Arbeit wird der Mechanismus der Oxydation von *o*-Phenylendiamin in Gegenwart von Cu²⁺ bzw. der Cu(II)-Chelate von Triäthylentetramin, 1,2-Dipicolyläthylendiamin und Phthalocyanintetrasulfonsäure untersucht.

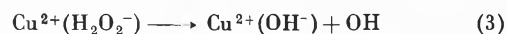
Eine genaue kinetische Analyse der Reaktion zeigt, daß der Oxydation die Bildung eines Assoziates Cu(H₂O₂)²⁺ vorgelegt ist und daß sich die eigentliche Oxydation innerhalb eines ternären Komplexes Cu(H₂O₂)(*o*-Phenylendiamin)²⁺ abspielt. Aus den Versuchen mit Kupferphthalocyanintetrasulfonsäure läßt sich schließen, daß der Elektronenübergang vom Substrat auf H₂O₂ durch das zentrale Metall hindurch erfolgen muß. Als erste Phase der Oxydation muß die Ausbildung eines Charge-Transfer-Komplexes mit formal 3 + wertigem Kupfer angenommen werden (1).



Als dann erfolgt die Oxydation des Substrats (-NH₂) durch Cu³⁺ (2), die den Ladungsübergang vollständig macht. Die



O-O-Bindung im Oxydationsmittel wird durch das Extralektron so stark labilisiert, daß eine Spaltung (3) eintritt.



Das dabei entstehende OH-Radikal kann seinerseits in rascher Folgeaktion ein Substratmolekül oxydieren.

Autoreferat

W. F. GRÜTTER und B. H. MESSIKOMMER (CIBA AG, Basel), *Die katalytische Oxydation von Naphthalin als Beispiel für die Lösung eines reaktionstechnischen Problems mit Hilfe nicht-linearer Regression*

Stellt man sich, wie das heute oft der Fall ist, bei der technischen Realisation eines Verfahrens das Problem, eine optimale Lösung unter Umgehung möglichst vieler experimenteller Zwischenstufen zu finden, so ist es unumgänglich, dem zeitlichen Ablauf des Reaktionsgeschehens in adäquater Weise Rechnung zu tragen. Auch wenn zur Beschreibung dieses Ablaufes unter Umständen ein Modell ausreicht, dessen Wahl auf rein mathematischen Erwägungen beruht, so werden wir in jedem konkreten Fall natürlich denjenigen Modellen den Vorzug geben, welche unter Berücksichtigung des tatsächlichen Reaktionsgeschehens aufgestellt sind. Will oder muß man, z. B. aus Gründen der experimentellen Einfachheit, auf eine exakte und direkte Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten verzichten, so können mit Hilfe eines rechnerischen Streuungsausgleichs trotzdem die notwendigen Parameter mit genügender Genauigkeit gefunden werden. Der Rechenaufwand wird allerdings, besonders bei nichtlinearen Modellen, ziemlich groß, und es wird notwendig, eine elektronische Rechenmaschine einzusetzen.

Das Vorgehen bei dieser Methode wird am Beispiel der katalytischen Oxydation von Naphthalin mit Luft in der Gasphase erläutert. Dem experimentell festgestellten, bestimmten Reak-

tionsbedingungen und bestimmten Katalysatoren entsprechen den zeitlichen Verlauf der Ausbeuten ist zunächst ein allgemeines Reaktionsschema zugrunde zu legen. Bei Beschränkung auf die drei wichtigsten Reaktionskomponenten Naphthalin, Naphthochinon und Phthalsäureanhydrid kann aus verschiedenen Möglichkeiten auf Grund besonderer Kriterien, wie Anfangsgeschwindigkeiten, Selektivitäten, Lage von Ausbeutemaxima und Einfluß der Anfangskonzentrationen, eine spezielle Wahl getroffen werden. Dabei wird gefunden, daß der Reaktionsablauf sehr gut durch eine Kombination von einer Parallel- mit einer Folgereaktion beschrieben wird, in welcher das Phthalsäureanhydrid sowohl direkt aus Naphthalin wie über die Zwischenstufe Naphthochinon je nach Reaktionen erster Ordnung gebildet wird. Aus den zugehörigen, kinetischen Differentialgleichungen gewinnt man durch Integration die Beziehungen, welche die Abhängigkeit der Konzentrationen bzw. Ausbeuten von der Verweilzeit mit den gesuchten Geschwindigkeitskonstanten als Parameter wiedergeben. Zur Bestimmung dieser Konstanten kann man nun eine solche Beziehung als Regressionsgleichung für den experimentellen Befund benützen. Da der Ausdruck in den zu bestimmenden Konstanten nicht linear ist, führt die Minimierung der Fehlerquadratsumme über die Differentiation zu einem Gleichungssystem, welches nicht ohne weiteres lösbar ist. Es ist deshalb vorteilhafter, insbesondere im Hinblick auf die maschinelle Auswertung, schrittweise unmittelbar die Restquadratsumme zu einem Minimum zu bringen. Ausgehend von den Werten der r -ten Näherung wird die $(r+1)$ -te Näherung in eine Taylorreihe entwickelt, wobei man nach den linearen Gliedern ab-

zu berechnen. Werden außerdem auf diese Weise die Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Reaktionstemperaturen bestimmt, so ist die Berechnung eines optimalen Temperaturprofils möglich. Damit nähert man sich entscheidend der eingangs gestellten Forderung, eine optimale Lösung unter Umgehung möglichst vieler experimenteller Zwischenstufen zu finden.

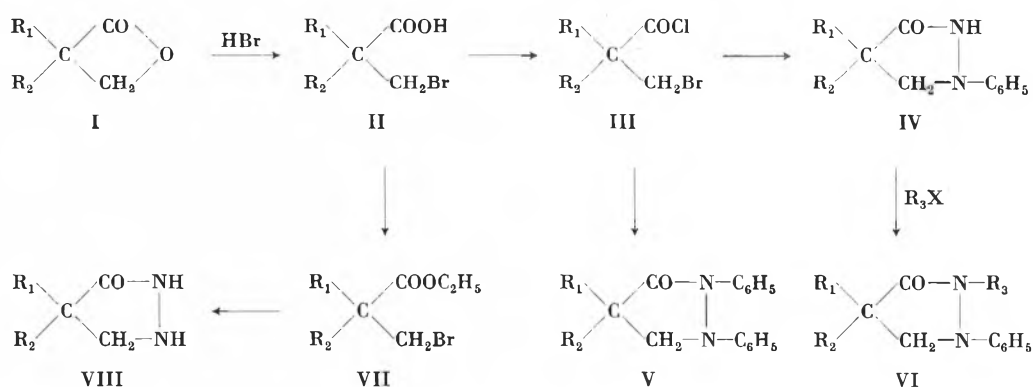
Eine ausführliche Publikation des Vortrages wird in den *Helvetica Chimica Acta* erfolgen. *Autoreferat*

CH. WEISSMANN, H. SCHMID und P. KARRER (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Über einige Umwandlungen des Strychanons (in extenso in Helvetica Chimica Acta veröffentlicht).*

B. J. R. NICOLAUS, L. MARIANI und E. TESTA (Lepetit Sp.A., Milano), *Reaktionen mit α -substituierten β -Propiolactonen III. 4-Mono- und 4,4-disubstituierte 3-Pyrazolidinone*

Im Rahmen einer Untersuchung über Substanzen, die potentiell auf das Zentralnervensystem wirksam sind, haben wir nun eine Reihe neuartiger in Stellung 4 mono- und disubstituierter 3-Pyrazolidinone synthetisiert, welche zum Teil auch am Stickstoff verschiedene Reste tragen.

Die Herstellung der 1-Phenyl- (IV) und 1,2-Diphenyl-3-pyrazolidinone (V) erfolgte durch Umsetzung der α -substituierten β -Brompropionsäurechloride (III) mit Phenylhydrazin bzw. Hydrazobenzol, diejenige der am Stickstoff unsubstituierten 3-Pyrazolidinone (VIII) aus den α -substituierten β -Brompropionsäureestern (VII) mit wasserfreiem Hydrazin.



bricht. Die Einführung der Koeffizientendifferenzen dieser beiden Näherungen

$$\Delta k_j^{(r)} = k_j^{(r+1)} - k_j^{(r)}$$

führt zu einem Ausdruck für die Restquadratsumme, welcher in $\Delta k_j^{(r)}$ linear und daher direkt zu minimieren ist. Man erhält nacheinander die Regressionskoeffizienten für jede Näherung, berechnet aus diesen die entsprechende Restquadratsumme und vergleicht sie mit derjenigen der vorangehenden Näherung. Das Vorgehen wird so lange fortgesetzt, bis die Differenz der letzten zwei Restquadratsummen einen vorgeschriebenen, kleinen Wert erreicht oder unterschreitet. Die Güte der Konvergenz hängt dabei wesentlich von den Anfangswerten (k)⁽⁶⁾ ab; unter ungünstigen Umständen ist auch eine Divergenz möglich. Im vorliegenden Beispiel konnte die Rechnung, welche auf einer Datenverarbeitungsanlage vom Typ IBM 650 durchgeführt wurde, nach 15 Iterationsstufen abgebrochen werden.

Die gesamte Rechnung wird für verschiedene Katalysatoren wiederholt. Man ist damit in der Lage, für jeden ausgewählten Katalytyp den entsprechenden optimalen isothermen Reaktor

Durch Alkylierung der 1-Phenyl-3-pyrazolidinone IV gelangte man zu den 1-Phenyl-2-alkyl-3-pyrazolidinonen VI.

Die Ringschlußreaktion wird durch die Gegenwart von zwei Substituenten am C-Atom 2 erleichtert, vermutlich als Folge des Thorpe-Ingold-Effektes und weiterer Momente reaktionskinetischer Natur.

Die 3-Pyrazolidinone VIII sind mäßig bis gut löslich in Wasser und reagieren amphoter; sie sind sehr starke Reduktionsmittel. Die 1-Phenyl-3-pyrazolidinone IV verhalten sich wie einbasische Säuren, und als solche können sie titriert werden. Die 1-Phenyl-2-alkyl- und die 1,2-Diphenyl-3-pyrazolidinone sind neutrale, lipophile Stoffe.

Die Konstitutionsformel für die 3-Pyrazolidinone stützt sich auf das durchsichtige Herstellungsverfahren, die Bruttozusammensetzung, die IR-Spektren, das Verhalten gegen Säuren und Alkalien und wurde durch hydrolytische und oxydative Abbaureaktionen weiter erhärtet.

Die meisten der beschriebenen 3-Pyrazolidinone wurden im Tierversuch auf ihre entzündungshemmenden Eigenschaften untersucht. Einige der geprüften Verbindungen zeigen anti-phlogistische Wirkung, welche zum Teil derjenigen von Phenylbutazon deutlich überlegen ist. *Autoreferat*

C. H. EUGSTER und P. BOSSHARD (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Abnormale Diels-Alder-Reaktionen zwischen 2-Acetylbenzochinon und Furanen. 3. Mitteilung in der Reihe «β-Hydroxyfurane»* (als Vorläufige Mitteilung auf Seite 528 veröffentlicht).

C. H. EUGSTER und P. BOSSHARD (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Umsetzungen am 2-Acetyl-3-(α-Furyl)-1,4-benzochinon. 4. Mitteilung in der Reihe «β-Hydroxyfurane»* (als Vorläufige Mitteilung auf Seite 530 veröffentlicht).

H. ACKERMANN und P. DUSSY (J. R. Geigy AG, Basel), *Nucleophile Substitutionsreaktionen an Chlorpyrimidinverbindungen. Kein Manuskript eingegangen.*

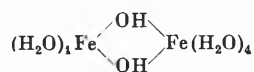
P. SCHINDLER (Institut für anorganische Chemie der Universität Bern), *Die Löslichkeit von Scandiumhydroxid. Ein Beitrag zur Untersuchung komplizierter heterogener Gleichgewichte (in Helvetica Chimica Acta veröffentlicht).*

W. FEITKNECHT, A. LUDI und H. ARN (Institut für anorganische Chemie der Universität Bern), *Farbe und Lichtabsorption von Hydroxokomplexen, festen Hydroxiden und Oxiden von dreiwertigem Eisen*

Die beiden ersten sehr schwachen Banden des blaßvioletten $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ -Ions ($\lambda \sim 800$ und $500 \text{ m}\mu$) können als Elektronenübergang vom Grundterm auf den im oktaedrischen Feld aufgespaltenen ersten Anregungsterm des Fe^{3+} -Ions gedeutet werden¹. Der sehr starke Anstieg der Lichtabsorption im Ultravioletten, mit einem Maximum bei $250 \text{ m}\mu$, ist einer Ladungsübertragung der deformierten Wassermolekel auf das Fe^{3+} zuzuschreiben².

Bei der Hydrolyse werden die Eisen (III) salzlösungen gelb, da sich die Hydroxokomplexe $\text{FeOH}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^{3+}$ und in kleinerer Menge $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ bilden³. Zu Eisen (III)-perchloratlösung kann man fast die äquivalente Laugenmenge zuführen, bevor eine Fällung entsteht. Die Lösungen werden aber mit zunehmender Laugenmenge intensiver braun gefärbt. Nach MICHAELIS⁴ enthalten diese Lösungen neben den erwähnten Hydroxokomplexen amorphes kolloidgelöstes Eisen (III)-hydroxid. Die Lichtabsorption solcher Lösungen ist bis jetzt nur im Ultravioletten untersucht worden.

An Stelle der ersten Bande des $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ -Ions fanden wir in gelben Lösungen eine intensivere, verbreiterte, in drei sehr ausgeprägte Maxima (960 , 830 und $740 \text{ m}\mu$) aufgespaltene Bande. Diese dürfte vom dimeren Hydroxokomplex herühren, dem wahrscheinlich die Konstitution



zuzuschreiben ist. Die zweite, dem Spektrum des $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ entsprechende Bande wird durch die auf Ladungsübertragung zurückzuführende, schon bei etwa $600 \text{ m}\mu$ einsetzende starke Lichtabsorption überdeckt. Ein bei $\sim 350 \text{ m}\mu$ auftretendes Maximum kann dem Ion $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ zugeschrieben werden².

Mit zunehmender Laugenmenge, d. h. mit zunehmendem Gehalt an kolloidem amorphem Eisen (III)-hydroxid, werden die drei Maxima des Hydroxokomplexes mehr und mehr von einer breiten diffusen Bande überdeckt, der Beginn der Ladungsübertragung verschiebt sich weiter nach Rot, und die Maxima bei 350 und $250 \text{ m}\mu$ verschwinden. Wird das amorphe Hydroxid durch Ultrazentrifugieren abgetrennt, so erscheinen diese Maxima wieder.

Die Reflexionsspektren von gelbem α - und β - FeOOH zeigen zwei Banden, ähnlich wie das $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ -Ion, aber nach längeren Wellen verschoben. Die Absorption durch Ladungsübertragung beginnt bei $\lambda \sim 580 \text{ m}\mu$. Beim braunen γ - FeOOH ist das erste Maximum noch etwas weiter ins Infrarote verschoben, das zweite Maximum ist aber schwächer ausgeprägt und durch die früher einsetzende Absorption infolge Ladungsübertragung fast ganz überdeckt. Das feste amorphe Hydroxid zeigt eine noch etwas weiter ins Infrarote verschobene Bande, und die Absorption durch Ladungsübertragung erfolgt noch früher.

Beim α - Fe_2O_3 ist die erste Bande etwas weniger ins Infrarote verschoben als beim α - FeOOH , die Lichtabsorption ist aber im ganzen stärker als bei den Hydroxiden. Infolge der früher einsetzenden Absorption durch Ladungsübertragung ist das zweite Maximum nur schwach ausgeprägt.

Die dem Eisenion zuzuschreibenden Absorptionsbanden der festen Hydroxide und Oxide entsprechen demnach ganz denjenigen des $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ions, sind aber nach längeren Wellen verschoben, und die Lichtabsorption ist wesentlich verstärkt. Beim Fe^{3+} -Ion verschieben sich die Absorptionsbanden mit zunehmender Stärke des Feldes nach längeren Wellen¹. In diesem Falle nimmt demnach die Stärke des Ligandfeldes in der Reihenfolge H_2O , O^{2-} , OH^- zu.

Die Lichtabsorption infolge Ladungsübertragung von OH^- und O^{2-} beginnt bei wesentlich längeren Wellen als beim Hexaquo-Ion, O^{2-} und OH^- werden demnach durch das Fe^{3+} -Ion stärker deformiert als die H_2O -Molekel. Die Farbe der festen oxidischen Eisen (III)-Verbindungen ist also zur Hauptsache durch die Absorption dieser Ionen bedingt. Die Unterschiede der Absorptionsspektren der verschiedenen Eisenhydroxid- und Oxidmodifikationen dürften im wesentlichen durch Einflüsse der in äußeren Sphären koordinierten O^- und OH^- -Ionen bedingt sein.

¹ L. E. ORGEL, *J. Chem. Physics* 23 (1955) 1004.

² L. N. MULAY und P. W. SELWOOD, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 6207.

³ B. O. A. HEDSTROM, *Ark. Kemi* 6 (1953) 1.

⁴ W. MICHAELIS, Bern 1960.

Autoreferat

Economie Wirtschaft Economia

Brasilien

Die SUMOC hat zur stärkeren Überwachung der Devisengeschäfte am 26. Oktober 1961 die Instruktion Nr. 219 erlassen. Darnach können zum Devisengeschäft zugelassene Banken die aus dem Ankauf von Exportdevisen stammenden Beträge nur noch zur Deckung von Wareneinfuhren in der allgemeinen Kategorie verkaufen. Die Banken müssen für die Devisen, die

sie für einen anderen Zweck verkaufen, beim Banco do Brasil zugunsten der SUMOC ein Depot in Cruzeiros in Höhe von 50 % des entsprechenden Betrages mit einer Laufzeit von 180 Tagen hinterlegen. Von dieser Verpflichtung sind die an den Banco do Brasil weiterverkauften Devisen befreit. Somit ist der freie Devisenmarkt praktisch wieder in einen kommerziellen und einen Finanzmarkt aufgespalten, und die Regierung ist damit zum multiplen Wechselkurs und Dirigismus zurückgekehrt.

Ungarn

Ungarn will in den Jahren 1961 bis 1965 drei Milliarden Forint für den Ausbau der Chemieindustrie aufwenden. Das Ziel ist, den Eigenbedarf an Kunststoffen, Chemiefasern, Kunstdünger und Pflanzenschutzmitteln zu decken. Damit sollen jährlich Einfuhren von rund zehn Millionen \$ überflüssig werden.

Rumänien

Im rumänischen Chemiekombinat von Navodari wurde eine zweite Produktionslinie für Schwefelsäure in Betrieb genommen. Das Kombinat soll bis Ende des laufenden Jahres die Schwefelsäureproduktion auf 150 000 t steigern.

Libyen

Auf Grund von Artikel 5 des Zollgesetzes Nr. 19/1954 ist ein am 12. September 1961 veröffentlichtes Dekret in Kraft getreten. Danach ist die Einfuhr von Waren verboten, die Abbildungen ausländischer politischer Persönlichkeiten, ausländischer Symbole, Abzeichen, Medaillen oder Flaggen tragen.

Saudisch-Arabien

Das Gesundheitsministerium hat mit Wirkung ab 7. Oktober 1961 eine Verordnung über die Einfuhr von Medikamenten und Präparaten in Fertigpackungen erlassen. Darnach muß bei der Einfuhr u. a. eine Bestätigung der zuständigen Behörden des Exportlandes vorliegen, wonach solche Waren im Exportland unter dem gleichen Namen und der gleichen Zusammensetzung handelsüblich sind.

Neuseeland

In Neuseeland wird am 1. Juli 1962 ein neuer Zolltarif in Kraft treten. Er bringt neue Zollsätze für viele Waren, wie auch eine neue Eingruppierung der Einfuhrgüter. Hauptziele des neuen Tarifs sind die zollfreie Einfuhr einer Reihe von Rohstoffen und in Neuseeland nicht hergestellter Waren sowie ein tragbarer Zollschutz von im Inland hergestellten Produkten.

Ostafrika

Die Vick International, eine Tochtergesellschaft der Richardson-Merrel Inc., soll beabsichtigen, in Afrika eine Fabrik für ihre pharmazeutischen Präparate zu errichten.

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat September 1961, verglichen mit September des Vorjahres, folgende Ausfuhren / Einfuhren zu verzeichnen :

Warenbezeichnung	Export				Import				
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	September 1961	Total Jan.-Sept. 1961	September 1960	Total Jan.-Sept. 1960	September 1961	Total Jan.-Sept. 1961	September 1960	Total Jan.-Sept. 1960
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	2400	22200	2391	25175	9794	89544	10354	81859
Organische chemische Erzeugnisse	29	38087	339554	36371	302295	29403	268703	29091	251880
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	32154	287089	30806	260031	5225	42985	3616	35690
Düngemittel	31	87	1548	161	1855	3049	30203	3619	29228
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kite, Tinten	32	33856	341034	34341	315154	5922	59495	5880	51467
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	4919	43216	4290	38204	2980	24606	2764	18293
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	3517	30975	3288	28975	2411	19715	2256	15254
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	566	5686	558	5220	899	8705	885	6598
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegerungen; leicht entzündliche Stoffe	36a	363	2801	71	688	243	1909	155	1240
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37b	36	198	15	107	230	2044	184	1578
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	6383	76000	8685	85708	6121	45816	4828	36250
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktismassen und Kautschukwaren	39	10256	85060	9036	81004	17307	165252	17234	139376
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel ...	div.c	2718	25423	2313	20473	10733	89980	9463	80142
Total		135342	1260784	132326	1164889	94317	848957	90329	748855

a Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10. - b Nur Position 3708.01. - c Die Rubrik «Diverse Kapitel» bezieht sich auf Waren der folgenden Kapitel und Positionen: 5 0508.10, 0514. - 7 0706. - 11 1108, 1109. - 12 1201.30, 1207, 1208. - 13 1301, 1302, 1303. - 15 1502.01, 1503.01, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. - 19 1901, 1902. - 21 2107.10. - 22 2208.20. - 23 2305.01. - 25 2501.40, 2502, 2503, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2519, 2529, 2530, 2531. - 27 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40, 2711, 2712, 2713, 2714.10. - 40 4006.10/20/30. - 48 4812.01. - 59 5910.01.

Die gesamtschweizerische Ausfuhr/Einfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen für den Monat September 1961, kumulativ für Januar bis September 1961, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	September 1961	Total Jan.-Sept. 1961	September 1960	Total Jan.-Sept. 1960	September 1961	Total Jan.-Sept. 1961	September 1960	Total Jan.-Sept. 1960
Maschinen und Apparate	164471	1478073	142885	1280442	96416	920137	78169	653843
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	45552	378814	41650	325170	43441	341118	32855	249420
Optische, medizinische Instrumente und Apparate	31378	251587	25230	219618	15022	130570	10546	95581
Diverse Fahrzeuge	4667	47504	5941	49377	67400	812522	50572	655086
Diverse Metalle	39782	333628	35291	306726	145823	1273282	123519	939679
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	22652	175064	18686	142858	26386	218032	20163	168931
Uhren	131856	905172	116540	858537	3354	29113	2625	20846
Chemische Erzeugnisse	135342	1260784	132326	1164889	94317	848957	90329	748855
Textilien	94352	753974	86381	729633	96443	799237	87000	689975
Erzeugnisse übriger Industrien	101949	755180	94695	700980	376727	3151791	326503	2785394
Total	772001	6339780	699625	5778230	965329	8524759	822281	7007610

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Properties and Structure of Polymers. Von A. V. TOBOLSKY. X+331 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, New York/London 1960. Gebunden \$ 14.50. – Der Autor ist auf Grund seiner zahlreichen Publikationen über Zusammenhänge zwischen Eigenschaften und Struktur makromolekularer Stoffe bestens bekannt und gilt als Autorität auf diesem speziellen Gebiet der physikalischen Chemie der Polymeren. Ziel des vorliegenden Buches ist die Darstellung der Grundprinzipien über das mechanische Verhalten hochpolymerer Stoffe in Funktion der molekularen Architektur und der thermodynamischen Zustände. Kapitel I behandelt die Elastizität fester Stoffe und Viskosität von Flüssigkeiten und abschließend das viskoelastische Verhalten am Beispiel des Maxwell'schen Modells als Grundlage für den folgenden Stoff. In Kapitel II werden einige für die Physik der Hochpolymeren wichtige Zustände besprochen (amorphe und kristalline Zustände, Thermodynamik und Kinetik der Kristallisation, kinetische Theorie der Kautschukelastizität u. a. m.). Die folgenden Kapitel behandeln das viskoelastische Verhalten rein modellmäßig mathematisch und auf Grund praktischer Messungen an Hochpolymeren. In einem letzten Abschnitt wird schließlich die chemische Spannungsrelaxation an verschiedenen Stoffen sowie Polymerisationsgleichgewichte diskutiert. Ein Anhang enthält die mathematischen Ableitungen bestimmter Größen und Zustände auf die im Text Bezug genommen wird. Jeder Abschnitt eines Kapitels schließt mit einer sehr ausführlichen Quellenangabe der jüngsten Literatur. Obschon die Behandlung der sehr komplexen Fragen betont mathematisch durchgeführt ist, wird das vorliegende Buch auch dem mehr praktisch orientierten Chemiker eine Fülle von wertvollen Erkenntnissen und Zusammenhänge vermitteln. Dem Physiker und Physikochemiker, der mit hochmolekularen Substanzen arbeitet, wird der neue «Tobolsky» ein wertvoller Ratgeber sein. Druck, Darstellung und Aufmachung sind einwandfrei, so daß gesamthaft das Buch bestens empfohlen werden kann.

F. Held

Einführung in die organische Chemie. Von F. KLAGES. XVI + 571 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1961. Gebunden DM 28.–. – Der «große Klages», wie man das dreibändige Lehrbuch zum Unterschied von seinem eben erst erschienenen sehr ansprechenden kleinen Bruder nennen könnte, wurde bereits früher besprochen (*Chimia* 12 [1958] 338, 14 [1960] 33), so daß hinsichtlich der Stoffeinteilung, welche in beiden Werken die gleiche ist, keine besonderen Bemerkungen notwendig sind. – Beim Erarbeiten des Stoffes hat der Lernende oft das Bedürfnis, in manche Fragen und Probleme tiefer einzudringen. Diesem Wunsche kommt der Verfasser nach, indem er an vielen Stellen die betreffenden Kapitel und Abschnitte des großen Lehrbuches zitiert. In mnemotechnischer Hinsicht hat der Autor wichtige Sätze und Gesetzmäßigkeiten durch starke dreifache Leit-

linien hervorgehoben und, wie im großen Lehrbuch, so sind auch in seiner «Einführung» sehr reaktionsfähige Verbindungsgruppen als große, fettgedruckte, zentralangelegte Formelbilder gekennzeichnet, um welche die zahlreichen Reaktionsprodukte übersichtlich angeordnet sind. – Als besonders interessante und nützliche Neuerung sind dem Lehrbuch sogenannte «Raumformeln» als Einstecktafeln beigegeben, denn gerade für den Anfänger dürften solche Raumbilder eine große Erleichterung für das Verstehen stereochemischer Probleme sein. Zur Betrachtung dieser Bilder ist eine blaurote Brille beigelegt. Für die gelungene geometrische Konstruktion dieser Raumbilder zeichnet Lehramtsassessor PETER GMEINDL. – Schließlich seien noch die vier großen Ausschlagtafeln erwähnt, die für die Vielfalt der Syntheseprodukte aus Acetylen, Kohlenoxyd und Benzol zeugen. Die größte Tafel zeigt die Konfiguration und Totalsynthese der Zucker. – Das gelungene Werk ist gleichermaßen wertvoll für das Chemiestudium als Haupt- oder Nebenfach sowie besonders auch für diejenigen, welche die Studienrichtung «Biochemie» gewählt haben, sind doch nicht weniger als 150 Seiten den Naturstoffen gewidmet, einschließlich der für die Biochemie so wichtigen Kapitel der «Zwischenmolekularen Wechselwirkungen» und der Stereochemie.

H. Schaltegger

Fortschritte der Verfahrenstechnik, Band 4, 1958/59. Von H. MIßNER und U. GRIGULL. XX + 982 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1961. Gebunden DM 99.–. – Das in zweijährigem Turnus erscheinende Jahrbuch liegt in seiner vierten Folge vor und enthält auf beinahe tausend Seiten eine von namhaften Fachleuten bearbeitete Zusammenfassung und Besprechung von über 8000 Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Verfahrenstechnik. Die Schriftleitung hat sich entschlossen, in ihrem neuesten Band, welcher die Jahre 1958/59 betrifft, in geschickter Auswahl gewisse Fachgebiete wegzulassen, um den Umfang des Jahrbuches nicht mehr zu vergrößern. Die klar zusammengefaßten einzelnen Abschnitte vermitteln dem Leser einen einzigartigen Überblick über die Fortschritte auf einem in sich geschlossenen Fachgebiet, und die außerordentlich große Zahl übersichtlich geordneter Schriftumsangaben verleiht dem Buch den Wert eines Nachschlagewerkes. Das vom Verlag mit Sorgfalt ausgestattete Werk kann jedem auf dem verfahrenstechnischen Gebiet tätigen Praktiker und Wissenschaftler nur von Nutzen sein.

A. Guyer

Electronic Packaging with Resins. A Practical Guide for Materials and Manufacturing Techniques. Von C. A. HARPER. XII + 339 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1961. Gebunden 85 s. 6 d. – Lösungsmittelfreie, kalt oder warm vergießbare Kunstharze, die durch eine chemische Reaktion in feste, porenfreie

Produkte übergeführt werden können, haben in der Elektronik in den letzten Jahren eine sehr große Bedeutung gewonnen. In der Hochspannungstechnik und in der Elektrotechnik liegen die Hauptanwendungsgebiete dieser Kunstharze. Man hat wohl schon lange die Phenolharze und die Cardanolharze gekannt, doch haben diese gegenüber den Polyester- und Epoxydharzen mit allen ihren Kombinationen und Abwandlungen nur eine geringe Bedeutung erlangt. – Der Verfasser behandelt in seinem Werk die in der Elektrotechnik gebräuchlichsten Typen. Zuerst werden die Vor- und Nachteile der vergossenen Apparateile und Schaltungen diskutiert, dann die gebräuchlichsten Harztypen und schließlich Prüfmethode und Gießtechnik. Die Epoxydharze werden, ihrer Bedeutung entsprechend, am ausführlichsten behandelt, wobei die verschiedenen Harz-Härter-Kombinationen und die Eigenschaften der entsprechenden gehärteten Produkte besprochen werden. Gerade für das Vergießen von Elementen elektronischer Steuerungen kann das Verhalten in der Wärme, d. h. ein eventuelles Erweichen, von Bedeutung sein und ebenfalls die Änderungen der elektrischen Eigenschaften mit der Temperatur. Für eine Reihe von Systemen werden diese Daten angegeben. Neben den lösungsmittelfreien Siliconharzen und -kautschuktypen wird auch etwas über anorganische Einbettmaterialien berichtet, ein Gebiet, wo unsere Kenntnisse noch sehr spärlich sind, wo aber in den nächsten Jahren sicher größere Anstrengungen gemacht werden müssen. Das Buch gibt selbstverständlich keine Rezepte, wie einzelne Probleme gelöst werden müssen. Die Anforderungen variieren ja auch von Fall zu Fall sehr stark. Es erlaubt aber einem Chemiker oder an der Chemie interessierten Elektroingenieur, sich einen Überblick über dieses Spezialgebiet zu verschaffen, und kann als Ausgangspunkt für eigene Versuche dienen. Es ist dem Verfasser gelungen, einen guten Überblick über dieses Gebiet zu geben. Für eine kommende Auflage wäre es wünschenswert, wenn auch die europäischen Rohmaterialien berücksichtigt werden könnten.

H. Mosimann

Quantitative Organic Microanalysis. Von A. STEYERMARK. 2., erweiterte Auflage. XVIII + 665 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 16.50. – Die quantitative organische Mikroanalyse ist seit langem speziell für die Forschung sowohl an Universitäten als auch in der Industrie unentbehrlich. Seit ihrer Einführung durch PREGL zu Beginn dieses Jahrhunderts haben sich die verschiedenen Methoden jedoch zum großen Teil wesentlich geändert. Die vorliegende 2. Auflage des erstmalig 1951 erschienenen Buches trägt dieser Entwicklung völlig Rechnung, doch hat der Autor in kluger Einsicht nur solche neue Verfahren ausgewählt und aufgenommen, die sich in seinem Laboratorium in der täglichen Praxis bewährt haben. Die Einteilung in die einzelnen Kapitel ist so getroffen, daß auch der Anfänger sich anhand des Buches in die organische Mikroanalyse einarbeiten kann. Andererseits sollte es ohne weiteres möglich sein, auf Grund dieser systematischen Anordnung das Buch auch für Lehr- bzw. Unterrichtszwecke zu verwenden. In jedem Kapitel sind ein bis zwei Bestimmungsmethoden ausführlich beschrieben, so daß allein anhand dieser Beschreibungen die betreffenden Apparate aufgebaut und die Bestimmungen ausgeführt werden können. Die überaus zahlreichen Abbildungen (218), die zum Großteil mit genauen Maßangaben versehen sind, sollten diese Arbeit jedem erleichtern. Jedes Kapitel hat zudem einen Abschnitt über «Zusätzliche Informationen», in welchem unter anderem wertvolle Hinweise auf andere Analysemethoden gegeben werden. Besonders zu beglückwünschen ist der Autor zu den Literaturzusammenstellungen am Ende jedes Kapitels. Die Zusammenfassung von Hinweisen in Stoffgruppen ist eine ausgezeichnete, zur Nachahmung in Werken ähnlicher Art empfehlenswerte Idee. Soweit sich bei der Durchsicht der Literaturhinweise überblicken läßt, ist die einschlägige Fachliteratur bis Mitte 1960 berücksichtigt worden. Einzig der folgende Wunsch sei geäußert: Bei einer weiteren Auflage wäre es empfehlenswert, die Faktoren zur Umrechnung des abgelesenen Stickstoffvolumens (S. 574 ff.) nicht mehr in Form der Logarithmen, sondern als die zugehörigen Numeri anzugeben, da heute in den meisten Laboratorien zur Ausrechnung der Resultate Rechenmaschinen verwendet werden. Abschließend kann gesagt werden, daß das Buch sowohl demjenigen, der daran geht, ein organisches mikroanalytisches Laboratorium einzurichten, als auch allen jenen, die schon längere Zeit auf diesem Gebiet tätig sind, sehr empfohlen werden kann.

W. Schöniger

An Introduction to Transition-Metal Chemistry: Ligand-Field Theory. Von I. E. ORCI. 180 Seiten. Verlag Methuen & Co. Ltd., London, und John Wiley & Sons, New York 1961. Gebunden 25 s. – Das Wort «Einführung» im Titel will nicht sagen, daß die Lektüre dieses ersten Buches seiner Art keine grundlegenden Kenntnisse der

quantenmechanischen Bindungslehre verlangt. Vielmehr wird die Ausweitung derselben auf die Chemie der Übergangsmetalle in einfacher Weise dargestellt, d. h. die grundlegenden Probleme einerseits und die Resultate quantenmechanischer Behandlung andererseits werden unter Verzicht auf mathematische Durchführung prägnant und kompakt dargelegt. Dadurch wird der Leser vor dem Verlust des Kontaktes mit den chemischen Tatsachen bewahrt. Er hat das Privileg, von der Werkstatt eines Theoretikers aus informiert zu werden, der selber wesentlich zur Entwicklung der Ligandfeldtheorie beigetragen hat. Man wird zwangsläufig an die noch ungeklärten Fragen herangeführt, was zusammen mit der «weitgehend durch persönliche Interessen bestimmten Auswahl des Stoffes» eine Atmosphäre von Aktualität schafft. Die ersten Kapitel legen die Basis fest, auf der die Interpretation der Ligandfeldtheorie bezüglich Stereochemie, Ionenradien und Stabilität und auch der Spektren im Prinzip verstanden werden kann. Einige Aspekte der Ligandaustausch- und Redox-Reaktionen ergeben sich aus den vorgängig gewonnenen Resultaten über d^n -Elektronensysteme in Ligandfeldern. Die Schwierigkeiten, die mit der Frage «Kovalente oder ionische Bindung?» verbunden sind, sowohl in der Fragestellung wie in der Untersuchung, werden eingehend besprochen. Die Kapitel «Tiefste Valenzstufen der Übergangsmetalle» und «Komplexe mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen» führen in die aktuellen Gebiete, wo bis heute ausgedehnte quantitative Bearbeitung der Probleme noch fehlt. Im Schlußkapitel werden Befunde betreffend Komplexe hochgeladener Ionen zusammengefaßt. Die angenehm beschränkte Zahl der Zitate genügt, um den Zugang zum breiten Feld der Literatur zu verschaffen.

W. Schneider

Advances in Fluorine Chemistry, Vol. 2. Von M. STACEY, J. C. TATLOW und A. G. SHARPE. 220 Seiten. Butterworths, London 1961. Gebunden 45 s. – Der vorliegende 2. Band dieser Reihe (betreffend Band 1 siehe *Chimia* 14 [1960] 274) umfaßt sechs zusammenfassende Berichte aus verschiedensten Gebieten der Fluorchemie, die nur insofern auf einen gemeinsamen Nenner gebracht werden können, als sie sich auf Entwicklungen stützen, die ihren Anstoß mehr oder weniger der Praxis verdanken. C. R. PATRICK behandelt die Thermochemie organischer Fluorverbindungen. Diese ist, abgesehen vom wissenschaftlichen Interesse, von besonderer Bedeutung im Hinblick auf die auffallende thermische Stabilität von fluorhaltigen Kunststoffen, von denen der unter der Bezeichnung Teflon in den Handel gebrachte der bekannteste ist. – Ein Artikel von G. C. FINGER gibt einen Überblick über die Fluorquellen in der Natur und über die industrielle Verwendung des Fluors. – J. R. MAJER berichtet über die Massenspektrometrie von Fluorverbindungen, die wie bei den Produkten der Erdölraffinerie ein geeignetes Hilfsmittel darstellt, um Stoffgemische zu untersuchen, indem jede Molekel ein charakteristisches Spektrum von Spaltstücken liefert. Ferner können Anhaltspunkte über Molekularstruktur und Bindungsfestigkeit gewonnen werden. – J. M. TEDDER bespricht die Fluorierung organischer Verbindungen mit elementarem Fluor vom theoretischen wie vom praktischen Standpunkt aus. – Es folgt eine Besprechung der Fluoride der Aktiniden durch N. HEDGE, die heute sehr gut untersucht sind dank dem Interesse, das ihnen von der Forschung auf dem Gebiete der Kernenergie entgegengebracht wird. Zum Schluß gibt B. C. SAUNDERS einen Überblick über die physiologische Wirkung organischer Fluorverbindungen, die zum Teil im letzten Krieg als chemische Kampfstoffe unruhlich bekannt geworden sind, aber auch günstige pharmakologische Wirkungen aufweisen. Das heute aktuelle Thema der Trinkwasserfluoridierung und der Kariesverhütung wird (dem Titel des Abschnitts entsprechend) nur gestreift. Wie im ersten Band, sind auch hier alle Beiträge reichlich mit Literaturzitaten versehen und werden namentlich dadurch jedem, der sich mit einem der behandelten Gebiete näher zu befassen hat, sehr dienlich sein.

K. Huber

Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie. 3., völlig neu gestaltete Auflage. Band 2/1: *Anwendung physikalischer und physikalisch-chemischer Methoden im Laboratorium*. XII + 1017 Seiten. Verlag Urban & Schwarzenberg, München/Berlin 1961. Gebunden DM 160.–, Einzelpreis 182.–. – Der Einsatz physikalischer und physikalisch-chemischer Methoden im Laboratorium gewinnt zusehends an Bedeutung. Abgesehen davon, daß die Lösung zahlreicher Aufgaben nur mit deren Hilfe möglich ist, zeichnen sich viele dieser Methoden außerdem durch Raschheit und Präzision aus, zwei gewichtigen Forderungen moderner Arbeitsverfahren. – Der Inhalt des vorliegenden Ullmann-Bandes befaßt sich eingehend mit den theoretischen Grundlagen der einzelnen Methoden und den Möglich-

keiten ihrer Anwendung. An Stelle des Studiums oft schwer zugänglicher Spezialliteratur kann sich der Leser in diesem einzigartigen, an Vollständigkeit kaum zu übertreffenden Sammelwerk mit den ihn interessierenden Gebieten vertraut machen. Die textlichen Ausführungen zu den 65 Stichworten stellen ebenso viele in sich abgeschlossene Kapitel dar, deren Gesamtheit dem Werk eine Einheitlichkeit verleiht, die es zum unersetzlichen Nachschlagebuch stempelt. Einige Beispiele aus dem fast unerschöpflich scheinenden Inhalt sind: Fein- und Molekulardestillation, Flüssig-Flüssig-Extraktion, Chromatographie (einschließlich Papier-, Dünnschicht-, Gas-Chromatographie), Ionenaustauscher, Elektrophorese, Dialyse, Spektroskopie im Sichtbaren und UV, Ultrarot- und Raman-, Fluoreszenz-, Reflexions- und Röntgenspektroskopie, Magnetische Elektronen- und Kernresonanz, Massenspektrometrie, Magnetochemie, Dielektrizitätskonstante, Refraktometrie, Polarimetrie, Licht- und Elektronenmikroskopie, Röntgen-, Elektronen- und Neutronenbeugung, pH-Messung, Redoxpotentiale, Elektrochemische Endpunktbestimmung, Hochfrequenztitration, Coulometrie, Polarographie, Phasendiagramme, Calorimetrie, chemische Kinetik, Wägung, Dichte-, Korngrößen-, Oberflächen-Molekulargewichtsbestimmungen, Oberflächenspannung, Viscosimetrie, Ultrazentrifuge, Nephelometrie, Temperatur-Druck- und Dampfdruckmessungen, Erzeugung von Vakuum, hoher und höchster Drucke und Temperaturen. – Besonders aktuell und für den Laien und Fachmann in gleicher Weise wichtig ist der Abschnitt über Handhabung und Verwendung der Isotope. Der Auswertung und Darstellung von Meßreihen, der Fehlerrechnung und der Nomographie sind besondere Kapitel gewidmet. – Mit dem Band 2/1 der Ullmann-Encyclopädie erhält die Reihe des chemisch-technischen Standardwerkes einen wertvollen Zuwachs, dem der Erfolg nicht versagt bleiben wird.

H. Ammann

Mechanisms of Inorganic Reactions. A Study of Metal Complexes in Solution. Von F. BASOLO und R. G. PEARSON. John Wiley & Sons, New York 1958. Gebunden \$ 11.75. – Nachdem in den letzten Jahrzehnten strukturelle und thermodynamische Eigenschaften der anorganischen Stoffe besonders intensiv erforscht wurden, steigt neuerdings die Zahl der Arbeiten, welche reaktionskinetische Probleme diskutieren, stark an. Es ist deshalb höchst angenehm, im vorliegenden Buch eine ausgezeichnete Zusammenfassung der neuesten Ergebnisse zur Hand zu haben. Dabei bedeutet die Tatsache, daß sich die Verfasser (die selbst zahlreiche Untersuchungen über die Kinetik anorganischer Reaktionen durchgeführt haben) auf Reaktionen von Koordinationsverbindungen beschränken, keinen Verlust, da gerade dieses Gebiet, angeregt durch die Kristallfeldtheorie, zurzeit im Vordergrund des Interesses steht. – Die Darstellung umfaßt im wesentlichen drei Teile. Eine knappe Einleitung führt den Leser in die Begriffe der Chemie der Koordinationsverbindungen ein. Anschließend folgt ein Abriss über das Problem der chemischen Bindung in Komplexen. Dabei werden die PAULINGSche «Valence-Bond»-Theorie und die «Molecular-Orbital»-Theorie nur kurz skizziert, während die Grundlagen der elektrostatischen Rechnung einschließlich der Kristallfeldtheorie ausführlicher erörtert werden. Der dritte Teil bespricht die einzelnen Reaktionstypen, wobei Substitutions-, Isomerisierungs- und Racemisierungsreaktionen den größten Raum einnehmen. Die entsprechenden Kapitel enthalten ein großes Tatsachenmaterial und ein ausführliches Literaturverzeichnis.

P. Schindler

Die Elektronenspektren in der theoretischen Chemie. Von C. SANDORFY. Übersetzt und bearbeitet von H. v. HIRSCHHAUSEN. X + 208 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1961. Gebunden DM 28.–. – Dieses Buch ist eine leicht geänderte deutsche Übersetzung des 1959 erschienenen Werkes des bekannten Spektroskopikers SANDORFY. Neu ist ein Anhang mit drei explizite durchgerechneten Beispielen und ein nützlicher, kurzer Katalog von nach Verbindungen geordneten Literaturzitate. – SANDORFY macht sich zur Aufgabe, einen Abriss der halbquantitativen, durch die Quantenmechanik inspirierten Rechnungen der Elektronenstruktur organischer Moleküle zu geben, wenigstens soweit diese für die Ultraviolett-spektroskopie von Wichtigkeit sind. Die einfachen Modelle der Valenzstruktur, die LCAO-Näherung und ihre Verbesserung durch die Mithberücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung und die Methode des freien Elektrons werden durchdiskutiert. Das Buch ist dadurch gekennzeichnet, daß diese Methoden an Beispielen entwickelt werden, wobei Symmetriebetrachtungen in geeigneter Weise eingesetzt werden. – Es ist nicht ganz klar, für welchen Leserkreis diese Darstellung gedacht ist. Einerseits ist das Buch sehr elementar, nach Ansicht des Referenten aber nicht geeignet für eine erste Einführung in die quantenchemischen Begriffe. Es scheint unmöglich, daß ein Anfänger aus den kur-

zen Bemerkungen verstehen kann, warum man «Wellenfunktionen linear kombinieren» kann oder soll, was «Hybridisierung» ist, usw. Wie es bei den meisten Darstellungen der halbempirischen Methoden der Quantenchemie leider üblich ist, wurde auch hier nicht diskutiert, worin eigentlich die Approximationen bestehen. Dadurch wird eine richtige Einschätzung dieser Methoden unmöglich. Die Quantenmechanik und damit die Quantenchemie ist eine wesentlich mathematische Theorie, und es ist ein gefährlicher Irrtum, zu glauben, daß man diese Tatsache dadurch umgehen könne, wenn man soviel als möglich von einer präzisen Formulierung Abstand nimmt. – Das Buch ist aber sicher wertvoll für jemanden, der die elementaren Grundbegriffe der Quantenchemie bereits kennt; es gibt eine gute Übersicht über das, was bis heute mit halbempirischen Methoden im Zusammenhang mit Elektronenspektren bearbeitet wurde. Die ausführliche Diskussion verschiedener Moleküle, die bis zur expliziten numerischen Auswertung dringt, wird ohne Zweifel den Beifall der Chemiker finden.

H. Primas

Progress in Organic Chemistry, Vol. 5. Von J. W. COOK und W. CARRUTHERS. VIII + 172 Seiten. Verlag Butterworths, London 1961. Gebunden 50 s. – Der 5. Band in der von J. W. COOK und neuerdings W. CARRUTHERS herausgegebenen Reihe *Progress in Organic Chemistry* enthält fünf Übersichtsreferate über verschiedene ausgewählte Kapitel aus der organischen Chemie: W. A. WATERS, Homolytic Oxidation Processes (45 S.); J. D. LOUDON, Developments in Hydroxylation of Phenols (27 S.); C. R. RICKETTS, The Chemistry of Dextran (23 S.); J. A. BARLTROP und N. A. J. ROGERS, The Chemistry of the Higher Terpenoids (36 S.); T. NOZOE, Tropylium and Related Compounds (34 S.). – Auf den Wert dieser Publikation wurde bereits in Besprechungen der früheren Bände der Reihe genügend hingewiesen. Man muß den Autoren der einzelnen Beiträge dankbar sein, daß sie sich für die mühsame Arbeit, solche Übersichten zu schreiben, zur Verfügung gestellt haben und dem interessierten Leser so die eigene zeitraubende Verarbeitung der neueren Literatur weitgehend ersparen. Ausstattungsmäßig entspricht der vorliegende Band seinen Vorgängern; bei unverändertem Preis ist er um 84 Seiten weniger umfangreich als der 4. Band.

O. Stamm

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Heterocyclic Compounds, Vol. 7. Von R. C. ELDERFIELD. VIII + 878 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1961. Gebunden \$ 15.00.

Chemical Processing of Reactor Fuels. Von J. F. FLAGG. Nuclear Science and Technology. A Series of Monographs and Textbooks, Vol. I. XII + 530 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 17.50.

Lehrbuch der organischen Chemie. Von H. BEYER. 8. Auflage. XVII + 772 Seiten. Verlag Hirzel, Leipzig 1961. Gebunden DM 23.70.

Actions chimiques et biologiques des radiations, 5. Serie. Herausgegeben von M. HAÏSSINSKY. 282 Seiten. Masson & Cie., Paris 1961. Gebunden 42 NF.

Monographies de chimie organique. Herausgegeben von G. DUPONT, R. LOCQUIN, A. KIRRMANN und G. OURISSON. Vol. IV: *Microanalyse organique élémentaire qualitative et quantitative.* Von R. LEVY. *Détermination des masses moléculaires et des degrés de polymérisation.* Von P. PIGANOL, H. JEAN, G. VALLET und C. WIPPLER. VI + 428 Seiten. Masson & Cie, Paris 1961. Gebunden 82 NF.

Chimie générale: Thermodynamique chimique. Von P. SOUCHAY. Cours de chimie (licence ès sciences). 428 Seiten. Masson & Cie, Paris 1961. Gebunden 48 NF.

An Engineering Theory of Plasticity. Von E. P. UNKSOV. XII + 275 Seiten. Butterworths, London 1961. Gebunden 70 s.

Dosages colorimétriques des éléments minéraux. Principes et méthodes. Von G. CHARLOT. 2., neubearbeitete Auflage. 379 Seiten. Masson & Cie, Paris 1961. Broschiert 45 NF.

Nouveau traité de chimie minérale. Publié sous la direction de P. PASCAL. Tome XV, deuxième fascicule: *Combinaisons de l'uranium.* L + 639 Seiten. Masson & Cie, Paris 1961. Gebunden 122 NF.

Kalium-Symposium 1960: Potassium in the Animal Organism. Proceedings of the 6th Congress of the International Potash Institute, Amsterdam 1960. Herausgegeben vom Internationalen Kali-Institut, Bern 1961. 828 Seiten. Gebunden Fr. 26.–.