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. BOISSONNAS, 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

VOL. 20 · 1966

VERLAG SAUERLÄNDER AARAU

Sauerländer AG Aarau

Originalarbeiten / Liste des publications originales

	Heft Fasc.	Seite Page
Anner G. / J. Kalvoda / P. Wieland: Synthese von biologisch aktiven Steroiden, ausgehend von 7 α-Methyl-östron	12	434
Attias J.: Hydrolyse de la phosphorylcholine en milieu acide	1	17
Balli H. / F. Kersting: Zur Umwandlung von Triazatrimethincyaninen in Azamethincyanine (Kinetik und Chemismus)	9	318
Biétry L.: Kriterien zur Beurteilung von Waagen	5	143
Böhlen B. / M. Bühlmann / A. Guyer: Über die hydrothermale Alterung von Silicagelen	1	32
Bozzato G. / K. Schaffner / O. Jeger: Neuere Ergebnisse des photolytischen Abbaus von O-Acetyl-jervin: Struktur und Photoreaktionen der stickstofffreien Hauptprodukte	4	114
Brooker L. G. S. / D. W. Heseltine / L. L. Lincoln: Der Einfluß des Lösungsmittels auf das Gleichgewicht zwischen den Stereoisomeren der Cyanine	9	327
Buck H. M. / S. J. Oldenburg / L. J. Oosterhoff: Bromkomplexe von 1,1-Diphenyl-äthenen	9	324
Burri K. / W. Jenny: Tetra-*m*-xylylen	11	403
Chopard P. A.: Organophosphorés et accepteurs d'électrons	6	172
Chopard P. A.: The Chemistry of Positive Halogen Organic Compounds. Reactions with Trivalent Phosphorus Derivatives	12	420
Delfour A. / C. Alais / P. Jollès: Structure of Cow's $\varkappa$-Caseino-Glycopeptide: the N-Terminal Octadecapeptide	5	148
Druckrey E. / M. Arguëlles / H. Prinzbach: Photoisomerisierungen zyklischer nichtkonjugierter Diene	12	432
Frei R. W. / Iris T. Fukui / Van T. Lieu / M. M. Frodyma: Die Identifizierung von auf Dünnschichtchromatogrammen getrennten Aminosäuren mittels einer Kombination von Farbe, Reflektionsspektren und R_f-Werten	1	23
Gäumann A.: Differential-Thermoanalyse und Zustandsdiagramm	3	82
Göth H. / H. Schmid: Photoisomerisierung von Benzisoxazolen zu Benzoxazolen	5	148
Grassmann P.: Optimierungsverfahren in der chemischen Industrie	4	101
Haerdi W. / L. Balsenc / D. Monnier: Analyse par activation d'isotopes à courte période: étude du dosage non destructif du hafnium (Hf-179 m, $T = 19$ s) et ses applications	12	429
Heilbronner E.: Zur Klassifikation der Elektronenbanden in aromatischen Systemen	9	330
Henrici-Olivé Gisela / S. Olivé: Polymerisationskinetischer Nachweis von Radikalen im Redox-System $[Co(dipy)_3]^+/CCl/NaBH_4$	1	27
Hirsch B. / E.-A. Jauer / B. N. Baijal: Azapolymethinfarbstoffe durch nucleophile Substitution am Stickstoff	5	147
Hirsch B. / E. Förster: Nach Vilsmeier formylierte Thioäther und Umsetzung der Reaktionsprodukte zu Polymethinfarbstoffen	4	126
Hoffsommer R. D. / D. Taub / N. L. Wendler: Rearrangement in the Estrone Series	8	251
Hopff H.: Über Färbeprobleme von synthetischen Fasern	9	291
Hückel W. / S. Gupté: Solvolyse von Toluolsulfonsäureestern, XXVI: Neoisomenthol	9	276
Hudson R. F. / R. J. G. Searle: Some Nucleophilic Reactions of Aminophosphines	4	117
Hümbelin R.: Ist die elektrostatische Energie eine freie Energie?	5	151
Jennen J. J.: Eine logische Rechtschreibung: Carben-Carbenium. Beitrag zum Problem der Formulierung von Carben	9	309
Jenny W.: Prof. Dr. Robert Wizinger gewidmet	9	265
Jenny W. / K. Burri: Tri-*m*-xylylen	12	436
Kaden T. / S. Fallab: Reaktivität von Koordinationsverbindungen, XVI: Hydrolyse von Vanadium (IV)-Chelaten	2	51
Kölliker H. P. / P. Caveng: Kondensationen mit aliphatischen und zykloaliphatischen Aminen, Iminen und Diaminen in der Anthrachinonreihe	9	281
Lauffer M. A.: Endothermic Polymerization in Biological and Biochemical Processes: Polymerization of Tobacco Mosaic Virus Protein	3	89
Lerch P. / R. Lemp / U. Krähenbühl / J. Bosset: Etude de l'hydrolyse de l'orthophosphate dicalcique dihydraté	12	430
Luck W. A. P.: Zur Frage der Waschechtheit von Textilfärbungen	9	270

	Heft Fasc.	Seite Page
Lüssi H.: Beziehungen zwischen Struktur und Polymerisierbarkeit von Monomeren	11	379
Lüssi H.: Zu den Umvinylierungen mit Oxybenzoesäuren	12	437
Mannweiler U.: Vergleich dreier Methoden zur Bestimmung spezifischer Oberflächen von Pulvern	10	363
Martin R.H. / N. Defay / F. Geerts-Evrard: Couplages intercycles entre protons aromatiques dans certains dérivés mono-aza-aromatiques polycondensés	4	117
Moll H.: Über die saure und alkalische Desaminierung der γ-Aminovaleriansäure	12	426
Monnier D. / R. Daniel / W. Haerdi: Analyse par activation d'isotopes à courte période: les réactions engendrées par les neutrons rapides du réacteur AGN-201-P	12	428
Nair B.C. / H.L. Nigam: Complex Formation of Nickel with Carboxymethylmercaptosuccinic Acid	1	26
Nair P.M. / T.G. Manjrekar / M.K. Unni: Steric Effects in Light Absorption of Violanthrone Derivatives	9	300
Nikolajewski H.E. / S. Dähne / B. Hirsch / E.-A. Jauer: Umsetzungen aliphatischer Immoniumverbindungen mit vinylogen Säureamiden zu langkettigen Polymethinfarbstoffen	6	176
Pataki G. / E. Strasky: Quantitative Thin-Layer Chromatography, V: Direct Fluorometry of Amino Acids as Their Dinitrophenyl-, Dimethylaminonaphtalenesulfonyl- and Phenylthiohydantoin-Derivatives	10	361
Poel D.E. / H. Wehrli / K. Schaffner / O. Jeger: Die UV-Bestrahlung von 3,19-Dioxo-17β-acetoxy-Δ^4-androsten	4	110
Posternak T.: Biochimie des cyclitols	4	106
Rabinowitz J. / A.J.A. van der Wyk: Professor Emile Cherbuliez	1	1
Rabinowitz J.: Sur la formation et la scission des monoesters d'acides du phosphore et de l'acide sulfurique, et sur la réaction des isothiocyanates avec les amino-alcoyl-monoesters de ces acides	1	3
Rabinowitz J. / S. Jaccard / C. Moghissi / M. Verdan: Recherches sur la formation et la transformation des esters, LXIII: Note sur la préparation et la scission des monosters ω-diméthylamino-(trimethylammonium)-propyl (butyl)-sulfuriques	1	20
Reich H.U. / M. Nicolet / P. Guyer: Reaktionskinetische Untersuchungen der Synthese von Äthanolaminen	1	29 411
Rey E.: August Kekulé und seine Bedeutung für die Entwicklung der modernen organischen Chemie	5	
Rey E.: Alfred Werner, Begründer der Koordinationslehre	12	137
Rickli E.E.: Das fibrinolytische Fermentsystem	3	73
Ried W. / W. Kunkel: Über Formazylverbindungen, XIV: *o*-hydroxylierte Formazane durch Kupplung von Arylhydrazonen mit *o*-Chinondiaziden	9	279
Riester O.: Polymethinfarbstoffe	9	330
Roth W.R.: Intramolekulare Wasserstoffverschiebungen	8	229
Schaltegger H. / H. Brändli / M. Neuenschwander: Eine neue Fulvensynthese	8	246
Schaltegger H.: Versuch zu einer allgemeinen Theorie der chemisch-elektrischen Informationsübertragung im tierischen Organismus, 1. Teil	7	197
2. Teil	8	237
3. Teil	11	389
Schoffa G.: Die Anwendung der Elektronenspinresonanz in der Biochemie	6	165
Sherwood P.W.: Petrochemical Opportunities in the New Nylons	7	208
Siegrist H.: Beitrag zur Autoxydation der Fischer-Base	9	295
Spühler A.: Eine einfache Methode zur Bestimmung der Farbreproduktion	8	248
Štefanac Z. / W. Simon: *In-vitro*-Verhalten von Makrotetroliden in Membranen als Grundlage für hochselektive kationenspezifische Elektrodensysteme	12	436
Stenhagen E.: Mass Spectrometry in Biochemical Research	10	346
Stojanac N. / V. Hahn: Über die Acetylierung von Thioamiden mit Keten	6	175
Teyssié P.: High Polymer Chelates—V: Structure and Physico-Chemical Properties of Polymeric Chelates	2	45
Tilak B.D.: Synthesis of Dyes and Intermediates Involving Hydride Loss	9	272
Treibs A.: Über Pyrrolfarbstoffe	9	329
Viani R. / F. Müggler-Chavan, L. Vuataz / D. Reymond / R.H. Egli: La phénylacétaldéhyde, un constituant de l'arome de thé noir	1	28
Wallenfels K.: Der elektronegativierende Effekt der Cyansubstitution am Kohlenstoffatom	9	303

	Heft Fasc.	Seite Page
Wick A.K.: Kondensationsreaktionen von 1-Aminoanthrachinon und 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure in der Pyridin-Aluminiumchloridschmelze	4	125
Wildenhain W./G. Henseke: Zur Mikroanalytik phenolischer Hydroxy- und Hydroxycarbonylverbindungen	10	357
Winkler R.: Synthesen von Tetracenchinonen	4	122
Wyttenbach A.: Bestimmung einiger Spurenelemente in Wasser durch Aktivierungsanalyse	4	119
Zollinger H. / T. Iijima / W. Koch / M. Wakae: Kernresonanzspektren von Diaryläthylen-Komplexen	9	333

Autorenverzeichnis / Table des auteurs

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

A

Adler I. B 263
Aebi H. B 164
Ahrland S. V 446
Albert A. B 71
Albert P. V 131
Allais A. B 190
Alais C. 150
Amstutz E. B 135
Anfinsen C.B. B 68
Anner G. 435; V 444, 445
Anson M. L. B 68
Appelman E. H. B 135
Arguëlles M. 434; V 444
Arm H. V 157
Armarego W. L. F. B 71
Ashworth M. R. F. B 226
Attias J. 20
Augustine R. L. B 195
Auterhoff H. V 60
Aylett B. J. B 135

B

Baba H. B 190
Bachmann P. B 68
Bacq Z. M. B 225
Baijal B. N. 148
Baker A. J. B 99
Balazs E. A. B 69
Balli H. 318
Balsenc L. 430; V 442
Bamann E. B 134
Bancher E. B 262
Barnard A. I. B 374
Bartlett N. B 135
Bartos J. B 451
Battig F. V 161
Baudet P. V 222
Bayer O. B 70
Beaver W. T. B 193
Becker E. B 66
Behrens D. B 72
Benk E. V 370
Bentley K. W. B 67
Benzing E. P. B 451
Berger J. A. B 194
Berthelot M. B 70
Berthier, B 452
Besendorf H. B 194
Bettely I. G. B 452
Bettex-Galland M. B 68
Beutler R. B 375
Bieler H. V 161
Biétry L. 143
Bikales N. M. B 226, 377
Bittermann B 262
Bloch D. P. B 375
Bloom H. B 43
Bockris J. O. M. B 43
Böhlen B. 35; V 445
Bonner B 375
Bosset J. 432; V 443
Bossy J.-M. V 448
Bozzato G. 116; V 157
Bradley D. C. B 135
Bradley R. S. B 69
Bragg L. B 98
Brändli H. 248
Brandrup J. B 373
Braun A. M. V 154
Braun D. B 340
Braun E. F. B 69
Brooker L. G. S. 328
Brookes C. J. B 452
Brossi A. B 194
Brouwer L. P. V 255
Brown J. K. B 134
Brunner M. C 54
Brunner R. B 191
Buck H. M. 324
Bühler R. E. V 448
Bühlmann M. 35
Buré J. B 194
Burger A. B 193
Burri K. 404, 437
Butenandt A. B 226
Butler, B 377

C

Cairns T. B 99
Cais, B 452
Calas R. B 71
Calin M. V 222
Callis C. F. B 135
Calvert J. G. B 452
Campaigne, B 452
Cannon R. D. B 260
Capol L. V 369
Capon B. B 451
Cardani C. V 336
Carlin R. L. B 260
Casadevall A. B 263
Caso, B 227
Caveng P. 281
Charlot G. B 66
Cheng A. K. L. B 263
Cherdron H. B 340
Cheronis N. D. B 226
Chopard P. A. 172, 420; V 61, 154, 443
Chrétien A. B 66, 228
Chuche J. B 68
Claringbull G. F. B 98
Clark R. L. B 192
Cohn W. E. B 43
Collins, B 452
Colton R. B 194
Corbett J. D. B 43
Cosgrove J. F. B 263
Coulson C. A. B 100, 453
Cowe P. L. B 193
Crewther, B 69
Cullis, B 452
Cuninghame J. G. B 227

D

Dahn H. V 40
Dähne S. 177
Daïna A. V 369
Dalton, B 100
Daniel R. 429; V 442
D'Ans, B 191
Davidson J. N. B 43
Davidson Pratt J. B 373
Dawson J. W. B 135

Dean J. A. B 189
Deenan L. L. M. van, B 189
Defay N. 117; V 157
Delahay P. B 71
Delay A. V 443
Delfour A. 150
Delpin G. V 369
Derewitzkaja W. A. B 194
Dimroth K. B 191
Dorfman R. I. B 227
Druckrey E. 434; V 444
Duke F. R. B 43
Dünkelberg E. A. M 39, 185
Dutler H. V 63

E

Earley J. E. B 260
Eastham A. M. B 226, 452
Ebner C. E. V 154
Edsall J. T. B 68
Egami F. B 43
Eggart Gloria, V 445
Egli R. H. 29; V 370
Eich J. J. B 66
Eicher, B 452
Eichler O. B 225, 261, 341
Eisenberg, B 452
Eisenbrand J. B 453
Elias H.-G. B 373
Elliott J. R. B 452
Elvidge J. A. B 134
Elving P. J. B 192, 194
Entrikin J. B. B 226
Erspamer V. B 341
Euw J. v. V 255
Eyring, B 100

F

Faith W. L. B 192
Fallab S. 53
Farah A. B 225, 261, 341
Farid S. V 59
Fawcett H. H. B 195
Federmann R. B 70
Fedrick J. L. B 71
Feld R. B 193
Fierz H. E. B 70
Fieser L. B 263
Fieser Mary, B 263
Figgis B. N. B 341
Filler R. B 71
Fincke A. 189
Fincke H. B 189
Fischer U. V 156
Fish, B 452
Fishelson L. V 255
Flaschenträger B. B 374
Flaschka M. A. B 374
Fleury R. V 441
Foerst W. B 98
Foerster, B 262
Førland T. B 43
Forst A. W. B 375
Förster E. 127
Franke G. V 185
Franke W. V 93
Fraser, B 69
Fredericq, B 225
Frei R. W. 26
Frenkel J. B 99
Freudenberg C. B 69
Friedli C. V 443
Fritz H. V 445
Frodyma M. M. 26
Fueter E. B 135
Fukui Iris T. 26
Fuson, B 452

G

Gaines G. L. jr. B 376
Gamsjäger H. V 448
Gauthier J. A. B 194
Gäumann A. 82
Gaylord N. G. B 226, 377
Geering J.-J. V 443
Geerts-Evrard F. 117; V 157
Gerrens H. V 93
Giddings J. C. B 261
Gilbert E. E. B 67
Gillis J. B. B 373
Ginsberg A. P. B 260
Ginsberg H. B 71
Ginsburg T. B 43
Goldberg I. H. B 43
Gorman A. A. V 155
Göth H. 148
Graßmann H. B 341
Graßmann P. 101
Graßmann W. B 341
Gray C. H. B 451
Gray H. B. B 261
Grayson M. B 193
Green H. S. B 375
Griffith E. J. B 193
Grimm P. V 445
Grob C. A. V 154
Gruen D. M. 43
Grundmann C. B 70
Grundschober F. V 60, 130
Guinn V. P. B 263, 374
Günther H. V 442
Gupté S. 276
Guttmann S. V 159
Guyer A. 35
Guyer P. 31; V 441

H

Haddow A. B 227
Haerdi W. 429, 430; V 442
Hahn V. 176
Haldna, B 452
Ham, B 377
Hanna, B 452
Hardie D. W. F. B 373
Harding J. J. B 69
Hardy R. A. B 193
Hayter R. G. B 135
Heacock R. A. B 263
Hecht H. G. B 453
Heffter A. B 225, 261, 341
Heilbronner E. B 330, 377
Helferich B. B 373
Hellwege K. H. B 227
Henning A. H. B 135
Henrici-Olivé Gisela, 28
Henseke G. 361
Hercules D. M. C 453
Hertog H. J. den, B 71
Heseltine D. W. 328
Heß D. V 59
Hesse M. V 155
Heubner W. B 225, 261, 341
Hewlett C. B 135
Higasi K. B 190
Higham R. B 68
Hill R. H. B 68
Hilton C. L. B 373
Hine J. B 451
Hirsch B. 127, 148, 177
Hodnett E. M. B 226
Hoffmann-Ostenhof O. B 373
Hoffsommer R. D. 251
Högl O. B 97
Holman R. T. B 189
Hölzl J. B 262
Hoppe-Seiler, B 373
Hopff H. 291; B 262
Houben-Weyl, B 70, 452
Houde R. W. B 193
Howell M. G. B 193
Huber J. R. V 443
Hückel E. B 453
Hückel W. 276
Hudson R. F. 119; V 61, 157
Huffman E. W. D. B 192
Hulstkamp J. V 370
Hümbelin R. 152; V 160
Hüppi G. V 445

I

Iijima T. 334
Immergut E. H. B 66, 373
Inczedy J. B 342
Isler O. V 158
Iwasaki S. V 445

J

Jaccard S. 22
Jackman L. M. B 341
Jaffé H. H. B 43
Jans V. V 368
Jauer E.-A. 148, 177
Jaulmes P. B 194
Jeanloz R. W. B 69
Jeger O. 113, 116; V 155, 157, 445
Jennen J. J. 309
Jenny W. 266, 269, 404, 437
Johnstone, B 227
Jollès P. 150
Jolly W. L. 135
Jones R. T. B 341
Jordan P. V 161
Jung C. G. B 70
Jüngling J. V 255

K

Kaden T. 53
Kalvoda J. 435; V 444
Katritzky A. R. B 71, 263
Kauffman G. B. B 377
Keat R. B 135
Keil B. B 66
Kekulé A. B 190
Keller E. B 135
Kern W. B 340
Kersting F. 318
Kettle S. F. A. B 100
Keyes D. B. B 192
Kimball, B 100
King E. J. B 98
King R. B. B 66
Kintner, B 452
Kipling J. J. B 225
Kirby H. W. B 226
Kirby K. S. B 43
Kirk, B 194, 225, 377
Kitzing R. V 444
Kleinert J. B 189
Kleinzeller A. B 342
Klyne W. B 263
Koch W. 334
Kochetkov N. K. B 263
Kohlmuller R. B 228
Kölliker H. P. 281
Kolthoff I. M. B 192
Kondratyev V. B 261
König J. B 99
Kopp H. B 70
Korenmann I. M. B 192
Koutecky J. B 263
Krähenbühl U. 432; V 443
Krauch C. H. V 59
Krebs H. A. B 342
Krebs W. B 194
Kröll K. B 98
Kuhn H. J. V 161
Kuhn R. B 190
Kunkel W. 279
Kurzer F. B 263

L

Laitinen H. A. B 43
Landis J. V 369
Lang K. B 373
Lange H. B 189
Larmore L. B 195
Lauffer M. A. 90
Läuger P. V 161
Lautenschlager E. B 69
Lax E. B 191
Lazlo T. S. B 134

Leane J. B. B 68
Lefort M. B 261
Lehnartz E. B 373, 374
Leithe W. B 196
Lemp R. 432; V 443
Lenox, B 69
Lerch P. 128, 432; V 443
Leßlauer W. V 161
Lieu Van T. 26
Likhosherstov A. M. B 263
Lincoln L. L. 328
Lindley, B 69
Lobitz W. C. B 190
Loxton S. M. B 452
Luck W. A. P. 270
Lukens H. R. B 263
Lumry R. V 335, 336
Lumsden J. B 374
Lüscher E. F. B 68
Lüssi H. 379, 438; V 186
Lüthi Max, 343; M 39

M

Machek G. B 191
Maehly A. C. B 375
Maier L. B 193
Malangeau P. B 194
Malesinski W. B 69
Malm J. G. B 135
Mandel J. B 191
Mandel P. B 43
Mandelbaum, B 452
Manjrekar T. G. 300
Mannweiler U. 364
Manske R. H. F. B 97
Mark H. F. B 66, 226, 377
Marti E. V 161
Martin R. H. 117; V 157
Massart, B 225
Matejec R. V 222
Mathieson D. W. B 134
Mathieu J. B 190
May E. L. B 193
Mayer H. V 158
McCrindle R. B 340
McEwen W. E. B 193
Meerwein H. B 70
Meister A. B 195
Mentzer C. B 453
Merritt L. L. B 189
Metzner W. V 59
Meyer R. V 443
Meyniel G. B 194
Miller B. B 193
Miserez A. V 368, 370
Mislow K. B 373
Mitchell J. B 192
Mitteldorf A. J. B 263
Moghissi C. 22
Mohler H. V 370
Moll H. 428; V 442
Monnier D. 429, 430; V 369, 442
Monnier R. V 222
Montagna W. B 190
Montavon J. P. V 369
Morawetz H. B 376
Morgan K. J. B 134
Morgan P. W. B 66
Morris, B 227
Morrison G. H. B 263
Morton R. A. B 193
Mothes K. B 375
Muetterties E. L. B 135
Müggler-Chavan F. 29; V 370
Müller A. B 262
Müller E. B 70
Müller H. A. B 374
Mullet G. M. B 136
Munro D. C. B 69
Murell J. N. B 100

N

Nair B. C. 26
Nair P. M. 300
Natta, B 377
Neidhardt F. C. B 43
Neidhart W. V 256
Neudert W. B 68
Neuenschwander M. 248
Neukom H. 36
Nicolet M. 31
Niedenzu K. B 135
Nielsen A. E. B 99
Nigam H. L. 26
Nikolajewski H. E. 177
Nisman B. B 43
Nitschmann H. M 40
Noddings C. R. B 136
Nottebohm C. L. V 254

O

Ohmann E. B 375
Olah G. A. B 67, 71
Oldenburg S. J. 324
Olivé S. 28
Oosterhoff L. J. 324
Orchin M. B 43
Osteroth D. B 374
Osteryoung R. A. B 43
Othmer, B 194, 225, 377
Overton K. H. B 340

P

Padmoyo M. V 368
Palm, B 452
Palmer W. G. B 100
Pannetier G. B 192, 376
Parello J. B 194
Parham W. E. B 193
Parker A. J. B 340
Parker D. H. B 67
Parlow R. B 164
Parsons J. V 255
Pascal P. B 71, 228
Pascal Y. B 68
Pasquon I. V 58
Patai S. B 452
Pataki G. 363
Peat S. B 341
Pelmont J. B 43
Perkins M. J. B 451
Perlmutter D. D. B 227
Perrin D. D. B 71
Perrin R. V 131
Perry E. S. B 191
Pesez M. B 451
Petit G. B 192
Pfann W. G. B 340
Pflüger R. B 262
Philipsborn W. V. V 155
Phillips F. B 374
Piek H.-J. V 59
Pirk L. A. B 194
Pitts J. N. B 452
Plane R. A. B 196
Plas H. C. van der, B 71
Poel D. E. 113; V 155
Poirier P. B 451
Porter G. B 98
Post J. R. V 257
Posternak T. 106
Poulsen Nautrup E. B 192
Prescott D. M. B 43
Prinzbach H. 434; V 156, 444
Prost M. V 159
Pruett R. L. B 135
Pungor E. B 226
Pütter R. B 70

Q

Quayle A. B 134

R

Rabald E. B 72
Rabinowitz J. 2, 3, 22; Erratum, 72
Randerath K. B 97
Raphael R. A. B 340
Reed R. I. B 134
Rees C. W. B 451
Reeves, B 452
Reich E. B 43
Reich H. U. 31
Reichstein T. V 255
Reinhothe H. B 375
Rembaum A. B 190
Rembold H. V 406
Rey E. 137, 411; B 227
Reymond D. 29; V 370
Rheiner A. jr. B 194
Richards B. M. B 375
Richards F. M. B 68
Richter J. V 160
Richterich R. B 164
Rickli E. E. 73
Ried W. 279
Riester O. 333
Rist G. V 446
Roberts J. D. B 375
Robinson R. B 373
Roboz J. B 263
Roček, B 452
Rollet A.-P. B 228
Röpke H. B 68
Rose H. J. B 263
Roth W. R. 229
Rothschild M. V 255
Rottenberg M. V 61
Ruf H. V 256
Rys P. V 159

S

Sachse Gertrud, V 375
Salomaa, B 452
Salutsky M. L. B 226
Salvadori G. V 61
Sambeth J. V 61, 130
Sandrin E. V 159
Sargent L. J. B 193
Satchell, B 452
Schaffner K. 113, 116; V 155, 157, 445
Schaltegger H. 197, 237, 248, 389
Schenker K. V 157
Schindler P. V 447, 448
Schlenk F. B 341
Schlubach H. H. B 341
Schlunke H.-P. V 443
Schmid H. 148
Schmidt P. V 253
Schneider, B 262
Schneider W. B 134
Schoffa G. 165
Schoffeniels, B 225
Scholefield, B 227
Scholtissek C. B 375
Schormüller J. B 99, 262, 376
Schröder G. V 94
Schroeder W. A. B 341
Schubert, B 452
Schubert W. J. B 69
Schündehütte K. H. B 70
Schütte H. R. B 375
Schwartz, B 262
Searle R. J. G. 119; V 157
Seibold H. V 370
Seitz, B 227
Serre, B 452
Shaw R. A. B 135
Shen C. Y. B 135
Shepherd R. G. B 71
Sherwood P. W. 208
Shultz, B 377
Siebert G. B 373
Siebert H. B 264
Siegrist H. 295
Sienko D. M. B 196
Signer R. V 157
Simon W. 436; V 221, 448
Simons J. H. B 71
Slack R. B 71

Smith B. H. B 70
Smith D. L. B 194
Snell D. F. B 373
Šormová Z. B 66
Spühler A. 248, 250
Stambaugh, B 227
Stamm O. A. V 159
Stande A. B 377
Staudinger H. V 258
Štefanac Z. 436; V 448
Steinbach F. B 196
Stenhagen E. 346
Stevens G. de, B 193
Stille U. B 191
Stojanac N. 176
Strasky E. 363
Straub P. A. B 377
Streitwieser A. B 453
Strepichejew A. A. B 194
Stroh R. B 70
Struck W. A. B 194
Suhr H. B 195
Sundheim B. R. B 43
Sykes, B 261
Synowietz C. B 191
Szabadvary F. B 340

T

Takahashi K. B 43
Talvik, B 452
Tamm C. V 367
Taub D. 251
Taylor E. C. B 340
Taylor J. K. B 263
Taylor W. H. B 98
Tchoubar B. B 261
Tedder J. M. B 100
Teyssié P. 45
Theisen R. B 134
Thierfelder, B 373
Thomas A. F. V 63
Thoms H. B 134
Thyagarajan B. S. B 263
Tilak P. D. 272
Timmons C. J. B 134
Tissot P. V 222
Treibs A. 329
Trémillon B. B 66
Treneer Anne, B 70
T'So, B 375
Tullock C. W. B 135
Turney T. A. B 66
Turvey J. R. B 341
Tyree S. Y. V 255
Tzanos D. V 222

U

Uchida T. B 43
Ullrich V. V 258
Ungar F. B 227
Unni M. K. 300
Urbanski T. B 133

V

Vail S. L. V 57
Valls J. B 190
van der Kerk G. J. M. B 194
Van T. Lieu 26
Vauck W. R. A. B 374
Vendrely Collette, B 375
Vendrely R. B 375
Vercauteren, B 225
Verdan M. 22
Viani R. 29; V 370
Vieweg R. B 66, 262
Vigneron M. B 194
Vuataz L. 29
Vogel A. V 441
Volmer M. B 99

W

Wagner-Jauregg T. V 441
Wakae M. 334
Wallenfels K. 303
Wallenstein S. L. B 193
Waller J.-P. V 159
Walter, B 100
Wan, B 452
Weber K. A. V 254
Weberling R. P. B 263
Wehrli H. 113; V 155, 445
Weinhouse S. B 227
Weiß J. J. B 43
Weißberger A. B 191
Wendlandt W. W. B 65, 453
Wendler N. L. 251
Wenger F. B 262
Werder R. D. V 447
Werner, B 100
Wexler A. B 99
Wheeler, B 452
Whiffen D. B 134
Wick A. K. 126; V 160
Wieland P. 435; V 444, 445
Wiemann J. B 68
Wildenhain W. 361
Wilhelm M. V 253
Willard H. H. B 189
Willemsens L. C. B 194
Willi A. V. B 262
Willhalm B. V 63
Wilson H. N. B 225
Winkler R. 124; V 159
Winn P. N. B 99
Winter C. A. B 193
Winterfeld K. B 263
Wizinger-Aust R. B 373
Wood W. S. B 195
Wooldridge K. R. H. B 71
Wurster C. B 373
Wutz M. B 134
Wyart J. B 71
Wyckoff R. W. G. B 134
Wyk A. J. A. van, 2
Wynberg H. B 340
Wyttenbach A. 121; V 160

Y

Yankovsky G. B 261
Young R. S. B 341

Z

Zahradnik R. B 263
Zechmeister L. B 341
Zeller P. V 94
Ziegler K. B 70
Zirngibl L. V 442
Zöhren J. B 135
Zollinger H. 334; V 185

Sachverzeichnis / Table de matières

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

Titel ohne Bemerkungen weisen auf Originalarbeiten

A

Aargauische Kantonsschule Aarau, Chemische Abteilung, 137, 411

Abbey Chemicals Ltd. N 93

Absorption, Steric Effects in Light – of Violanthrone Derivatives, 300

Abwasserbiologischer Einführungskurs, in München, 6. bis 10. März 1967, N 366

Abwasserbiologischer Herbstkurs, in München, 3. bis 7. Oktober 1966, N 130

Abwehrstoffe bei Insekten, Cardenolide als –, V 255

Academic Press; Verlag –, New York / London, N 183

accepteurs d'électrons, Organophosphorés et –, 172; V 154

Accident Prevention in Chemical Operations, Safety and –, B 195

Acetalierung von Thioamiden mit Keten, Über die –, 175

Acetyljervin; Neuere Ergebnisse des photolytischen Abbaus von O- –: Struktur und Photoreaktionen der stickstofffreien Hauptprodukte, 114; V 157

Achema (15. Ausstellungstagung für chemisches Apparatewesen), in Frankfurt am Main, 20. bis 29. Juni 1967, N 92, 366, 406

Acid-Base Equilibria, B 98

Acid, Complex Formation of Nickel with Carboxymethylmercaptosuccinic –, 26

Acid Research and Molecular Biology, Progress in Nucleic –, Vol. 3, B 43

acide, Hydrolyse de la phosphorylcholine en milieu –, 17

acides dicarboxyliques, La réaction d'imides d'– avec des amines secondaires cycliques, V 130

acides du phosphore ; Sur la formation et la scission des monoesters d'– et de l'acide sulfurique, et sur la réaction des isothiocyanates avec les aminoalcoyl-monoesters de ces acides, 3; Erratum 72

Acta Chimica Sinica, N 218

activation d'isotopes à courte période ; Analyse par –, 428, 429; V 442

Actualités de phytochimie fondamentale, B 453

Addukte aus Benzaldazin und N-Butylmaleinimid, Strukturermittlung der –, V 442

Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes, B 225

adsorption d'orthophosphates tricalciques préparés par double décomposition, Composition chimique et –, V 443

Advances in Cancer Research, Vol. 9, B 227

Advances in Chromatography, N 154

Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. 4, B 71; Vol. 5, B 263

Advances in Organic Chemistry, Vol. 5, B 340

Advances in Protein Chemistry, Vol. 20, B 68

Advances ; Series of –, Vol. 1: Transition Metal Chemistry, B 260

Aerosol-Kongreß; 1. Lateinamerikanischer –, in São Paolo, April/Mai 1966, N 56

Agents, Laboratory Handbook of Toxic –, B 451

Agfa-Gevaert AG, Leverkusen, 333; N 182; V 222

Aggregation, Aqueous Inorganic –, V 255

Akademie-Verlag, Berlin, N 130

Akademie der Ingenieur-Wissenschaften, Stockholm, C 217

Akademie der medizinischen Wissenschaften, Schweizerische –, C 153

Akademie der Wissenschaften der UDSSR, C 181

Aktivierungsanalyse, Bestimmung einiger Spurenelemente in Wasser durch –, 119; V 160

ALBERT P. M 219; N 55

alcalino-terreux, Ions –, B 261

Alchemie; Die königliche Kunst. Eine Geschichte der –, B 70

Alcoa International, N 367

ALDER B. J. N 183

algebraischer Darstellung, Quantenmechanik in –, B 375

alkalinische Metalle in Kühlmitteln, Kolloquium über –, N 182

alkalische Desaminierung der γ-Aminovaleriansäure, Über die saure und –, 426; V 442

Alkaloides; Über die Struktur eines neuartigen dimeren Indol- –: Pycnanthin, V 155

Alkaloids, The – (BENTLEY), Part II, B 67

Alkaloids, The – (MANSKE), Vol. VIII: The Indole Alkaloids, B 97

Allgemeine Metallkunde, C 54

Alloys, Thermodynamics of –, B 374

Alterung von Silicagelen, Über die hydrothermale –, 32

Aluminium Company of America, N 367

Alusuisse (Schweizerische Aluminium AG), Chippis, 364

– Zürich, C 129; M 40

Ambilhar, Die Chemie des –, V 253

American Chemical Society, B 453; C 36, 55, 91, 181, 365, 405; N 366

– Chicago Section, C 91

– Cleveland Section, C 91

American Institute of Chemical Engineers, C 36

American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, New York, C 439

American Instruments, Silverspring (USA), M 220

American Physical Society, C 181

American Society of Mechanical Engineers, C 36

American Society for Testing and Materials (ASTM), N 38

Amerikanische Atomenergiekommission, C 91, 334; N 218

Aminen; Kondensationen mit aliphatischen und zykloaliphatischen –, Iminen und Diaminen in der Anthrachinonreihe, 281

amines secondaires cycliques, La réaction d'imides d'acides dicarboxyliques avec des –, V 130

Amino Acids, Biochemistry of the –, Bände 1 und 2, B 195

Amino Acids; Direct Fluorometry of – as Their Dinitrophenyl-, Dimethylaminonaphtalenesulfonyl- and Phenylthiohydantoin-Derivatives, 361

Amino Sugars; The –, Vol. II A: Distribution and Biological Role, B 69

Aminoacyl-Nucleosiden, Synthese und Eigenschaften von –, V 159

aminoalcoyl-monoesters; Sur la formation et la scission des monoesters d'acides du phosphore et de l'acide sulfurique, et sur la réaction des isothiocyanates avec les – de ces acides, 3; Erratum, 72

1-Aminoanthrachinon, Kondensationsreaktionen von – und 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure in der Pyridin-Aluminiumchloridschmelze, 125; V 160

aminooxadiazoles, Synthèse des –, V 160

Aminophosphines, Some Nucleophilic Reactions of –, 117; V 157

Aminosäuren; Die Identifizierung von auf Dünnschichtchromatogrammen getrennten – mittels einer Kombination von Farbe, Reflektionsspektren und R_f-Werten, 23

γ-Aminovaleriansäure, Über die saure und alkalische Desaminierung der –, 426; V 442

AMMANN A. M 184

AMRHEIN F. N 183

Analgetics, B 193

Analyse der Metalle, Band 1: Schiedsanalysen, B 409

Analyse, Die Röntgen-Struktur- – eines 9β,10α-Steroides, V 162

Analyse par activation d'isotops à courte période, 428, 429; V 442
analyse chimique, Méthodes physiques de l'–, B 189
analyse organique colorimétrique, Pratique de l'–, B 451
Analysis; Encyclopedia of Industrial Chemical –, Vol. 1: General Techniques, B 373
Analysis of Experimental Data, The Statistical –, B 191
Analysis, Fluorescence and Phosphorescence –, B 453
Analysis, Semimicro Qualitative Organic –, B 226
Analysis, Thermal Methods of –, B 65
Analysis, Titrimetric Organic –, B 226
Analysis; Trace –: Physical Methods, B 263
Analytical Application of Ion Exchangers, B 342
Analytical Chemistry of Cobalt, The –, B 341
Analytical Chemistry of Inorganic and Organic Compounds, Vol. 11: Treatise on Analytical Chemistry, Part II, B 192
Analytical Chemistry; International Series of Monographs in –, Vol. 18: Kinetics of Precipitation, B 99; Vol. 21, B 226; Vol. 27, B 341
Analytical Chemistry, Treatise on –, Part II, B 192
Analytik der Lebensmittel, B 262
Analytik, Neuere instrumentelle Methoden der organischen –, V 221
analytique; Mises au point de chimie – organique, pharmaceutique et bromatologique, quatorzième série, B 194
analytiques, Caractères – de l'arome du thé noir, V 370
analytische und angewandte Chemie; Schweizerische Gesellschaft für –; M 40, 219; N 55, 153; V 367
analytischen Chemie, Geschichte der –, B 340
analytischen Chemie, Handbuch der –, Band IV a α, B 341
Analytische Chemie in der industriellen Praxis, B 196
analytischen Chemie; Kongreß über physikalische Trennungsmethoden in der –, 10. bis 14. April 1967, in Amsterdam, N 56, 366
Andrianov K. A. N 93
androsten; Die UV-Behandlung von 3,19-Dioxo-17β-acetoxy-Δ^4- –, 110; V 155
Anfärbung auf Celluloseacetatfolien, Über Identifizierung der in der Schweiz zugelassenen Verdickungsmittel durch Elektrophorese und –, V 368
Anilin-Systemen, Experimentelle Ermittlung des Entkoppelungswinkels für die charakteristische n-π-Konjugation von –, V 160
Ann Arbor University, Michigan, N 153
Anner G. 264
Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Band VI: Boron-Nitrogen Compounds, B 135; Band VII: Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, B 264
anorganische Chemie, Physikalische –, B 196
Anthrachinonreihe; Kondensationen mit aliphatischen und zykloaliphatischen Aminen, Iminen und Diaminen in der –, 281
Antibiotika; Die –, Band II: Die mittleren Antibiotika, B 191
Antikoagulantien, Die Struktur des Warfarins und verwandter –, V 445
Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, B 195
Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, B 264
Apotheker; Fortbildungskurse für –, in Zürich, 1966/67, N 365
Apotheker-Verein, Schweizerischer –, N 183
Application of Ion Exchangers, Analytical –, B 342
Approach to Chemical Analysis, An –, B 225
Aqueous Inorganic Aggregation, V 255
Arber W. C 129
Arigoni D. N 405; V 156, 157
Arm H. C 181
Arndt F. C 55
Aromate, Einige neuere Erkenntnisse auf dem Gebiete benzoider –, M 185
Aromaten, Neues aus der Chemie der «Nicht-benzoiden –» (Calicen, Synthese und Eigenschaften), V 156
Aromaten, Zur Kenntnis der Sulfonierung von – mit Schwefeltrioxid, V 441
Aromatic Compounds, Bridged –, B 70
aromatiques, Couplages intercycles entre protons aromatiques dans certains dérivés mono-aza- – polycondensés, 117; V 157
aromatischen Systemen, Zur Klassifikation der Elektronenbanden in –, 330
aromes naturels et artificiels; Différenciation par chromatographie gaz-liquide des –, sans identification des composants, V 370
arome du thé noir, Caractères analytiques de l'–, V 370
arome de thé noir; La phénylacétaldéhyde, un constituant de l'–, 28
Aronson-Stiftung, Jahrespreis 1965, C 217
Arylhydrazonen; Über Formazylverbindungen, XIV: o-hydroxylierte Formazane durch Kupplung von – mit o-Chinondiaziden, 279
Arzneimittel; Haltbarkeit und Haltbarmachung der –, Fortbildungskurs 1966/67, in Zürich, N 365
Arzneimittelanalyse, Praktikum der organisch-präparativen Chemie und Lehrbuch der organisch-chemischen –, B 263
Asahi-Ciba KK, N 218
Asahi-Dow KK, N 218
Asahi-Kasei KK, N 218
Ascorbigens, Über die Bildung und Eigenschaften des –, V 368
Asphalt, Part I, B 68
Association Internationale d'Expertise Chimique (AIDEC), L'– telle qu'elle fonctionne notamment en France, V 368
Association Technique pour l'Energie Nucléaire (A.T.E.N.), N 154
Associazione Italiana d'Ingegneria Chimica, N 38
Äthanolaminen, Reaktionskinetische Untersuchungen der Synthese von –, 29
Äthenen, Bromkomplexe von 1,1-Diphenyl–, 324
Atome, Einführung in die Physik der –, B 227
Atoms and Molecules, The Structure of –, B 261
Atomic Energy Research Establishment, Wantage, M 219
Atomic Nucleus, Introduction to the –, B 227
Atomic Structure of Minerals, B 98
Atomenergie, Kommission für –, C 129
Atomenergie, Schweizerische Vereinigung für –, M 219; 220; N 56, 92, 130, 153, 218, 365
Atomenergieagentur, Europäische –, N 335
Atomenergiekommission, Amerikanische –, C 91, 334; N 218
Atomenergie-Organisation, Internationale – (IAEO), N 38, 56, 92, 130, 154, 182, 406, 440
Atomfilm-Katalog, N 56
Atomgemeinschaft, Europäische –, N 218
Atomtechnik; Ausbildungskurs als Einführung in die – für Reaktor-Betriebsleute, Frühjahr 1967, N 365
Atomwirtschaft Europas, Bezugsquellen-Handbuch der –, N 218
Auer-Medaille des Vereins Österreichischer Chemiker, C 36
Ausstellung; II. Internationale Chemie- –, 7. bis 15. Oktober 1966, in Mailand, N 38, 56, 334
Automatik, Schweizerische Gesellschaft für –, M 219, 220; N 153
Automation in der analytischen Chemie; 1. Internationales Symposium, 2. bis 4. November 1966, in Paris, N 365
Automatisierung, Auswirkungen der – und des technischen Fortschritts auf den Menschen, N 218
Automobiltreibstoff, Wie entsteht der moderne, klopffeste –? V 256
Autoxydation der Fischer-Base, Beitrag zur –, 295
Azamathincyanine, Zur Umwandlung von Triazatrimethincyaninen in – (Kinetik und Chemismus), 318

Azapolymethinfarbstoffe durch nucleophile Substitution am Stickstoff, 147
Azeotropy and Other Theoretical Problems of Vapour-Liquid Equilibrium, B 69
Azidiniumsalze, VI. Mitteilung zur Chemie der –, 318
Aziridinen und Imiden, Synthese von Polyamiden aus –, V 60
Azofarbstoffe, B 192

B

Bailar J.C. C 364
Baker B. R. C 365
Balli H. C 365
Balsiger H. 227
Bamann E. C 91
Barrett C.S. C 251
Bartlett P. O. B 451
Basen-induzierte Elimination (E i-Mechanismus), Die intramolekulare –, V 154
BASF (Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein), Hauptlaboratorium, 270; C 36, 439; M 220
– Kunststofflaboratorium, N 37; V 93
Basler Chemische Gesellschaft, 101, 165, 346; N 37, 55, 129, 153, 181, 365, 405, 439; V 58, 59, 253
Battelle Memorial Institute, N 183
– Carouge-Genève, V 60, 130
Bau und Eigenschaften der organischen Naturstoffe, B 262
Bauder A. C 252
Baudet P. N 439
Baumann N. V 154
Baumgartner W. C 181
Bayer AG, Leverkusen; Farbenfabriken –, V 254
Bayerische Biologische Versuchsanstalt, München, N 130, 366
Beck D. C 217
Becker K. N 365
Becker W. C 181
Beckman GmbH, München, M 220
Beiträge zur Biochemie und Physiologie von Naturstoffen, B 226
Marcel-Benoist-Preis 1965 der Stiftung für die Förderung wissenschaftlicher Forschung, C 438
Bentone Sud S.A., Honfleur, N 93
Benzaldazin und N-Butyl-maleinimid, Strukturermittlung der Addukte aus –, V 442
Benzisoxazolen, Photoisomerisierung von – zu Benzoxazolen, 148
p-Benzochinone, Furyl- und Thienyl- –, V 154
Benzochinonen, Photoisomerisationen an α-Furyl-acetyl- –, V 157
benzoider Aromate, Einige neuere Erkenntnisse auf dem Gebiete –, M 185
Benzols; Cassierte Kapitel aus der Abhandlung: Über die Carboxytartronsäure und die Constitution des –, B 190
Benzolformel, Kekulé und seine –, B 373
Benzoxazepin, Synthese und Umlagerungsreaktionen von 3-Phenyl-5-oxo-4,5-dihydro-1,4- –, V 157
Benzoxazolen, Photoisomerisierung von Benzisoxazolen zu –, 148
Beratungsdienst für technische und wirtschaftliche Probleme im Gebiet der petrochemischen und Kunststoffindustrie, N 406
Berg W.F. 248
Bergakademie Freiberg (Sachsen), Institut für Organische Chemie, 361
Bernardini G. C 153
Bernath K. N 37
Berner Chemische Gesellschaft, N 37, 55, 153, 181, 405; V 40, 61, 186, 255
Bernhard W. C 365
Bernische Kraftwerk AG, N 365
Bertschi M. M 184
Beständigkeit der Werkstoffe, Chemische –, B 72
Bestimmung der Farbreproduktion, Eine einfache Methode zur –, 248
Bestimmung spezifischer Oberflächen von Pulvern, Vergleich dreier Methoden zur –, 363
Bestimmung einiger Spurenelemente in Wasser durch Aktivierungsanalyse, 119; V 160
Bestmann H. J. N 182
Bestrahlung des Arbeitsplatzes; Symposium über unfallbedingte –, 26. bis 29. April 1966, in Nizza, N 91
Bestrahlung von Lebensmitteln, Heutiger Stand der –, V 370
Bestrahlung von Lebensmitteln; Kolloquium über die –, 6. bis 10. Juni 1966, in Karlsruhe, N 56
Bestrahlung, Die UV- – von 3,19-Dioxo-17β-acetoxy-Δ^4-androsten, 110; V 155
Betriebssicherheit, Auszeichnung für –, C 334
Beurteilung von Waagen, Kriterien zur –, 143
Beyer H. C 90
Bezugsquellen-Handbuch der Atomwirtschaft Europas, N 218
Bianchi, C 91
Biemann K. M 221; N 365
BIGA, M 39
Bildqualität, V 185
Bildung und Eigenschaften des Ascorbigens, Über die –, V 368
Bildungsenthalpien, Löslichkeitskonstanten und Freie – von Metallsulfiden, V 448
bimolekularen Lecithinmembranen, Untersuchungen an –, V 161
Bindemitteln, Der Einsatz von – bei der Herstellung von Vliesstoffen, V 254
Bindungen, Moleküle mit fluktuierenden –, V 94
Robert-Bing-Preis 1966, C 153
Biochemical Preparations, Vol. 11, B 375
Biochemical Processes; Endothermic Polymerization in Biological and –: Polymerization of Tobacco Mosaic Virus Protein, 89
Biochemical Research, Mass Spectrometry in –, 346
Biochemie, Die Anwendung der Elektronenspinresonanz in der –, 165
Biochemie; 7. Internationaler Kongreß über –, 19. bis 25. August 1967, in Tokio, N 366
Biochemie, Manometrische Methoden und ihre Anwendung in Biologie und –, B 342
Biochemie und Physiologie von Naturstoffen, Beiträge zur –, B 226
Biochemie für Studenten der Medizin, Pharmazie und Biologie; Einführung in die praktische –, B 164
Biochemiker, Laboratoriumstechnik für –, B 66
Biochemischer Gesellschaften, Föderation Europäischer –, N 91
Biochemische Vereinigung Bern, V 258, 406
Biochemistry of the Amino Acids, Bände 1 und 2, B 195
Biochemistry, Lignin –, B 69
Biochemistry of Quinones, B 193
Biochimie des cyclitols, 106
Biological and Biochemical Processes; Endothermic Polymerization in –: Polymerization of Tobacco Mosaic Virus Protein, 89
Biological Materials, The Separation of –, B 341
Biologie und Biochemie, Manometrische Methoden und ihre Anwendung in –, B 342
biologisch aktiver Polypeptide, Partiellsynthetische Ribonukleasen als Modelle zum Verständnis der Funktion –, V 444
Biologisch aktive Pterine vom Typus des Biopterins, V 406
biologisch aktiven Steroiden; Synthese von –, ausgehend von 7α-Methyl-östron, 434; V 444
Biology; Electronics for Experimenters in Chemistry, Physics and –, B 374
Biology, Progress in Nucleic Acid Research and Molecular –, Vol. 3, B 43
Biomembranes, Phospholipids and –, B 189
Biopterins, Biologisch aktive Pterine vom Typus des –, V 406
Bituminous Materials: Asphalt, Tars and Pitches, Vol. II, B 68
Blanc C. 432
Bleisteiner G. N 183
Blitzlichtphotolyse, Untersuchung der Photochromie des Tetramethyl-Dehydrodianthron (TMD) mit –, V 443
Bloch F. C 181
Blumenstein M. C 405
Bock H. N 365
Böhlen B. M 184
Wilhelm-Bölsche-Medaille, C 181

Boron-Nitrogen Compounds, B 135
Bostoner Akademie für Künste und Wissenschaften, C 181
Bowen H.J.M. M 219
Brandenberger E. C 54, 365; M 38
Braun R. C 181
Braun T. M 219
Braunschweiger Wissenschaftliche Gesellschaft, C 181
Brennstoffelemente; Internationales Symposium über –, 29. März bis 1. April 1967, in Dresden, N 335, 440
Brennstoffzellen; Internationale Tagung über Brennstoffzellen, 19. bis 23. Juni 1967, in Brüssel, N 440
Bridel P. M 39
Bridged Aromatic Compounds, B 70
Brill R. C 55
British Chemical Industry, A History of the Modern –, B 373
British Overseas Fairs Ltd. N 367
Broda E. M 219
bromatologique; Mises au point de chimie analytique organique, pharmaceutique et –, quatorzième série, B 194
Brombenzol; Pulsradiolyse: Bedeutung der Sekundärreaktionen mit Produktsubstanzen am Beispiel von –, V 448
Bromkomplexe von 1,1-Diphenyl-äthenen, 324
Bronk D. C 217
Brown H. C. B 451
Brunner M. C 127
Brunnschweiler E. N 92
Bücher, Weitere eingegangene –, 43, 72, 100, 136, 164, 196, 228, 264, 342, 377, 409, 454
Bücherbesprechungen B 43, 65, 97, 133, 164, 189, 225, 260, 340, 373, 409, 451

Bücherrezensenten:
Aebi F. 72
Aebi H. 342, 375
Amman E. 69
Ammann H. 98
Anderegg G. 191
Anner G. 227
Arm H. 69
Balsiger H. 227
Bär P. 409
Bauder A. 190
Baumgartner E. 97, 99, 262, 377
Bernhard K. 189
Böhlen B. 134, 226
Brochon R. 194
Brügger H. 374
Büchler W. 196
Bürgin A. 263
Buser H. 43
Buser H. W. 164, 189
Chardonnens L. 190
Cherbuliez E. 193
Clerc J. T. 192, 226, 261, 262, 453, 454
Dahn H. 373
Elias H.-G. 135, 340
Epprecht W. 135
Fallab S. 66, 261, 264
Gál S. 98, 99
Gäumann A. 192
Gäumann G. 340
Gäumann T. 68, 98
Giovanoli R. 196
Grauer R. 100, 340, 341
Gruner J. 191
Guyer A. jr. 191, 374
Guyer P. 69, 192
Hansen H. J. 227
Häuptli H. 133
Heilbronner E. 453
Henrici-Olivé Gisela, 193
Hopff H. 66, 67, 68, 194, 225, 226, 262, 377
Huber A. 261
Huber K. 374
Hügli F. 71
Jacot-Guillarmod A. 452
Kara K. 69
Kohli R. 134
Labhart H. B 377
Lerch P. 136, 189, 226, 261
Ludi A. 100, 196, 341
Lüssi H. 373, 452
Martius C. 193
Marxer A. 71, 194, 263, 452
Möbius D. 376
Monnier D. 66, 71, 225, 228, 263, 374, 376
Müller J. M. 67, 97
Münch W. 376
Neher R. 97
Neuenschwander M. 195
Nitschmann H. 69
Nowacki W. 43, 98, 134
Oesterle K. M. 67
Olivé S. 193
Posternak T. 70
Pulver U. 228
Renold A. E. 164
Rey E. 70, 190, 373, 377
Richarz W. 134, 227
Rickli E. E. 373
Sahli M. 226
Sanz M. 193
Schaltegger H. 190, 191, 192, 193
Schatzmann H.J. 225, 262, 341
Schindler O. 261, 375, 451
Schindler P. 342, 453
Schindler R. 227
Schmidt E. 43, 452
Schneider W. 135
Schneiter E. 195, 451
Schumacher E. 100
Schwarzenbach G. 99
Semenza G. 43, 66, 195
Simon W. 65, 99, 134
Stamm O. 67, 340
Steinmann A. 191
Stutz T. 374
Suter H. 263
Tamm C. 66, 341
Tavel P. v. 341, 376
Urech P. 71, 72
Wehrli H. 453
Westen H.H. 70
Wild U. 375
Wyttenbach A. 195
Zeiss H. H. 66, 194
Zollinger H. 70, 71, 195, 376

Max-Buchner-Forschungsstiftung, C 36; N 335
Buchs A. 16
Bühlmann H. C 251
Bundesforschungsanstalt für Getreideverarbeitung, Detmold/Berlin, C 217
Bundesforschungsanstalt für Milchwirtschaft, C 129
Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie, Deutsche –, C 217; N 37, 252, 440
Burckhardt J. C 90, 129
Bürer T.M. 291
Thomas-Burr-Osborne-Medaille, C 217
Burri W. M 184
Buser Therese, M 40
Butenandt A. C 181

C

Cahiers de synthèse organique, Vol. XII, B 190
Cairoli R. C 252
calcium et du magnésium, Dosage ampérométrique en une seule opération et sans séparation du – en présence l'un de l'autre dans le whisky, la salive et le lait, V 369
Calculations, Dictionary of π-Electron –, B 453
Calicen; Neues aus der Chemie der «Nichtbenzoiden Aromaten» (–, Synthese und Eigenschaften), V 156
California University, Berkely, School of Forestry, N 365
Caltex-Zentrallaboratorium, Rotterdam-Pernis, V 257
Canadian Association for Applied Spectroscopy, N 218
Cancer Research, Advances in –, Vol. 9, B 227
Cantow H.J. N 153, 182
carbamylium, Formation probable de l'ion –, V 222
Carben, Beitrag zum Problem der Formulierung von –. Eine logische Rechtschreibung: Carben-Carbenium, 309
Carben-Carbenium; Eine logische Rechtschreibung: –. Beitrag zum Problem der Formulierung von Carben, 309

Carbonisation et Charbon Actifs S.A. (CECA S.A.), N 93
Carbonsäureanhydride, Photolyse zyklischer –, V 444
Carbonsäureester, Über leicht spaltbare –, V 442
Carbonyl Group, The Chemistry of the –, B 452
Carboxymethylmercaptosuccinic Acid, Complex Formation of Nickel with –, 26
Carboxytartronsäure; Cassierte Kapitel aus der Abhandlung: Über die – und die Constitution des Benzols, B 190
CARDANI C. N 181
Cardenolide als Abwehrstoffe bei Insekten, V 255
CARNAL H. C 90
κ-Caseino-Glycopeptide; Structure of Cow's –: the N-Terminal Octadecapeptide, 148
Cassierte Kapitel aus der Abhandlung: Über die Carboxytartronsäure und die Constitution des Benzols, B 190
Catalysis, The Mechanism of Chymotryptic –, V 336
Catalytic Hydrogenation, B 195
Cavallaro-Medaille, C 91
CDT, Chemie des Cyclododecatriens (–), V 93
Celluloseacetatfolien, Über Identifizierung der in der Schweiz zugelassenen Verdikkungsmittel durch Elektrophorese und Anfärbung auf –, V 368
Celluloseindustriens Centrallaboratorium, Stockholm, N 406
Cellulosekunstfasern, N 92
Centre de chimie clinique, Genève, M 220
Centre d'Etudes Nucléaire, Saclay, M 220
– Grenoble, Laboratoire de chimie organique physique, N 129
Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Vitry-sur-Seine, M 219; N 55
– Gif-sur-Yvette, V 159
CERVINI C. V 60, 131
Chambre Technique de Grèce, Section des Ingénieurs Chimistes, N 56
Charge-Transfer-Komplexen mit Radikalen; Pulsradiolyse: Nachweis von sehr kurzlebigen –, V 448
CHARLOT G. C 181
Chelaten, Hydrolyse von Vanadium (IV)- –, 51
Chelates; High Polymer –, V: Structure and Physico-Chemical Properties of Polymeric Chelates, 45
Chemical Analysis, An Approach to –, B 225
Chemical Analysis; Encyclopedia of Industrial –, Vol. 1: General Techniques, B 373; Vol. 15: Titrametric Organic Analysis, B 226
Chemical Industry, A History of the Modern British –, B 373
Chemical Operations, Safety and Accident Prevention in –, B 195
Chemical & Petroleum Engineering Exhibition; International –, 15. bis 24. Juni 1966, in London, N 92
Chemical Process Control, Introduction to –, B 227
Chemical Society of Japan, N 92, 440
Chemical Society (London), C 217; N 366, 440
Chemicals, Industrial –, B 192
Chemie des Ambilhar, Die –, V 253
Chemie des Cyclododecatriens (CDT), V 93
Chemie hochmolekularer Verbindungen, Grundlagen der –, B 194
Chemie des Ingenieurs, C 54
Chemie der «Nicht-benzoiden Aromaten», Neues aus der – (Calicen, Synthese und Eigenschaften), V 156
Chemie, Schweizerisches Komitee für –, M 184
Chemie; Verlag –, Weinheim, C 217; N 56, 154, 406
Chemie-Ausstellung; II. Internationale –, 7. bis 15. Oktober 1966, in Mailand, N 38, 56, 334
Chemie-Dissertationen 1965, 177
Chemiedozententagung 1963 in Braunschweig, 318
Chemie-Ingenieur-Wesen, Europäische Föderation für –, M 39; N 37, 56, 153, 334, 335, 366
Chemiker, Gesellschaft Deutscher –, C 217, 365; N 55, 218
Chemiker HTL, M 39; N 252; V 185
Chemiker schweizerischer Techniken, Vereinigung diplomierter –, M 39; V 185
Chemiker, Verein Österreichischer –, N 55
Chemiker-Coloristen, Schweizerischer Verein der –, C 217; N 91, 92, 182, 252
Chemische Gesellschaft, siehe Schweizerische Chemische Gesellschaft
Chemische Gesellschaft der DDR, C 90, 91; N 37, 335, 440
Chemische Gesellschaft Zürich, N 37, 55, 129, 153, 181, 365, 405, 439; V 59, 335, 336
chemischen Industrie, Natürliche Fettsäuren als Rohstoffe in der –, B 374
chemischen Industrie, Optimierungsverfahren in der –, 101
Chemische Industrie der Schweiz und ihre Nebenprodukte; Die –, 11. Auflage (1966), N 183
chemische Industrie, Schweizerische –, 41, 64, 95, 132, 162, 187, 223, 259, 338, 371, 408, 449
chemische Industrie, Schweizerische Gesellschaft für –, 42, 65, 97, 133, 163, 188, 225, 260, 339, 372, 409, 451; C 129; M 40, 219; N 153
Chemische Landesuntersuchungsanstalt, Sigmaringen, V 371
Chemische Rundschau, M 39
Chemische Technik, Europäisches Treffen für –, N 92, 406
Chemische Werke Witten, C 36
Chemisches Zentralblatt, N 366
Chemistry of the Carbonyl Group, The –, B 452
Chemistry of Natural Products, The –, Vol. VII, B 67
Chemistry, Physics and Biology; Electronics for Experimenters in –, B 374
Chemistry and Physics of Lipids, N 366
Chemistry of Rhenium and Technetium, The –, B 194
Chemistry and Technology of Explosives, Vol. 2, B 133
Chemists, Mathematics and Statistics for –, B 452
CHERBULIEZ E. 1, 3, 16, 17, 20; C 181
Chimia, Redaktionskommission, C 365
Chinesische Chemische Gesellschaft, N 218
CHOISY M.E. M 219
chimie analytique organique; Mises au point de –, pharmaceutique et bromatologique, quatorzième série, B 194
Chimie Générale, B 376
Chimie Minérale; Nouveau Traité de –, Tome II, 1er fascicule: Lithium, sodium, B 228
chimie nucléaire, La –, B 261
Chimie des Stéroïdes, La –, B 263
o-Chinondiaziden; Über Formazylverbindungen, XIV: o-hydroxylierte Formazane durch Kupplung von Arylhydrazonen mit –, 279
2-Chlorpropen-1,3-d_1, Infrarotspektroskopische Bestimmung der Methyl-Konformation in –, V 443
CHRÉTIEN A. N 55
chromatographie gaz-liquide; Différenciation par – des aromes naturels et artificiels, sans identification des composants, V 370
chromatographischen Methoden; Einführung in die Grundlagen der – und ihre Anwendung auf Probleme der Textilchemie (speziell Technologie der Textilveredlung), N 252
Chromatography, Advances in –, N 154
Chromatography, Dynamics of –, B 261
Chromatography, Quantitative Thin-Layer –, V 361
Chronik, C 36, 54, 90, 127, 153, 181, 217, 251, 334, 364, 404, 438; M 40
Chymotryptic Catalysis, The Mechanism of –, V 336
Ciba AG, Basel, 16, 44, 53, 72, 100, 113, 126, 264, 265, 378, 404, 435, 437; C 129, 439; M 40, 220; N 153, 218, 253, 454; V 157, 160, 253, 444, 445
– Farbenforschung, 126, 404, 437
– Farbstoffe und Musterkarten, 44, 72, 100, 264, 378, 454

Ciba Photochemie AG, Fribourg, 250; N 129, 440
Ciba-Stiftung, 53
Cinétique et mécanisme de la polymérisation stéréospécifique des α-oléfines, V 58
CITCE (Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques), 17. Kongreß, 5. bis 13. September 1966, in Tokio und Kyoto, N 37
– 18. Kongreß, 24. bis 29. April 1967, Schloß Elmau bei Garmisch-Partenkirchen (Oberbayern), N 252
CLAR E. C 90
CLERC T. M 221
Cobalt, The Analytical Chemistry of –, B 341
COCCHI G. N 183
Coenzym-B_{12}-abhängiger enzymatischer Reaktionen, Zur Stereochemie –, V 156
colorimétrique, Pratique de l'analyse organique –, B 451
COLWELL R.N. N 365
Columbia University, New York, C 181
Complexes, Enthalpy and Entropy Changes by Formation of Different Types of –, V 446
Complex Formation of Nickel with Carboxymethylmercaptosuccinic Acid, 26
composés organiques, Applications aux –, V 131
composés organo-halogénés à caractère positif, Réactions des phosphines tertiaires et des phosphites trialcoylés avec les –, V 61
composés polymères synthétiques, Sur les principes fondamentaux des propriétés salificatrices des protéines et des –, V 185
Composition chimique et adsorption d'orthophosphates tricalciques préparés par double décomposition, V 443
Compositions at Thermodynamic Equilibrium, Handbook of –, B 136
Concept of Valency to 1930, A History of the –, B 100
Condensation Polymers: By Interfacial and Solution Methods, B 66
Condor Film, C 217
Conductometry, Oscillometry and –, B 226
CONNOR R. C 365
Conseil de la Coopération Culturelle, Strasbourg, N 183
Consultants Bureau, New York, N 218
Contraves AG, Zürich, N 440
Control, Introduction to Chemical Process –, B 227
Coordination Chemistry; ALFRED WERNER, Founder of –, B 377
Coordination Chemistry Reviews, N 406
Corday-Morgan-Medaille und -Preis, C 217
Cornell University, C 55
Cotton, Recent Research on Crosslinking Agents for –, V 57
Couplages intercycles entre protons aromatiques dans certains dérivés mono-aza-aromatiques polycondensés, 117; V 157
cover-to-cover-Übersetzungen, N 218, 253
Cow's κ-Caseino-Glycopeptide; Structure of –: the N-Terminal Octadecapeptide, 148
CRAM D. J. N 37
CRASEMANN E. C 36, 129
Crosslinking Agents for Cotton, Recent Research on –, V 57
cryométrie à haute température et ses applications, La –, B 192
Crystal Growth, International Journal of –, N 218
Crystal Structures, Vol. 3, B 134
Crystal Structures of Minerals, B 98
Crystalline State, The –, Vol. 4: Crystal Structures of Minerals, B 98
Cyanamid European Research Institute, Cologny/Geneva, 119, 172, 420; V 61, 154, 157, 443
Cyanine, Der Einfluß des Lösungsmittels auf das Gleichgewicht zwischen den Stereoisomeren der –, 327
Cyaninen, Zur Umwandlung von Triazatrimethin- – in Azamethincyanine (Kinetik und Chemismus), 318
Cyansubstitution, Der elektronegativierende Effekt der – am Kohlenstoffatom, 303
cyclitols, Biochimie des –, 101
Cyclododecatriens, Chemie des – (CDT), V 93
Cyclohexen, Verteilung von Tritium-Rückstoßatomen in –, V 161
Cytochemistry of Nucleic Acids and Nuclear Proteins, Chemistry and –, B 375
Cytostatica, Entwicklung eines neuen Typs von –, V 94

D

DAHL O.-J. N 218
Dalhousie University, Department of Chemistry, Halifax (Nova Scotia, Canada), 26
DANEMARK M. N 405
Data, The Statistical Analysis of Experimental –, B 191
Dätwyler AG, Altdorf, C 365; M 39
DAVY H. B 70
Davy-Medaille, C 129
DEBYE P. C 439
Dechema (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e.V.), C 36; N 218, 335
– Jahrestagung 1966, in Frankfurt am Main, 30. Juni und 1. Juli, N 92
– -Preis 1964, C 36
– Tätigkeitsberichte 1965, N 335
– -Werkstofftabellen: Chemische Beständigkeit der Werkstoffe, 13. Lieferung, B 72
décomposition, Composition chimique et adsorption d'orthophosphates tricalciques préparés par double –, V 443
DEENEN L. L. VAN, N 365
Dekker; Verlag –, New York, N 154
DERSCH F. N 153, 182
Desaminierung der γ-Aminovaleriansäure, Über die saure und alkalische –, 426; V 442
Desoxyribonucleinsäure, Zur Struktur der DNS(–)-Fäden in Lösung, V 160
Das Destillat, N 56
Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina, C 217
Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Optik und Spektroskopie, 177
– Institut für Fettchemie, N 37
– Institut für Kunststoffe, N 335
Deutsche Bundesforschungsanstalt für Getreideverarbeitung, Detmold/Berlin, C 217
Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, C 217; N 37, 252, 440
Deutscher Chemiker, Gesellschaft –, C 217, 365; N 55, 218
Deutsche Forschungsgemeinschaft, 278
Deutsche Gesellschaft für Ernährung, N 218
Deutsche Gesellschaft für Geschichte der Medizin, Naturwissenschaft und Technik, N 37, 406
Deutsche Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie, N 91
Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, C 251
Deutsche Gesellschaft für Mineralwissenschaft und Kohlechemie, C 439
Deutsche Gesellschaft für Photographie, N 334
Deutscher Ingenieurtag 1966, in Berlin, 16. bis 18. Mai, N 218
– 1967, in Düsseldorf, N 218
Deutsche Kolloidgesellschaft, C 55
Deutsche landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt, C 404
Deutscher Maschinenbauanstalten, Verein –, N 355
Diaminen; Kondensationen mit aliphatischen und zykloaliphatischen Aminen, Iminen und – in der Anthrachinonreihe, 281
Diaryläthylen-Komplexen, Kernresonanzspektren von –, 333
dicéto-2,5-pipérazines, Nouvelle synthèse de – et étude de leurs propriétés chimiques, V 159
DICKENS P. C 217
Dictionary of π-Electron Calculations, B 453
8. Didacta (Europäische Lehrmittelmesse), 24. bis 28. Juni 1966, in Basel, N 37, 182
DIEHL H. N 37
Diene, Photoisomerisierungen zyklischer nichtkonjugierter –, 432; V 444
Différenciation par chromatographie gazliquide des aromes naturels et artificiels, sans identification des composants, V 370
Differential-Thermoanalyse und Zustandsdiagramm, 82
Diffusionsphänomene in heterogenen Systemen, Diskussionstagung in der ETH, 13. bis 15. April 1966, N 91

Dimethylaminonaphtalenesulfonyl- and Phenylthiohydantoin-Derivatives; Direct Fluorometry of Amino Acids as Their Dinitrophenyl-, –, 361
Dinitrophenyl-, Dimethylaminonaphtalenesulfonyl- and Phenylthiohydantoin-Derivatives; Direct Fluorometry of Amino Acids as Their –, 361
3,19-Dioxo-17β-acetoxy-Δ^4-androsten, Die UV-Behandlung von –, 110; V 155
1,1-Diphenyl-äthenen, Bromkomplexe von –, 324
diplomierter Chemiker, Vereinigung – schweizerischer Techniken, M 39; V 185
Dissertationen, Chemie- – 1965, 177
Distillation, B 191
Distribution-Oktanzahl als brauchbares Hilfsmittel für die Vorhersage der Klopffestigkeit auf der Straße, Die –, V 257
DNS (Desoxyribonucleinsäure)-Fäden in Lösung, Zur Struktur der –, V 160
DOERING W. v. E. C 181
DOMIN G. N 406
Dosage ampérométrique en une seule opération et sans séparation du calcium et du magnésium en présence l'un de l'autre dans le whisky, la salive et le lait, V 369
dosage non destructif; Analyse par activation d'isotopes à courte période: étude du – du hafnium (Hf-179 m, $T = 19$ s) et ses applications, 429; V 443
Double Layer and Electrode Kinetics, B 71
Dow Chemical Company, Midland, C 181
Dow Chemical Europe S.A., Zürich, N 183
Dow Corning International Ltd., Brüssel, N 366
Dubna-Forschungszentrum bei Moskau, N 218
Carl-Duisberg-Plakette der Gesellschaft Deutscher Chemiker, C 36
DULBECCO R. C 365
Dünnschichtchromatogrammen; Die Identifizierung von auf – getrennten Aminosäuren mittels einer Kombination von Farbe, Reflektionsspektren und R_f-Werten, 23
Dünnschichtchromatographie, B 97
E.I. Du Pont de Nemours & Company, Wilmington (USA), N 183
DURRER R. C 129, 439
Dyes, Synthesis of – and Intermediates Involving Hydride Loss, 272
Dynamics of Chromatography, Vol. I: Principles and Theory, B 261
Dynamik des Schwefelstoffwechsels, Untersuchung über die – und die Schwefelverwertung im tierischen Organismus, V 369

E

EABORN E. N 93
Eastman Kodak Company, Rochester, Research Laboratories, 328
EBERHARDT P. C 439
Ecdysons, Synthese des –, V 445
Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Paris, N 153
Ecole Normale Supérieure, Paris, C 438
L'Education en Europe, N 183
Effluent Control Ltd., London, M 220
EGGERT J. N 55
EGLOFF H.C. N 37
Paul-Ehrlich- und Ludwig-Darmstaedter-Preis 1966, C 91, 365
Ehrungen, C 55, 90, 129, 181, 217, 364, 404, 438
Eidgenössisches Gesundheitsamt, Bern, V 368, 370
Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen, 121; V 160
Eidgenössische Landwirtschaftliche Versuchsanstalt, Liebefeld, N 55
Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA), C 54, 365; V 256
Eidgenössische Technische Hochschule, 31, 35, 45, 82, 88, 101, 113, 116, 179, 180, 248, 291, 330, 334, 436, 440; C 36, 54, 55, 90, 129, 181, 217, 251, 334, 364, 365, 405, 439; M 184, 220, 221; N 37, 55, 91, 92, 129, 153, 182, 218, 252, 365, 405, 440; V 57, 60, 63, 93, 155, 156, 157, 159, 161, 185, 221, 222, 368, 369, 441, 445, 446, 447, 448
– Agriculturchemisches Institut, 180; C 36, 55, 129
– Chemie-Dissertationen 1965, 179
– Department of Industrial and Engineering Chemistry, Seminar, January 1965, 45
– Institut für Kalorische Apparate, Kältetechnik und Verfahrenstechnik, 101; N 37
– Institut für Technische Physik, 82, 88
– Institut für Tierernährung, 180; C 36, 55; V 369
– Laboratorium für anorganische Chemie, 179; C 217
– Laboratorium für Biochemie, 180; C 54
– Laboratorium für organische Chemie, 113, 116, 179, 330, 436; N 405; V 63, 155, 156, 157, 161, 221, 445, 448
– Laboratorium für physikalische Chemie, 179; V 442, 446, 447, 448
Makromolekulares Kolloquium, N 37, 153, 182, 405, 440; V 60, 93
– Pharmazeutische Institut, 180
– Photographisches Institut, 248, 250; N 37, 55, 129, 153, 182, 365, 405, 440; V 185, 222
Photographisches Kolloquium, 248, 440; N 37, 55, 129, 153, 182, 365, 405, 440; V 185, 222
– Technisch-Chemisches Laboratorium, 31, 35, 180, 334; C 364; N 91, 182, 252; V 57, 159, 185, 441, 445
Eidgenössisches Volkswirtschaftsdepartement, N 252
EIGEN M. C 55
Einführung in die Physik der Atome, B 227
Einführung in die praktische Biochemie für Studenten der Medizin, Pharmazie und Biologie, B 164
Einheiten und Nomenklatur in der Physik; Symbole, –, B 191
Einkristalle, Der Einfluß des Kristallfeldes einiger organischer und metallorganischer – auf eingebaute ebene Metallkomplexe, V 446
EISENBRAND J. C 365
Electrode Kinetics, Double Layer and –, B 71
électrolytique, Une méthode d'obtention – du phosphore, V 222
π-Electron Calculations, Dictionary of –, B 453
Electron Microprobe Analysis, Quantitative –, B 134
électrons, Organophosphorés et accepteurs d'–, 172; V 154
Electronics for Experimenters in Chemistry, Physics and Biology, B 374
Elektrodensysteme, *In-vitro*-Verhalten von Makrotetroliden in Membranen als Grundlage für hochselektive kationenspezifische –, 436; V 448
elektronegativierende Effekt, Der – der Cyansubstitution am Kohlenstoffatom, 303
Elektronenbanden in aromatischen Systemen, Zur Klassifikation der –, 330
Elektronenmikroskopie; 6. Internationaler Kongreß für –, 28. August bis 4. September 1966, in Kyoto, N 218
Elektronenspinresonanz in der Biochemie, Die Anwendung der –, 165
π-Elektronensystemen, Kurze Anleitung zur Berechnung von –, B 375
Elektrophorese, Über Identifizierung der in der Schweiz zugelassenen Verdickungsmittel durch – und Anfärbung auf Celluloseacetatfolien, V 368
elektrostatische Energie, Ist die – eine freie Energie? 151; V 160
Element 104, N 218
Elemente der vierten Hauptgruppe I, Kohlenstoff, Silicium, B 341
Elfa AG, Elektrochemische Fabrik, Aarau, C 405
ELIEL E.L. C 91
Elimination, Die intramolekulare Basen-induzierte – (E i-Mechanismus), V 154
ELOY F. V 160
Elsevier; Verlag –, Amsterdam, N 406
EMPA, C 54, 365; V 256
Emser Werke AG, Domat-Ems, Forschungslaboratorium, 379, 438; N 178; V 186
Encyclopedia of Chemical Technology (KIRK-OTHMER), Vol. 7, B 194; Vol. 8, B 225; Vol. 9, B 377
Encyklopädie der technischen Chemie; Ullmanns –, 16. Band: Soja bis Terpentinöl, B 98

Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 1: General Techniques, B 373
Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics; The International –, Topic 15, Vol. 4: Acid-Base Equilibria, B 98
Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 3, B 226; Vol. 4, B 377
Endothermic Polymerization in Biological and Biochemical Processes: Polymerization of Tobacco Mosaic Virus Protein, 89
ENEA (European Nuclear Energy Agency), N 335
Energie, Ist die elektrostatische – eine freie Energie? 151; V 160
ENGELI M. C 405
Carl-Engler-Medaille, C 439
L'enseignement de la chimie au niveau universitaire, N 183
Enthalphien, Löslichkeitskonstanten und Freie Bildungs- – von Metallsulfiden, V 448
Enthalpy and Entropy Changes by Formation of Different Types of Complexes, V 446
Entkoppelungswinkels, Experimentelle Ermittlung des – für die charakteristische *n*-π-Konjugation von Anilin-Systemen, V 160
Entwicklung eines neuen Typs von Cytostatica, V 94
enzymatischer Reaktionen, Zur Stereochemie Coenzym-B_{12}-abhängiger –, V 156
enzymatischer Reaktionen, Stereospezifität –, V 63
Enzyme, B 373
Enzyme und Enzymmodelle der Esterhydrolyse, V 61
Eötvös-Lorand-Universität, Badapest, M 219
Epidermis, The –, B 190
EPPRECHT W. C 54, 405
EPSTEIN P. C 90
EPUL, N 218
– Institut de Mathématiques Appliquées, 432
Equilibria, Acid-Base –, B 98
Equilibrium, Azeotropy and Other Theoretical Problems of Vapour-Liquid –, B 69
Equilibrium, Handbook of Compositions at Thermodynamic –, B 136
Erdöl-Kongreß; 7. Welt- –, in Mexico City, 2. bis 8. April 1967, N 335
ERDÖS P. C 129
Erhaltung der Lebensmittel, Die –, B 376
Ernährungsforschung, Schweizerische Gesellschaft für –, C 251
Ernährungskongreß; Internationaler –, 3. bis 10. August 1966, in Hamburg, 218
Ernährungsprobleme; Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes in Burgdorf, 4. Februar 1967, M 441
Errata, 72
ESCHENMOSER A. C 181, 217, 439
esters; Préparation de propynylaza-cycloalcanols et de leurs – par la réaction aluminique, relation structure et activité, V 159
esters, Recherches sur la formation et la transformation des –, 20
Esterhydrolyse, Enzyme und Enzymmodelle der –, V 61
Estrone Series, Rearrangement in the –, 251
EUCEPA, N 92
Euchem-Konferenzen, N 55, 91, 182, 405
EUGSTER C. H. V 154, 157
Euratom, N 91
Eurofinish / Vom-66 (Internationale Fachmesse für Oberflächentechniken von Metallen), 20. bis 24. September 1966, in Utrecht, N 218
Europäische Atomgemeinschaft, N 218
Europäische Atomenergieagentur, N 335
Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, M 39; N 37, 56, 153, 335, 366
Europäische Föderation Korrosion, C 91; M 39; N 56, 218, 335, 366
Europäische Gesellschaft für Physik, C 153
8. Europäische Lehrmittelmesse (Didacta), 24. bis 28. Juni 1966, in Basel, N 37
Europäische Strahlenschutz-Gesellschaft (ESG), N 92
Europäisches Treffen für Chemische Technik, N 92, 406
European Research Associates S.A., Bruxelles, V 159
EUW J. v. C 439
Exchangers, Analytical Application of Ion –, B 342
Experimental Data, The Statistical Analysis of –, B 191
Experimentelle Ermittlung des Entkoppelungswinkels für die charakteristische *n*-π-Konjugation von Anilin-Systemen, V 160
Experimenters; Electronics for –, in Chemistry, Physics ans Biology, N 374
Expertise Chimique, L'Association Internationale d'– (AIDEC) telle qu'elle fonctionne notamment en France, V 368
Experts chimistes de France, Société des –, V 368
Explosionen, Die friedliche Anwendung von nuklearen –, B 43
Explosives, Chemistry and Technology of –, Vol. 2, B 133
Extraktionsapparatur, Eine vielstufige Gegenstrom- –, V 157

F

Fabrikation von Schokoladen und Schokoladenwaren, Neuzeitliche –, B 164
Benjamin F. Fairless Award, C 439
FALLAB S. C 217
Fällungspolymerisation, Über –, V 93
Fälschungsmittel für Orangensaftkonzentrate, Sojaextrakte als mögliche –, V 371
Faraday Press Inc.; Verlag –, New York, N 253
Farbensymposium; 3. Internationales –, Frühjahr 1967, M 184
Färbereifachleuten, Schweizerische Vereinigung von – (SVF), N 92, 153; V 254
Farbreproduktion, Eine einfache Methode zur Bestimmung der –, 248
Farbstoffe, Azapolymethin- – durch nucleophile Substitution am Stickstoff, 147
Farbstoffe und Musterkarten, Neue –, 44, 72, 100, 228, 264, 378, 410, 454
Farbstoffe, Polymethin- –, 330
Farbstoffe, Über Pyrrol- –, 329
Farbstoffen, Umsetzungen aliphytischer Immoniumverbindungen mit vinylogen Säureamiden zu langkettigen Polymethin- –, 176
Farbstoffen, Untersuchung von Nebenprodukten bei der Applikation von Reaktiv- –, V 159
Farbstoffen, Hydrolysenmechanismus von Reaktiv- –, V 159
Färbungen, Zur Frage der Waschechtheit von Textil- –, 270
Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst, C 334; N 253, 440
Fasern, Über Färbeprobleme von synthetischen –, 291
Fats and other Lipids; Progress in the Chemistry of –, Vol. VIII, Part. 1: Phospholipids and Biomembranes, B 189
FEANI (Fédération Européenne d'Associations Nationales d'Ingénieurs), N 366
Fédération des Industries Chimiques de Belgique, N 366
Dr. E. Fehrer, Spezialmaschinenfabrik, Linz, V 255
FEITKNECHT W. 364
Fermentsystem, Das fibrinolytische –, 73
Enrico-Fermi-Preis, C 334
FERNBACH A. N 183
Fertigungsstraße für textile Flächengebilde, Neuartige –, V 255
Feststoffkatalysatoren, Über die physikalische Vergiftung von –, V 445
Fettsäuren als Rohstoffe in der chemischen Industrie, Natürliche –, B 374
Feuchtigkeits- und Temperaturmessung und -automatik in der Lebensmittelfabrikation, Kontinuierliche –, V 371
fibrinolytische Fermentsystem, Das –, 73
Filmauszeichnung, C 217
Firmenich & Cie, Genève, 16; N 439; V 63
FISCHER E. O. N 93
Fischer-Base, Beitrag zur Autoxydation der –, 295
FLAMENT I. N 439
FLECKENSTEIN J. O. C 439
FLÜCK H. C 334

fluktuierenden Bindungen, Moleküle mit –, V 94
Fluorescence and Phosphorescence Analysis, B 453
Fluorimetrie, B 453
Fluorine Chemistry, Vol. 4, B 71
Fluorometry; Direct – of Amino Acids as Their Dinitrophenyl-, Dimethylaminonaphtalenesulfonyl- and Phenylthiohydantoin-Derivatives, 361
flüssiger Metalle; Internationale Konferenz über die Eigenschaften –, in Upton, Long Island, N 218
Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, Europäische –, M 39; N 37, 56, 153, 335, 366
Föderation Europäischer Aerosol-Verbände, N 56
Föderation Europäischer Biochemischer Gesellschaften, N 91
Föderation Korrosion, Europäische –, C 91; M 39; N 56, 218, 335, 366
Fördermittelmesse; Internationale – IFM 66, 8. bis 17. Februar 1966, in Basel, N 37
Formazylverbindungen; Über –, XIV: *o*-hydroxylierte Formazane durch Kupplung von Arylhydrazonen mit *o*-Chinondiaziden, 279
Formulierung von Carben; Beitrag zum Problem der –. Eine logische Rechtschreibung: Carben-Carbenium, 309
Forschung, Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen –, 22, 26, 35, 88, 113, 116, 334; C 128, 405, 432; V 162, 448, 449
Forschungsgesellschaft Verfahrenstechnik, N 335
Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart, N 182
Fortbildungskurse für Apotheker, in Zürich, 1966/1967, N 365
Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Band XXIII, B 341
Frank A. M 220
Franke G. N 129
Freie Bildungsenthalpien, Löslichkeitskonstanten und – von Metallsulfiden, V 448
freie Energie, Ist die elektrostatische Energie eine –? 151; V 160
Fresenius-Preis, C 217
Carl Freudenberg, Viledon-Werk, Weinheim/Bergstraße, V 254
Frey H. M. C 217
Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. IV: Miscellaneous Reactions, B 71
Friedensnobelpreis, C 405
friedliche Anwendung von nuklearen Explosionen, Die –, B 43
Fritz G. C 36
Fritz H. V 160
Fritzsche Award, C 217
Fulvensynthese, Eine neue –, 246
Functional Group, The Chemistry of the –, Vol. 2, B 452
Furlemeier A. V 445
Furnace Techniques, Image –, B 134
Furocumarinen, Neuartige strahlenchemische und -biologische Reaktionen von – und deren Lenkung, V 59
Fürst A. N 405; V 445
Fürtig H. C 91
α-Furyl-acetyl-benzochinonen, Photoisomerisationen an –, V 157
Furyl- und Thienyl-*p*-Benzochinone, V 154
Fused Salt, B 43

G

GAF (Ansco), Binghamton, N 153, 182
Gallagher K. 364
Galvanotechnische Gesellschaft, Schweizerische –, N 366
Ganzoni E. M 219
Gas Interfaces, Insoluble Monolayers at Liquid- –, B 376
Gaschromatographie; 6. Internationales Symposium über –, 20. bis 23. September 1966, in Rom, N 38
Gaschromatographie; 4. Internationales Symposium über Fortschritte in der –, 3. bis 6. April 1967, in New York, N 366
Gauß-Medaille, C 181
Gauthiers-Villars; Verlag –, Paris, N 130
Gautschi F. N 439
Geburtstag, C 217, 438
Gegenstromextraktionsapparatur, Eine vielstufige –, V 157
J. R. Geigy AG, Basel, 265; C 129, 217; M 40; V 445
– Farbstoffabteilung, 281
Geiss J. C 181
Geliermittel, Bentone- –, N 93
Generatoren, Kautschukgele als – technisch nutzbarer mechanischer Arbeit, V 161
Genetic Code, Polynucleotide Synthesis and the –, V 441
genetischer Elemente; Die Eigenschaften und Funktion –, 3. Treffen der Föderation Europäischer Biochemischer Gesellschaften, 4. bis 7. April 1966, in Warschau, N 91
Genève, Société chimique de –, N 37, 55, 405, 439; V 61, 63, 130, 131, 221, 222
génie chimique, Notions pratiques de –, B 68
Geochemie; 3. Internationale Tagung über organische –, 26. bis 28. September 1966, in London, N 252
Gerischer H. N 153, 181
Gerrens H. N 37
Gerson F. C 55
Geschichte der analytischen Chemie, B 340
Geschichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft, B 134
Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie; Schweizerische –, M 40; N 55, 153, 219; V 367
Gesellschaft für Automatik, Schweizerische –, M 219, 220; N 153
Gesellschaft für chemische Industrie, Schweizerische –, 42, 65, 97, 133, 163, 188, 225, 260, 339, 372, 409, 451; C 129; M 40, 219; N 153
Gesellschaft Deutscher Chemiker, C 217, 365; N 55, 218
Gesellschaft für Ernährungsforschung, Schweizerische –, C 251
Gesellschaft für Metallkunde, Deutsche –, C 251
Gesellschaft für Physik, Europäische –, C 153
Gesellschaft schweizerischer Mikroanalytiker, M 219; N 153
Gesundheitsamt, Eidgenössisches –, Bern, V 368, 370
Getreidechemie, C 217
Gevaert-Agfa N.V., Mortsel-Antwerpen, 309
Giddings J. C. N 154
Gießharze, Glasfaserverstärkte Kunststoffe und –, N 335
Giovannini E. C 334, N 55
Giovanoli R. C 129
Glasson B. C 334
glasfaserverstärkte Kunststoffe und Gießharze; II. Internationale Tagung über –, 13. bis 18. März 1967, in Berlin-Adlershof, N 335
Gleichgewicht zwischen den Stereoisomeren der Cyanine, Der Einfluß des Lösungsmittels auf das –, 327
Glycapeptide; Structure of Cow's κ-Caseino–: the N-Terminal Octadecapeptide, 148
Gmelin-Beilstein-Denkmünze, C 217
Goeggel H. V 157
J. W. Goethe-Universität, Frankfurt am Main, V 160
Gordon & Breach Science Publishers, Inc., New York, N 406
Graffenried R. v. C 55
Gränacher C. C 129
Grassmann P. N 37
Grave I. G. N 154
Grenzflächenaktive Stoffe; Internationale Vortragstagung über –, vom 29. bis 31. März 1966, in Berlin, N 37
Grob E. C. M 38
Gröninger K. G. V 371
Gross H. C 181
Gruber A. C 404
Grüebler W. C 252
Grundlagen der Chemie hochmolekularer Verbindungen, B 194
Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik, B 374
Grütter H. C 334
Guidebook to Mechanisms in Organic Chemistry, A –, B 261
Gutowsky S. C 181
Guttiharzes, Über die Hauptbestandteile des –, V 60

H

HAAS, N 366
Fritz-Haber-Institut, Berlin, C 55
Fritz-Haber-Preis 1966, C 217
HABLÜTZEL E. M 39
HÆNNY C.-B. C 128, 405
HAFNER K. M 185
hafnium (Hf-179 m, T = 19 s); Analyse par activation d'isotopes à courte période: étude du dosage non destructif du – et ses applications, 429; V 443
HAHN H. P. v. 375; C 90
HAHN O. C 334
HALLER P. C 217
Robert-Haller-Medaille, C 217
Halogen Organic Compounds; The Chemistry of Positive –. Reactions with Trivalent Phosphorus Derivatives, 420; V 443
HALSALL T. G. N 439
HAMANN K. N 182
HAMMANN-KLOSS E. W. N 183
HAMMET L. P. C 181
Handbook of Compositions at Thermodynamic Equlibrium, B 136
Handbuch der analytischen Chemie, Band IV aα: Elemente der vierten Hauptgruppe I, Kohlenstoff, Silicium, B 341
Handbuch der experimentellen Pharmakologie (HEFFTER-HEUBNER), Band 17: Ions alcalino-terreux, Teil 1: Systèmes isolés, B 225; Teil 2: Organismes entiers, B 261; Band XIX: 5-Hydroxytryptamine and Related Indolealkylamines, B 341
Handbuch der Kakaoerzeugnisse, B 189
Handbuch der Lebensmittelchemie, Band I: Die Bestandteile der Lebensmittel, B 99; Band II, 1. Teil: Analytik der Lebensmittel, B 262
Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, Sechster Band, Teil B: Enzyme, B 373
Handel, Mitteilungen aus Industrie und –, 44, 72, 100, 228, 264, 378, 410, 454
HANSEN, N 366
Hapag-Lloyd-Reisebüro-Organisation, Frankfurt am Main, N 92
Harvard University, Boston, N 129
HEITLER W. N 439
Hemoglobin, The Mechanism of Oxygenation of –, V 335
HEMMERICH P. C 181
HENRICI-OLIVÉ GISELA, C 55
Heraeus Hochvakuum GmbH, Hanau, N 56
HESSE M. C 365
Heterocyclic Chemistry, Advances in –. Band 4, B 71; Band 5, B 263
HEVESY G. v. C 252
Heyn-Denkmünze, C 251
High Polymers, Vol. 21: Macromolecules in Solution, B 376
High Polymer Chelates, V: Structure and Physico-Chemical Properties of Polymeric Chelates, 45
High Pressure Chemistry, B 69
HINDERLING R. M 220
History of the Concept of Valency to 1930, A –, B 100
History of the Modern British Chemical Industry, A –, B 373
Hochfrequenz-, Schall- und Ultraschallverfahrenstechnik; Die kinematische –, 410
hochmolekularer Verbindungen, Grundlagen der Chemie –, B 194
Hochschulchemiker, Der –, B 227; M 39, 184
HOCHSTRASSER U. C 217
Hochveredlung; Symposium über Textilveredlung, 15. bis 18. März 1967, in Zürich, N 182
HOCKS P. V 445
Hoechst AG, Farbwerke –, C 334; N 253, 440
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, C 55, 129, 439; M 40, 220; N 405; V 94, 158, 162, 445
HOFMANN A. C 129
HOFMANN K. V 444
HOFMANN U. C 55; N 37
Holotron Corporation, N 183
HOMBERGER H. C 129
HOPFF H. C 364; N 182
Hôpital Cantonal, Genève, Laboratoire central, M 220
Hormones, Metabolism of Steroid –, B 227
HORN O. N 440
HOSSDORF H. N 183
Høst-Madsen-Medaille 1966, C 91
HOUBEN-WEYL; Methoden der organischen Chemie (–), Band X, Teil 3: Stickstoffverbindungen I/3, B 70
HOUTERMANS F. G. C 129, 181
Harrison Howe Award der American Chemical Society, C 55
HMO Hückel Molecular Orbitals, B 377
HOWERTON H. H. M 220
HUGGINS C. B. C 404
HUISGEN R. B 451
HUMBEL R. C 217
HÜMBELIN R. V 443
Humidity and Moisture, B 99
HUNKELER F. N 439
HÜRZELER H. 404, 437
Hydride Loss, Synthesis of Dyes and Intermediates Involving –, 272
Hydrogenation, Catalytic –, B 195
Hydrologie; Kolloquium über die Verwendung von Radioisotopen in der –, 14. bis 18. November 1966, in Wien, N 154
hydrolyse de l'orthophosphate dicalcique dihydraté, Etude de –, 430; V 443
Hydrolyse de la phosphorylcholine en milieu acide, 17
Hydrolyse von Vanadium (IV)-Chelaten, 51
Hydrolysenmechanismus von Reaktivfarbstoffen, V 159
hydrothermale Alterung von Silicagelen, Über die –, 32
Hydroxycarbonylverbindungen, Zur Mikroanalytik phenolischer Hydroxy- und –, 357
5-Hydroxytryptamine and Related Indolealkylamines, B 341
Hygiene und Mikrobiologie, Deutsche Gesellschaft für –, N 91
hygiène publique, Service fédéral de l'–, Berne, V 368, 370
Hypoidgetriebeölen, Beitrag zur Bewertung von –, V 256

I

IAEO-Kolloquien in Wien, N 92, 130, 154, 182, 406, 440
Identifizierung von auf Dünnschichtchromatogrammen getrennten Aminosäuren mittels einer Kombination von Farbe, Reflektionsspektren und R_f-Werten; Die –, 23
Identifizierung der in der Schweiz zugelassenen Verdickungsmittel durch Elektrophorese und Anfärbung auf Celluloseacetatfolien, Über –, V 368
IFM 66; Internationale Fördermittelmesse –, 8. bis 17. Februar 1966, in Basel, N 37
ILMAC 3, 17. bis 22. Oktober 1966 in Basel, 343; M 38, 184, 219; N 37, 153, 182, 405 – 4 (1968), N 405
Image Furnace Techniques, B 134
Imiden, Synthese von Polyamiden aus Aziridinen und –, V 60
imides, La réaction d'– d'acides dicarboxyliques avec des amines secondaires cycliques, V 130
Iminen; Kondensationen mit aliphatischen und zykloaliphatischen Aminen, – und Diaminen in der Anthrachinonreihe, 281
Immoniumverbindungen, Umsetzungen aliphatischer – mit vinylogen Säureamiden zu langkettigen Polymethinfarbstoffen, 176
Imperial College of Science and Technology, London, N 252
Indolalkaloiden der Gattung Vinca, Zum terpenoiden Ursprung von –, V 157
Indol-Alkaloides; Über die Struktur eines neuartigen dimeren –: Pycnanthin, V 155
Indole Alkaloids, The –, B 97
Indolealkylamines, 5-Hydroxytryptamine and Related –, B 341
Industrial Chemical Analysis; Encyclopedia of –, Vol. 1: General Techniques, B 373
Industrial Chemicals, B 192
Industrial and Trade Fairs Holdings Ltd. N 367
Industrie; Die Chemische – der Schweiz und ihre Nebenprodukte, 11. Auflage (1966), N 183

Industrie und Handel, Mitteilungen aus –, 44, 72, 100, 228, 264, 378, 410, 454
Industrie, Natürliche Fettsäuren als Rohstoffe in der chemischen –, B 374
Industrie, Optimierungsverfahren in der chemischen –, 101
Industrie, Schweizerische chemische –, 41, 64, 95, 132, 162, 187, 223, 259, 338, 371, 408, 449
Industrie, Schweizerische Gesellschaft für chemische –, 42, 65, 97, 133, 163, 188, 225, 260, 339, 372, 409, 451; C 129; M 40, 219; N 153
Industrieabgase, Katalytische Nachverbrennung giftiger und geruchsbelästigender –, N 406
Industrielle Chemie; 34. Internationaler Kongreß für –, 22. bis 29. September 1963, in Belgrad, N 56
– 36. Internationaler Kongreß für Industrielle Chemie, in Brüssel, 10. bis 21. September 1966, N 182
industriellen Praxis, Analytische Chemie in der –, B 196
Industry, A History of the Modern British Chemical –, B 373
Informationen, M 40; N 37, 55, 91, 129, 153, 181, 218, 252, 334, 365, 405, 439
Informationsübertragung im tierischen Organismus, Versuch zu einer allgemeinen Theorie der chemisch-elektrischen –, 197, 237, 389
Infrarot, Matrixspektren von Niobpentachlorid im fernen –, V 446
Infrarotspektroskopische Bestimmung der Methyl-Konformation in 2-Chlorpropen-1,3-d_1, V 443
Ingenieurs, Chemie des –, C 54
Ingenieure, Weltunion der –, N 335
Ingenieurkongreß; V. Internationaler –, 7. bis 12. Mai 1967, in Athen, N 366
Ingenieurtag 1966; Deutscher –, in Berlin, 16. bis 18. Mai, N 218
– 1967, in Düsseldorf, N 218
INGOLD C. K. B 451
Inorganic Aggregation, Aqueous –, V 255
Inorganic Reactions, Preparative –, Vol. 2, B 135
Insekten, Cardenolide als Abwehrstoffe bei –, V 255
Inselspital, Bern, C 181, 217
Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces, B 376
Institut Français du Pétrole, Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Rueil-Malmaison (S. et O., France), 45
Institut für Reaktorforschung; Eidgenössisches –, Würenlingen, 121; V 160
Institut de Recherches Scientifiques sur le Cancer, Villejuif (France), C 365
Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, M 221
instrumentelle Methoden der organischen Analytik, Neuere –, V 221
Interfaces, Insoluble Monolayers at Liquid-Gas –, B 376
Interkama (Internationaler Kongreß mit Ausstellung für Meßtechnik und Automatik), N 183
International Chemical & Petroleum Engineering Exhibition, 15. bis 24. Juni 1966, in London, N 92
International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics; The –, Topic 15, Vol. 4: Acid-Base Equilibria, B 98
International Journal for Crystal Growth, N 218
International Series of Monographs on Analytical Chemistry, Vol. 18: Kinetics of Precipitation, B 99; Vol. 21: Oscillometry and Conductometry, B 226
International Society for Stereology, N 252
Internationale Atomenergie-Organisation (IAEO), 38, 56, 92, 130, 154, 182, 406, 440
II. Internationale Chemie-Ausstellung, 7. bis 15. Oktober 1966, in Mailand, N 38, 56, 334
Internationale Fördermittelmesse IFM 66, 8. bis 17. Februar 1966, in Basel, N 37
Internationaler Kunststoffkongreß 1966, in Amsterdam, 19. bis 26. Oktober, N 38
Internationale Strahlenschutzvereinigung; 1. Internationaler Kongreß und Technische Ausstellung der –, 5. bis 10. September 1966, in Rom, N 218
Internationale Union für Biochemie, N 366
Internationale Vortragstagung über grenzflächenaktive Stoffe, vom 29. bis 31. März 1966, in Berlin, N 37
Interpack, 12. bis 18. Mai 1966, in Düsseldorf, N 37
Interpetrol, Internationaler Kongreß mit Ausstellung für Erdölverfahren und -ausrüstung, 13. bis 22. Mai 1966, in Mailand, N 91
Interpretation of Organic Spectra, B 134
Interscience Monographs on Chemistry, B 67
intramolekulare Basen-induzierte Elimination (E i-Mechanismus), Die –, V 154
Intramolekulare Wasserstoffverschiebungen, 229
Introduction to the Atomic Nucleus, B 227
Introduction to Chemical Process Control, B 227
Introduction to Ligand Fields, B 341
Introduction to Photographic Principles, B 195
Introduction to Quantitative Ultramicroanalysis, B 192
Introduction to Stereochemistry, B 373
Investigations in the Field of Organolead Chemistry, B 194
In-vitro-Verhalten von Makrotetroliden in Membranen als Grundlage für hochselektive kationenspezifische Elektrodensysteme, 436; V 448
ion carboamylium, Formation probable de l'–, V 222
Ion Exchangers, Analytical Application of –, B 342
Ions alcalino-terreux, B 225, 261
ions, Les séparations par les résines échangeuses d'–, B 66
Ionics Inc., Watertown, Massachusetts, N 38
Iowa State College, Chemistry Department, Ames (USA), N 439
Isolierung und Strukturaufklärung von Naturstoffen, V 367
isothiocyanates; Sur la formation et la scission des monoesters d'acides du phosphore et de l'acide sulfurique, et sur la réaction des – avec les aminoalcoyl-monoesters de ces acides, 3; Erratum, 72
isotopes; Analyse par activation d'– à courte période, 428, 429; V 442
Isotopenanwendung in der Textilindustrie, N 130
Isotopentechnik, C 252
Istituto Chimico «Aldo Dacco», C 91
Italienische Gesellschaft für Physik, C 153
IUPAC (Internationale Union für Reine und Angewandte Chemie), N 37, 92, 218, 366, 440
– Symposium für Makromolekulare Chemie, in Prag, August 1965, 27
IUPAC-Nomenclature of Organic Chemistry, B 376

J

JÄGER EMILIE, C 439
Max Jakob Memorial Award, C 36
Jänecke; Verlag –, Hannover, N 130
JANJIK D. C 36
Japan, Chemische Gesellschaft von –, N 92, 440
JENNY E. C 217
JENNY W. C 90; M 38
JORDAN P. M 220; N 218
Journal of Computational Physics, N 183
Journal of Materials, N 38
Journal of Organometallic Chemistry, N 92
JOUVET M. C 153
JULIA M. N 153
Joachim-Jungius-Gesellschaft der Wissenschaften e. V. C 55
JUNOD E. C 129

K

KAISER B. M 221
Kakaoerzeugnisse, Handbuch der –, B 189
KALL P. C 90
Kalle AG, Wiesbaden-Biebrich, N 37
Paul-Karrer-Vorlesung, C 217
Karyoplasma (Nucleus), B 375

KASTLER A. C 438
KASTRUP H. A. C 334
Katalysatoren, Über die physikalische Vergiftung von Feststoff- –, V 445
KATCHALSKI A. N 181
kationenspezifische Elektrodensysteme, *In-vitro*-Verhalten von Makrotetroliden in Membranen als Grundlage für hochselektive –, 436; V 448
KATSCHMANN E. C 36
Kautschukgele als Generatoren technisch nutzbarer mechanischer Arbeit, V 161
KEKULÉ, AUGUST – und seine Bedeutung für die Entwicklung der modernen organischen Chemie, 137; M 184
KEKULÉ und seine Benzolformel, B 373
August-Kekulé-Medaille, C 90
KELLER H. E. N 405
KELLER R. C 217
KELLER R. A. N 154
KENDREW J. C. C 129
KERB U. V 445
KERN J. C 181
Kernforschungsanlage Jülich, N 365
– Karlsruhe, M 219
Kernkraftwerken; Studientagung über Betriebsprobleme bei –, 2. und 3. Dezember 1966, in Bern, N 365
kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, Anwendungen der –, B 195
kernmagnetischer Resonanz, Versuche mit – von ^{17}O in Ketonen, V 443
Kernmaterialien; Kolloquium über die thermodynamischen Eigenschaften der –, insbesondere der Lösungen, 4. bis 8. September 1967, in Wien, N 440
Kernresonanzspektren von Diaryläthylen-Komplexen, 333
Kernwissenschaftliche Veröffentlichungen, N 38
Keten, Über die Acetylierung von Thioamiden mit –, 175
Ketonen, Beeinflussung der photochemischen Umsetzungen von gesättigten – durch α-Substitutuenten, V 445
Ketonen, Versuche mit kernmagnetischer Resonanz von ^{17}O in –, V 443
KEWITZ W. M 220
KHORANA H. G. V 441
kinematische Hochfrequenz-, Schall- und Ultraschallverfahrenstechnik; Die –, 410
Kinetics, Double Layer and Electrode –, B 71
Kinetics of Precipitation, B 99
Kinetics, Progress in Reaction –, Vol. 3, B 98
Kinetik und Chemismus, Zur Umwandlung von Triazatrimethincyaninen in Azamethincyanine (–), 318
Frederic Stanley Kipping Award, C 36
KIRMSE W. 317
KISS G. V 368
Klassifikation der Elektronenbanden in aromatischen Systemen, Zur –, 330
KLEBER W. N 130
Klinische Chemie; VI. Internationaler Kongreß für –, mit Fachausstellung, 26. bis 30. Juli 1966, in München, N 154
Klinische Chemie, Schweizerische Vereinigung für –, M 219, 220; N 153
klopffeste Automobiltreibstoff, Wie entsteht der moderne, –? V 256
Klopffestigkeit, Die Distribution-Oktanzahl als brauchbares Hilfsmittel für die Vorhersage der – auf der Straße, V 257
KNECHTLE B. M 220
KNEUBÜHL F. C 217
KNOOP, C 54
KÖBRICH G. 317
Theodor-Kocher-Preis 1966, C 439
Kohlenstoffatom, Der elektronegativierende Effekt der Cyansubstitution am –, 303
Kohlenstoff; Elemente der vierten Hauptgruppe I, –, Silicium, B 341
Kolloquium über Makromolekulare Chemie an der ETH, N 37, 153, 182, 405, 440; V 60, 93
Komitee für Chemie, Schweizerisches –, M 184
Kommission für Atomenergie, C 129
Kongresse; Versammlungen, –, V 40, 57, 93, 130, 154, 185, 221, 253, 335, 367, 406, 441
Kondensationen mit aliphatischen und zykloaliphatischen Aminen, Iminen und Diaminen in der Anthrachinonreihe, 281
Kondensationsreaktionen von 1-Aminoanthrachinon und 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure in der Pyridin-Aluminiumchloridschmelze, 125; V 160
Joseph-König-Gedenkmünze, C 365
Königliches Pharmazeutisches Institut von Schweden, C 129
Koninklijke Nederlandse Chemische Vereiniging, N 56
n-π-Konjugation, Experimentelle Ermittlung des Entkoppelungswinkels für die charakteristische – von Anilin-Systemen, V 160
Koordinationschemie, N 406
Koordinationschemie; 9. Internationale Konferenz über –, 5. bis 9. September 1966, in St. Moritz, N 37
– 10. Kongreß, 12. bis 16. September 1967, in Tokio und Nikko, N 440
Koordinationslehre; ALFRED WERNER, Begründer der –, 411; C 217, 364
Koordinationsverbindungen; Reaktivität von –, XVI: Hydrolyse von Vanadium-(IV)-Chelaten, 51
KOOYMAN E. C. N 153, 181
Korrosion, Arbeitsgemeinschaft –, N 218, 366
Korrosion, Europäische Föderation –, C 91; M 39; N 56, 218, 335, 366
Korrosion durch heiße Gase und Verbrennungsprodukte; Europäische Tagung, 31. März bis 2. April 1965, in Frankfurt am Main, N 406
Korrosion; 3. Internationaler Kongreß für Metallische –, 16. bis 25. Mai 1966, in Moskau, N 91
KOVATS E. S. C 405
KRAINER H. C 36
KREUZHAGE E. C 217
Kristall und Technik, N 130
Kristallfeldes, Der Einfluß des – einiger organischer und metallorganischer Einkristalle auf eingebaute ebene Metallkomplexe, V 446
Kristallographie; Internationale Union für –, 12. bis 19. Juli 1966, in Moskau, N 92
Krupp AG, Essen, C 36
KTA, Laboratorium Wimmis, V 61
Kühlmittel, Kolloquium über alkalinische Metalle als –, N 182
KÜHNAU, N 218
Victor-Kullberg-Medaille, C 217
Kunst, Die königliche –, B 70
Kunstfaser-Zellstoff-Symposium, 24. bis 27. Mai 1966, in Helsinki, N 92
Kunststoffen, Alterung und Korrosion von –, N 218
Kunststoffe, Eigenschaften und Anwendung der –, B 135
Kunststoffe, glasfaserverstärkte – und Gießharze, N 335
Kunststoffeingüsse, Die Technik der –, B 69
Kunststoff-Handbuch, Band III: Abgewandelte Naturstoffe, B 66; Band VI: Polyamide, B 262
Kunststoffkongreß 1966; Internationaler –, in Amsterdam, 19. bis 26. Oktober, N 38
Kunststoffmesse; 5. Internationale –, 5. bis 12. Oktober 1967, in Düsseldorf, N 56
Kunststofftagung; 12. Deutsche –, 10. bis 15. April 1967, in München, N 56
Max-Kunz-Preis, C 217
KÜNZI H. P. C 181
KURTSCHATOW I. N 218
Kurze Anleitung zur Berechnung von π-Elektronensystemen, B 375
Kurze Mitteilungen, 17, 51, 89, 110, 147, 175, 246, 327, 357, 403, 426
KWG-Kohlenwasserstoffgase, N 130

L

Labaz S. A., Bruxelles, V 159
Laboratoriumstechnik für Biochemiker, B 66
Laboratory Handbook of Toxic Agents, B 451
Lack- und Farbenchemiker, Schweizerische Vereinigung der –, M 219; N 366
lait, Dosage ampérométrique en une seule opération et sans séparation du calcium et du magnésium en présence l'un de l'autre dans le whisky, la salive et le –, V 369

LANDIS J. C 36, 129
Landwirtschaftliche Versuchsanstalt, Liebefeld; Eidgenössische –, N 55
LANG J. C 252
LANGEMANN A. V 445
Irving Langmuir Award, C 181
LA ROCHE U. N 440
LAUCHENAUER A. N 92
LÄUCHLI H. C 181
LÄUGER P. C 181
Lebensmittel, Die Bestandteile der –, B 99
Lebensmittel, Die Erhaltung der –, B 376
Lebensmitteln, Heutiger Stand der Bestrahlung von –, V 370
Lebensmitteln; Kolloquium über die Bestrahlung von –, 6. bis 10. Juli 1966, in Karlsruhe, N 56
Lebensmittelbuch, Schweizerisches –, 1. Band: Allgemeiner Teil, B 97
Lebensmittelchemie, Handbuch der –, B 262
Lebensmittelfabrikation, Kontinuierliche Feuchtigkeits- und Temperaturmessung und -automatik in der –, V 371
Lecithinmembranen, Untersuchungen an bimolekularen –, V 161
Lehrbildsammlung Kunststoff-Technik, 2. Teil: Eigenschaften und Anwendung der Kunststoffe, B 135
Lehrbuch der organisch-chemischen Arzneimittelanalyse, Praktikum der organisch-präparativen pharmazeutischen Chemie und –, B 263
Lehrmittelmesse; 8. Europäische – (Didacta), 24. bis 28. Juni 1966, in Basel, N 37
Leichtmetallanalyse, B 71
Ernst Leitz GmbH, Wetzlar, N 129; V 185
Leopoldina, Deutsche Akademie der Naturforscher –, C 217
LERCH P. M 219; N 218
LEUTWYLER H. C 439
LEVER A.B.P. N 406
Liaison S.A., Genève, N 38
Justus-Liebig-Universität, Gießen, Physiologisch-Chemisches Institut, V 258
LIEBMANN H. N 130, 366
Ligand Fields, Introduction to –, B 341
Light Absorption of Violanthrone Derivatives, Steric Effects in –, 300
Lignin Biochemistry, B 69
Lindauer Nobelpreisträgertagung, 16. Treffen, 27. Juni bis 1. Juli 1966, N 153
Lipids; Progress in the Chemistry of Fats and other –, Vol. VIII, Part 1: Phospholipids and Biomembranes, B 189
Liquid-Gas Interfaces, Insoluble Monolayers at –, B 376
LKB-Instrument AB, Stockholm, M 220
Lonza AG, Basel, C 252; M 40
LORENZ M. M 39
Löslichkeitskonstanten und Freie Bildungsenthalpien von Metallsulfiden, V 448
Lösungsmittels, Der Einfluß des – auf das Gleichgewicht zwischen den Stereoisomeren der Cyanine, 327
Lösungsmittels, Einfluß der Struktur des – auf Dissoziationsreaktionen, V 443
Lösungsmittelextraktion; Internationale Konferenz über die Chemie der –, 29. bis 31. August 1966, in Göteborg, N 154, 218
LSD-25 (Lysergsäurediäthylamid), N 154
Luft, Reinhaltung der –, N 153, 154
LUMRY R. M 153
LÜSCHER E. N 55
LÜSSI H. N 153
LÜTHI MAX, M 183, 184
LÜTTRINGHAUS A. N 182
LYNEN, N 153

M

7. Machevo 1968 (Internationale Ausstellung von Maschinen, Apparaten und Instrumenten für die Nahrungsmittelindustrie), 16. bis 23. Oktober 1968, in Utrecht, N 440
Macromolecular Syntheses, Vol. II, B 452
Macromolecules in Solution, B 376
macro-Plastic; 4. Internationale Kunststoffmesse –, 19. bis 26. Oktober 1966, in Utrecht, N 38
magnésium, Dosage ampérométrique en une seule opération et sans séparation du calcium et du – en présence l'un de l'autre dans le whisky, la salive et le lait, V 369
Makromolekulare Chemie; Kolloquium über – der ETH Zürich, N 37, 153, 182, 405, 440; V 60, 93
Makromolekulare Chemie; Symposium über –, in Prag, August 1965, 27
– in Tokio, 28. September bis 4. Oktober 1966, N 92
– in Brüssel, 12. bis 17. Juni 1967, N 366
makromolekularen organischen Chemie, Praktikum der –, B 340
Makrotetroliden, *In-vitro*-Verhalten von – als Grundlage für hochselektive kationenspezifische Elektrodensysteme, 436; V 448
Mannesmann AG, C 217
Manometrische Methoden und ihre Anwendung in Biologie und Biochemie, B 342
MANUKIAN B. C 129
MARTI H. C 129
MARTINELLI P. M 220
MARTIUS C. C 54
Maschinenbauanstalten, Verein Deutscher –, N 335
Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (Mass.), M 220; N 365
Massenspektren spezifisch deuterierter Menthole, Über die –, V 63
Mass Spectrometry in Biochemical Research, 346
MASSMANN H. M 221
MATEJEC R. N 182
Materials New International, N 366
Materialprüfung in der Technik, Schweizerischer Verband für die – (SVMT), M 219; N 153; V 256
Materialprüfung und Versuchswesen in der Schweiz und im Ausland, B 135
Mathematics and Statistics for Chemists, B 452
Matrixspektren von Niobpentachlorid im fernen Infrarot, V 447
MATTOCK G. M 220
McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry, B 43
mécanisme de la polymérisation stéréospécifique des α-oléfines, Cinétique et –, V 58
mechanischer Arbeit, Kautschukgele als Generatoren technisch nutzbarer –, V 161
Mechanism of Chymotryptic Catalysis, The –, V 336
Mechanisms in Organic Chemistry, Reaction –, B 261
Mechanisms; Organic Reactions –, 1965, B 451; N 183
Mechanisms, Oxidation –, B 66
Mechanism of Oxygenation of Hemoglobin, The –, V 335
Ei-Mechanismus, Die intramolekulare Basen-induzierte Elimination (–), V 154
Mechanismus der mischfunktionellen Oxygenasen, Untersuchungen zum –, V 258
Mechanismus, Reaktivität und – in der organischen Chemie, B 451
Medical Chemistry, Vol. 5: Analgetics, B 193
Medical Chemistry Award, C 365
Mediumeffekte bei der Dissoziation von protoniertem Tris(hydroxymethyl)-aminomethan («Tris») in Wasser-Methanol-Mischungen, V 447
medizinischen Wissenschaften, Schweizerische Akademie der –, C 153
Medizinpreis Stouffer, Cleveland, C 90
MEERWEIN H. B 451
MEIER R. C 439
MEITNER LISE, C 334
Melting, Zone –, B 340
Membranen, *In-vitro*-Verhalten von Makrotetroliden in – als Grundlage für hochselektive kationenspezifische Elektrodensysteme, 436; V 448
Menthole, Über die Massenspektren spezifisch deuterierter –, V 63
Menthol; Solvolyse von Toluolsäureestern, XXVI: Neoiso- –, 276
Merck Sharp & Dohme Research Laboratories, Division Merck & Co., Inc., Rahway (USA), 251
Mercurial Chemist, The –, B 70
Meßtechnik, Radioisotope in der industriellen –, N 92
Metabolism of Steroid Hormones, B 227
Metal Chemistry, Transition –, B 260
Metal Compounds, Transition –, B 66

Metalle; Analyse der –, Band 1: Schiedsanalysen, B 409
Metalle, Über die Eigenschaften flüssiger –, N 218
Metalle als Kühlmittel, Kolloquium über alkalinische –, N 182
Metallkomplexe, Der Einfluß des Kristallfeldes einiger organischer und metallorganischer Einkristalle auf eingebaute ebene –, V 446
Metallkunde, Allgemeine –, C 54
Metallkunde, Deutsche Gesellschaft für –, C 251
metallorganischer Einkristalle, Der Einfluß des Kristallfeldes einiger organischer und – auf eingebaute ebene Metallkomplexe, V 446
Metallsulfiden, Löslichkeitskonstanten und Freie Bildungsenthalpien von –, V 448
métallurgiques, Principes et applications –, V 131
Métaux Précieux S.A., Neuchâtel, 410
méthode d'obtention électrolytique du phosphore, Une –, V 222
Methods of Analysis, Thermal –, B 65
Methoden des Analyse in der Chemie, Band 2: Analytische Chemie in der industriellen Praxis, B 196
Methoden der organischen Analytik, Neuere instrumentelle –, V 221
Methoden der organischen Chemie (HOUBEN-WEYL), Band X, Teil 3: Stickstoffverbindungen I/3, B 70
Methoden zur Spezifikation und Beurteilung von Teigwarenrohstoffen, Neue –, V 369
Methyl-Konformation in 2-Chlorpropen-1,3-d_1, Infrarotspektroskopische Bestimmung der –, V 443
7α-Methyl-östron, Synthese von –, V 445
Methyl-östron; Synthese von biologisch aktiven Steroiden, ausgehend von 7α-–, 434; V 444
Mettler Analysen- und Präzisionswaagen, Zürich, 143
METZGER P. V 185
MEYER-BOLLER U. C 405
MICHL J. 330
Microprobe Analysis, Quantitative Electron –, B 134
MIK-(Maximale Immissions-Konzentrationen) Richtlinien, N 154
MIKAT, N 366
Mikroanalytik phenolischer Hydroxy- und Hydroxycarbonylverbindungen, Zur –, 357
Mikroanalytiker, Gesellschaft schweizerischer –, M 219; N 153
Mikrobiologie; Symposium über Technische –, 18. bis 20. April 1966, in Berlin, N 91
Milchtechnologie; Studientagung über die Verwendung der Radioisotope und Strahlungen in der –, 12. bis 15. Juli 1966, in Wien, N 130
Minérale; Nouveau Traité de Chimie –, Tome II, 1er fascicule: Lithium, sodium, B 228
Minerals, Crystal Structures of –, B 98
Mineralphosphate; Internationales Kolloquium über die festen –, 16. bis 20. Mai 1967, in Toulouse, N 253
Minkowski-Preis, C 334
mischfunktionellen Oxygenasen, Untersuchungen zum Mechanismus der –, V 258
Mises au point de chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologique, quatorzième série, B 194
Mitteilungen aus Industrie und Handel, 44, 72, 100, 228, 264, 378, 410, 454
Mitteilungen, Kurze –, 17, 51, 89, 110, 147, 175, 246, 327, 357, 403, 426
Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, 38, 57, 93, 130, 183, 219, 253, 335, 367, 406, 440
Mixtures, Thermodynamics of Molten Salt –, B 374
Moisture, Humidity and –, B 99
Molecular Biology, Progress in Nucleic Acid Research and –, Vol. 3, B 43
Molecular Orbitals, HMO Hückel –, B 377
Molecules, The Structure of Atoms and –, B 261
Moleküle mit fluktuierenden Bindungen, V 94
MOLL H. N 405
Molten Salt Mixtures, Thermodynamics of –, B 374
monoesters d'acides du phosphore et de l'acide sulfurique; Sur la formation et la scission des –, et sur la réaction des isothiocyanates avec les aminoalcoyl-monoesters de ces acides, 3; Erratum, 72
monoesters ω-diméthylamino (triméthylammonium)-propyl (butyl)-sulfuriques, Note sur la préparation et la scission des –, 20
Monolayers at Liquid-Gas Interfaces, Insoluble –, B 376
Monomeren, Beziehungen zwischen Struktur und Polymerisierbarkeit von –, 379
Monsanto Company, N 367
Monsanto Research S.A., Zürich, 28
Montana State University, Bozeman, C 181
Montanistische Hochschule Leoben (Österreich), V 448
Montecatini-Edison, N 406
Montecatini-Petrochimica, N 406
Morley Award, C 91
Mosse AG, Zürich-Basel, M 40
MOTHES K. B 226
Motorbetriebsstoffe, Schweizerische Studiengesellschaft für (SSM), V 256
MÜLLER A. C 252
MÜLLER P. M 39, 183
MULLIKEN R. C 438
MÜNZEL H. M 219
MUSSO H. N 405
Musterkarten, Neue Farbstoffe und –, 44, 72, 100, 228, 264, 378, 410, 454
Mustermesse, Schweizer –, M 219, 221; N 37, 55, 130, 182, 252, 365, 366

N

Nachweis von Radikalen im Redox-System $[Co(dipy)_3]^+/CCl_4/NaBH_4$, Polymerisationskinetischer –, 27
NAEF-DÄTWYLER E. C 365
NAMUR (Normenarbeitsgemeinschaft für Meß- und Regeltechnik in der chemischen Industrie), N 154
National Academy of Sciences, C 217
National Bureau of Standards, Washington, V 447
National Chemical Laboratory, Poona (India), 272, 300; N 153
National Safety Council, C 334
Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Schweizerischer –, 22, 26, 35, 88, 113, 116, 334; C 128, 405, 432; V 162, 448, 449
NATO, C 217
Naturelles, Société Vaudoise des Sciences –, 106, 229; N 37, 55, 153, 182, 365, 405, 439; V 58, 59, 94, 185
Naturforschende Gesellschaft, Schweizerische –, C 217
Naturforscher, Deutsche Akademie der – Leopoldina, C 217
Natürliche Fettsäuren als Rohstoffe in der chemischen Industrie, B 374
Naturstoffe, Abgewandelte –, B 66
Naturstoffe, Bau und Eigenschaften der organischen –, B 262
Naturstoffen, Beiträge zur Biochemie und Physiologie von –, B 226
Naturstoffe, Fortschritte der Chemie organischer –, B 341
Naturstoffen, Isolierung und Strukturaufklärung von –, V 367
Naval Research; The Office of –, London, V 255
N-Butyl-maleinimid, Strukturermittlung der Addukte aus Benzaldazin und –, V 442
Nederlandse Chemische Vereiniging, Koninklijke –, N 56
NEELS H. N 130
NEF H. C 405
Neoisomenthol; Solvolyse von Toluolsäureestern, XXVI: –, 276
Nestlé Alimentana S.A., C 181, 251
Nestlé; Laboratoire de Recherche des Produits –, Vevey, 29; V 370
Nestlé-Stiftung, C 181
Neutron Monitoring for Radiological Protection, N 182
neutrons rapides du réacteur AGN-201-P; Analyse par activation d'isotopes à courte période: les réactions engendrées par les –, 428; V 442

Neuzeitliche Fabrikation von Schokoladen und Schokoladenwaren, B 164
Nickel, Complex Formation of – with Carboxymethylmercaptosuccinic Acid, 26
NIGGLI A. C 90, 181
NIGGLI P. C 54
Niobpentachlorid, Matrixspektren von im fernen Infrarot, V 446
p-nitro-phénoxy-carbonyle, Réactivité de la fonction – dans la pyridine et la 2,4,6-triméthyl-pyridine, V 222
Nobelpreis für Chemie 1913, C 217, 364
– 1936, C 439 – 1954, C 405
– 1943, C 252 – 1966, C 438
Nobelpreis für Medizin, C 90, 404
Nobelpreis für Physik 1966, C 438
Nobelpreisträger in Lindau; 16. Tagung der –, 27. Juni bis 1. Juli 1966, N 153
Nomenclature of Organic Chemistry, IUPAC- –, B 376
Nomenklatur in der Physik; Symbole, Einheiten und –, B 191
Non-Electrolytes, Adsorption from Solutions of –, B 225
NORDLUND G. M 220
NORMANT H. N 93
James Flack Norris Award, C 181
North-Holland Publishing Company, Verlag –, N 218, 366
Notions pratiques de génie chimique, B 68
Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome II, 1er fascicule: Lithium, sodium, B 228; Tome VIII, 2^{e} fascicule: Silicium, B 71
NOWACKI W. M 221
nucléaire, La chimie –, B 261
Nuclear Science Series No. 3057; The Radiochemistry of Radium, B 226
Nucleic Acid Research and Molecular Biology, Progress in –, Vol. 3, B 43
Nucleic Acids and Nuclear Proteins, Chemistry and Cytochemistry of –, B 375
nucleophile Substitution, Azapolymethinfarbstoffe durch – am Stickstoff, 147
Nucleophilic Reactions of Aminophosphines, Some –, 117; V 157
Nucleosiden, Synthese und Eigenschaften von Aminoacyl- –, V 159
Nucleus, Introduction to the Atomic –, B 227
Nucleus, Karyoplasma (–), B 375
NUCLEX 66 (Internationale Fachmesse und Fachtagungen für die kerntechnische Industrie), 8. bis 14. September 1966, N 182, 252, 365
– 69, 6. bis 11. Oktober 1969, N 365
nuklearen Aktivierungsmethoden in den biologischen Wissenschaften; Kolloquium über die –, 8. bis 13. Mai 1967, in Amsterdam, N 406
nuklearen Explosionen, Die friedliche Anwendung von –, B 43
NYGAARD K. N 218
Nylons, Petrochemical Opportunities in the New –, 208

O

^{17}O, Versuche mit kernmagnetischer Resonanz von – in Ketonen, V 443
O-Acetyljervin; Neuere Ergebnisse des photolytischen Abbaus von –: Struktur und Photoreaktionen der stickstofffreien Hauptprodukte, 114; V 157
Oberflächen von Pulvern, Vergleich dreier Methoden zur Bestimmung spezifischer –, 363
Oberflächenbehandlung als Korrosionsschutz; Fachtagung und Internationale Fachmesse, 22. bis 25. November 1966, in Basel, N 366
Oberflächenrandschichten an Silberhalogeniden, V 222
OBERHÄNSLI W. V 162
OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economiques), N 335, 440
OEHME F. N 252
OERI J. C 55
Oktanzahl, Beziehungen zwischen Labor- und Straßen- –, V 257
α-oléfines, Cinétique et mécanisme de la polymérisation stéréospécifique des –, V 58
Ölen, Beitrag zur Bewertung von Hypoidgetriebe- –, V 256
ONIGKEIT D. C 181
Operational Research to the Chemical Industry; Applications of –, N 366
Optimierungsverfahren in der chemischen Industrie, 101
Orangensaftkonzentrate, Sojaextrakte als mögliche Fälschungsmittel für –, V 371
Orbitals, HMO Hückel Molecular –, B 377
ORELLI W. v. C 129
Organic Analysis, Semimicro Qualitative –, B 226
Organic Analysis, Titrimetric –, B 226
Organic Chemistry, Advances in –, Vol. 5, B 340
Organic Chemistry, Vol. 2: Bridged Aromatic Compounds, B 70
Organic Chemistry, IUPAC-Nomenclature of –, B 376
Organic Chemistry, Quantum –, B 190
Organic Chemistry, Reaction Mechanisms in –, B 261
Organic Chemistry, Spectroscopic Techniques in –, B 99
Organic Chemistry, Technique of –, Vol. IV, B 191
Organic Chemistry of Titanium, The –, B 193
Organic Compounds; The Chemistry of Positive Halogen –. Reactions with Trivalent Phosphorus Derivatives, 420; V 443
Organic Geochemistry Division of the Geochemical Society, European Branch, N 252
Organic Reaction Mechanisms, 1965, B 451; N 183
Organic Spectra, Interpretation of –, B 134
Organic Syntheses, Vol. 44, B 193
organiques, Applications aux composés –, V 131
organique; Cahiers de synthèse –, Vol. XII, B 190
organique, Pratique de l'analyse – colorimétrique, B 451
organischen Analytik, Neuere instrumentelle Methoden der –, V 221
organischen Chemie, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der –, B 195
Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band 8: Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, B 195
organischen Chemie, AUGUST KEKULÉ und seine Bedeutung für die Entwicklung der modernen –, 137
organischen Chemie; Methoden der – (HOUBEN-WEYL), Band X, Teil 3: Stickstoffverbindungen I/3, B 70
organischen Chemie, Praktikum der makromolekularen –, B 340
organischen Chemie, Reaktionsmechanismen in der –, N 154
organischen Chemie, Reaktivität und Mechanismus in der –, B 451
organischen Chemie, Sauerstoffisotope in der –, V 40
organischer und metallorganischer Einkristalle, Der Einfluß des Kristallfeldes einiger – auf eingebaute ebene Metallkomplexe, V 446
organischen Naturstoffe, Bau und Eigenschaften der –, B 262
organischer Naturstoffe, Fortschritte der Chemie –, B 341
Organische Verbindungen, B 191
Organismus, Untersuchung über die Dynamik des Schwefelstoffwechsels und die Schwefelverwertung im tierischen –, V 369
Organismus, Versuch zu einer allgemeinen Theorie der chemisch-elektrischen Informationsübertragung im tierischen –, 197, 237, 289
Organolead Chemistry, Investigations in the Field of –, B 194
Organometallic Chemistry Reviews, N 92
Organometallic Syntheses, Vol. 1: Transition Metal Compounds, B 66
Organophosphorés et accepteurs d'électrons, 172; V 154
orthophosphate, Etude de l'hydrolyse de l'– dicalcique dihydraté, 430; V 443
orthophosphates tricalciques préparés par double décomposition, Composition chimique et adsorption d'–, V 443
Oscillometry and Conductometry, B 226
Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie und analytische Chemie, N 55
Östron, Synthese von α-Methyl- –, V 445
Östron; Synthese von biologisch aktiven Steroiden, ausgehend von 7α-Methyl- –, 434; V 444

Wolfgang-Ostwald-Preis 1965 der Deutschen Kolloidgesellschaft, C 55
Oswald H.-R. C 55
Otten C. N 439
Oxidation Mechanisms, B 66
Oxybenzoesäuren, Zu den Umvinylierungen mit –, 437
Oxygenasen, Untersuchungen zum Mechanismus der mischfunktionellen –, V 258
Oxygenation of Hemoglobin, The Mechanisms of –, V 335

P

Paederus fuscipes; La structure de la pédérine, principe toxique du –, V 336
Pallmann H. 90; M 39, 184
Pariser Hochschule für Angewandte Physik und Chemie, C 181
Pascual C. M 221
Patentrecht, Sowjetisches –, N 154
pathologisch-chemischen Analyse; Handbuch der physiologisch- und –, Sechster Band, Teil B: Enzyme, B 373
Pauling L. C 405
Pauling-Medaille, C 405
pédérine; La structure de la –, principe toxique du *Paederus fuscipes,* V 336
Pelshenke P. C 217
Pergamon Press; Verlag –, Oxford, N 130
Perkin-Elmer & Co. GmbH, Überlingen, M 220
Perkin-Medaille 1966, C 129, 217
Perrin R. N 55
Petrochemical Opportunities in the New Nylons, 208
Petrochemie-Großanlage in Frankreich, N 367
Pflanzenschutzkongreß; VI. Internationaler –, 30. August bis 6. September 1967, in Wien, N 253
Pharmaceutique, Fédération Internationale –, C 91
pharmaceutique; Mises au point de chimie analytique organique, – et bromatologique, quatorzième série, B 194
Pharmakologie, Handbuch der experimentellen (Heffter-Heubner), –, Band 17, Teil 1, B 225, Teil 2, B 261; Band XIX, B 341
pharmazeutischen Chemie, Praktikum der organisch-präparativen – und Lehrbuch der organisch-chemischen Arzneimittelanalyse, B 263
Pharmazeutische Gesellschaft Basel, V 60
Pharmazeutischen Gesellschaft, Geschichte der Deutschen –, B 134
Pharmazeutische Gesellschaft Zürich, N 365
phenolischer Hydroxy- und Hydroxycarbonylverbindungen, Zur Mikroanalytik –, 357
phénylacétaldéhyde; La –, un constituant de l'arome de thé noir, 28
3-Phenyl-5-oxo-4,5-dihydro-1,4-benzoxazepin, Synthese und Umlagerungsreaktionen von –, V 157
Phenylthiohydantoin-Derivatives; Direct Fluorometry of Amino Acids as Their Dinitrophenyl-, Dimethylaminonaphtalenesulfonyl- and –, 361
Philipsborn W. v. C 405
Phosphats Minéraux Solides, Colloque International sur les –, N 253
phosphines tertiaires, Réactions des – et des phosphites trialcoylés avec les composés organo-halogénés à caractère positif, V 61
Phospholipids and Biomembranes, B 189
phosphore; Sur la formation et la scission des monoesters d'acides du – et de l'acide sulfurique, et sur la réaction des isothiocyanates avec les aminoalcoyl-monoesters de ces acides, 3; Erratum, 72
phosphore, Une méthode d'obtention électrolytique du –, V 222
Phosphorus Chemistry, Topics in –, Vol. 2, B 193
Phosphorus Derivatives; The Chemistry of Positive Halogen Organic Compounds. Reactions with Trivalent –, 420; V 443
Phosphorescence Analysis, Fluorescence and –, B 453
Phosphorsäureester; Internationales Symposium über natürlich vorkommende –, 10. bis 12. Juli 1967, in New Castle upon Tyne, N 440
phosphorylcholine, Hydrolyse de la – en milieu acide, 17
photochemischen Umsetzungen, Beeinflussung der – von gesättigten Ketonen durch α-Substituenten, V 445
Photochemistry, B 452
Photochromie des Tetramethyl-Dehydrodianthron (TMD) mit Blitzlichtphotolyse, Untersuchung der –, V 443
Photographic Principles, Introduction to –, B 195
Photographie und Film in Industrie und Technik; 1. Internationaler Kongreß für –, in Köln, 6. bis 8. Oktober 1966, N 334
Photographisches Kolloquium an der ETH, 248; N 37, 55, 129, 153, 182, 365, 405, 440; V 185, 222
Photoisomerisationen an α-Furylacetylbenzochinonen, V 157
Photoisomerisierung von Benzisoxazolen zu Benzoxazolen, 148
Photoisomerisierungen zyklischer nichtkonjugierter Diene, 432; V 444
Photokina; 1. Internationaler Kongreß für Photographie und Film, in Köln, 6. bis 8. Oktober 1966, N 334
Photolyse, Untersuchung der Photochromie des Tetramethyl-Dehydrodianthron (TMD) mit Blitzlicht- –, V 443
Photolyse zyklischer Carbonsäureanhydride, V 444
photolytischen Abbaus von O-Acetyljervin; Neuere Ergebnisse des –: Struktur und Photoreaktionen der stickstofffreien Hauptprodukte, 114; V 157
Physics; Electronics for Experimenters in Chemistry, – and Biology, B 374
Physics, Journal of Computational –, N 183
Physico-Chemical Properties, Structure and – of Polymeric Chelates, 45
Physik der Atome, Einführung in die –, B 227
Physik, Europäische Gesellschaft für –, C 153
Physik; Symbole, Einheiten und Nomenklatur in der –, B 191
Physikalische anorganische Chemie, B 196
physikalische Vergiftung von Feststoffkatalysatoren, Über die –, V 445
Physiologie von Naturstoffen, Beiträge zur Biochemie und –, B 226
Physiologische Chemie, II. Band: Der Stoffwechsel, 2. Teil, Bandteil d/α und d/β, B 374
physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse; Handbuch der –, Sechster Band, Teil B: Enzyme, B 373
physiques de l'analyse chimique, Méthodes –, B 189
physiques, Relations entre la structure et les propriétés –, B 68
phytochimie, Actualités de – fondamentale, B 453
Piles à Combustible; Deuxièmes Journées Internationales d'Etude des –, à Bruxelles, juin 1967, N 440
Pilet P.-E. C 439
pipérazines, Nouvelle synthèse de dicéto-2,5- – et étude de leurs propriétés chimiques, V 159
Max-Planck-Institut für Biochemie, München, C 181; V 406
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, N 129, 365; V 59
Plattner P. A. C 439
Pless J. V 442
plovdiv 1966; XXII. Internationale Mustermesse –, 18. September bis 2. Oktober, in Bulgarien, N 92
Politecnico di Milano, Istituto di Chimica Industriale, V 58
– Istituto di Chimica, V 336
Polyamide, B 262
Polyamiden, Synthese von – aus Aziridinen und Imiden, V 60
Polymers; Condensation –: By Interfacial and Solution Methods, B 66
Polymer Handbook, B 373
Polymer; High – Chelates, V: Structure and Physico-Chemical Properties of Polymeric Chelates, 45
Polymer Science and Technology, Encyclopedia of –, Vol. 3, B 226; Vol. 4, B 377

Polymeren; Internationales Symposium über Lösungseigenschaften von natürlichen –, 25. bis 27. Juli 1967, in Edinburgh, N 366
polymères synthétiques, Sur les principes fondamentaux des propriétés salificatrices des protéines et des composés –, V 185
Polymerisation, Über Fällungs- –, V 93
polymérisation sréréospécifique des α-oléfines, Cinétique et mécanisme de la –, V 58
Polymerisationskinetischer Nachweis von Radikalen im Redox-System $[Co(dipy)_3]^+/CCl_4/NaBH_4$, 27
Polymerisierbarkeit, Die Beziehungen zwischen Struktur und – ungesättigter Verbindungen, V 186
Polymerisierbarkeit von Monomeren, Beziehungen zwischen Struktur und –, 379
Polymerization; Endothermic – in Biological and Biochemical Processes: Polymerization of Tobacco Mosaic Virus Protein, 89
Polymethinfarbstoffe, 330
Polymethinfarbstoffen, Umsetzungen aliphatischer Immoniumverbindungen mit vinylogen Säuremiden zu langkettigen –, 176
Polymethinfarbstoffen, Nach Vilsmeier formylierte Thioäther und Umsetzung der Reaktionsprodukte zu –, 126
Polymetron AG, Glattbrugg, N 252
Polynucleotide Synthesis and the Genetic Code, V 441
Polypeptide, Partiellsynthetische Ribonukleasen als Modelle zum Verständnis der Funktion biologisch aktiver –, V 44
Portal Andrée, 20
Posternak T. N 55
Prabuki, C 36
Pracejus H. C 91
Praktikum der makromolekularen organischen Chemie, B 340
Praktikum der organisch-präparativen pharmazeutischen Chemie und Lehrbuch der organisch-chemischen Arzneimittelanalyse, B 263
Präparative Methoden der organischen Chemie, Lieferung 11: Azofarbstoffe, B 192
Pratique de l'analyse organique colorimétrique, B 451
Praxis, Analytische Chemie in der industriellen –, B 196
Prechtl-Medaille der Technischen Hochschule Wien, C 55
Precipitation, Kinetics of –, B 99
Prelog V. C 181, 217
Préparation de propynylazacycloalcanols et de leurs esters par la réaction aluminique, relations structure et activité, V 159
Preparations, Biochemical –, Vol. 11, B 375
Preparative Inorganic Reactions, Vol. 2, B 135
Pressure Chemistry, High –, B 69
Prevention in Chemical Operations, Safety and Accident –, B 195
Price W. J. M 220
Priestley-Medaille 1967, C 365
Primas H. C 334
Principles and Methods of Measuring Moisture in Liquids and Solids, Vol. 4: Humidity and Moisture, B 99
Principles of Surface Coating Technology, B 67
Prinzbach H. N 365
Prochimie S. A. N 405
Produktsubstanzen; Pulsradiolyse: Bedeutung der Sekundärreaktionen mit – am Beispiel von Brombenzol, V 448
Profos P. M 220
Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids, Vol. VIII, Part 1: Phospholipids and Biomembranes, B 189
Progress in Nucleic Acid Research and Molecular Biology, Vol. 3, B 43
Progress in Reaction Kinetics, Vol. 3, B 98
propynylazacycloalcanols; Préparation de – et de leurs esters par la réaction aluminique, relations structure et activité, V 159
Protein Chemistry, Advances in –, Vol. 20, B 68
Proteins, Chemistry and Cytochemistry of Nucleic Acids and Nuclear –, B 375
Protein, Polymerisation of Tobacco Mosaic Virus –, 89
protéines, Sur les principes fondamentaux des propriétés salificatrices des – et des composés polymères synthétiques, V 185
protons aromatiques, Couplages intercycles entre – dans certains dérivés mono-aza-aromatiques polycondensés, 117; V 157
Protoplasmologia, Band V: Karyoplasma (Nucleus), Teil 3: Chemistry and Cytochemistry of Nucleic Acids and Nuclear Proteins, B 375
Psilocybin, N 154
Pterine, Biologisch aktive – vom Typus des Biopterins, V 406
PTT, Bern, N 37
Pulsradiolyse: Bedeutung der Sekundärreaktionen mit Produktsubstanzen am Beispiel von Brombenzol, V 448
Pulsradiolyse: Nachweis von sehr kurzlebigen Charge-Transfer-Komplexen mit Radikalen, V 448
Pulvern, Vergleich dreier Methoden zur Bestimmung spezifischer Oberflächen von –, 363
Pycnanthin; Über die Struktur eines neuartigen dimeren Indol-Alkaloides: –, V 155
Pyrazolone, Über Umwandlungsprodukte basisch substituierter –, V 441
pyridine, Réactivité de la fonction *p*-nitrophénoxy-carbonyle dans la – et la 2,4,6-triméthyl-pyridine, V 222
Pyridin-Aluminiumchloridschmelze, Kondensationsreaktionen von 1-Aminoanthrachinon und 1-Anthrachinon-2-sulfonsäure in der –, 125; V 160
Pyrrolfarbstoffe, Über –, 329

Q

Quantenmechanik in algebraischer Darstellung, B 375
Quanitative Electron Microprobe Analysis, B 134
Quantitative Ultramicroanalysis, Introduction to –, B 192
Quantum Organic Chemistry, B 190
Quinkert G. N 37
Quinones, Biochemistry of –, B 193

R

Radiation Protection Association, N 218
Radikalen im Redox-System $[Co(dipy)_3]^+/CCl_4/NaBH_4$, Polymerisationskinetischer Nachweis von –, 27
Radioaktivität der Aerosole; Kolloquium über Apparate und Methoden für die Messung der – in Kernanlagen, 3. bis 7. Juli 1967, in Wien, N 440
Radiochemie, Eine Dokumentationszentrale für –, N 38
Radiochemistry of Radium, The –, B 226
Radioelementen in der chemischen und Erdölindustrie; Studientagung über die Verwendung von –, 16. und 17. Juli 1966, in Marseille, N 154
Radioisotopen; Fortbildungskurs über den Einsatz von – in Naturwissenschaft und Technik und über Strahlenschutz, 19. bis 30. September 1966 in Lausanne und 6. bis 17. März 1967 in Zürich, N 218
Radiosisotopen in der Hydrologie; Kolloquium über die Verwendung von –, 14. bis 18. November 1966, in Wien, N 154
Radioisotope in der industriellen Meßtechnik, N 92
Radioisotopen; Kolloquium über die Anwendung von – und ionisierenden Strahlen beim Studium der Pflanzenkrankheilen, 17. bis 21. April 1967, in Wien, N 440
Radiosisotope und Strahlungen in der Milchtechnologie; Studientagung über die Verwendung der –, 12. bis 15. Juli 1966, in Wien, N 130
Radioisotopenanwendung in der Textilindustrie, Aktion zur Förderung der –, N 130
Radium, The Radiochemistry of –, B 226
Randle P. J. C 334
Rao D. P. N 439
Rassat A. N 129, 439
2ª Rassegna Internazionale della Chimica, 10. bis 13. Oktober 1966, in Mailand, N 56

Rat zur Förderung der Wissenschaftspublizistik; Internationaler –, in Straßburg, N 183
réacteur AGN-201-P; Analyse par activation d'isotopes à courte période: les réactions engendrées par les neutrons rapides du –, 428; V 442
réaction aluminique; Préparations de propynylazacycloalcanols et de leurs esters par la –, relations structure et activité, V 159
réaction d'imides d'acides dicarboxyliques avec des amines secondaires cycliques, La –, V 130
Reaction Kinetics, Progress in –, Vol. 3, B 98
Reaction Mechanisms; Organic –, 1965, B 451; N 183
Reaction Mechanisms in Organic Chemistry, B 261
Reactions, Some Nucleophilic – of Aminophosphines, 117; V 157
Reactions, Preparative Inorganic –, Vol. 2, B 135
Reactions, Sulfonation and Related –, B 67
réactions engendrées par les neutrons rapides du réacteur AGN-201-P; Analyse par activation d'isotopes à courte période: les –, 428; V 442
Réactions des phosphines tertiaires et des phosphites trialcoylés avec les composés organo-halogénés à caractère positif, V 61
Réactivité de la fonction *p*-nitrophénoxycarbonyle dans la pyridine et la 2,4,6-triméthyl-pyridine; formation probable de l'ion carbamylium, V 222
Reaktionen, Einfluß der Struktur des Lösungsmittels auf Dissoziations- –, V 443
Reaktionen von Furocumarinen und deren Lenkung, Neuartige strahlenchemische und -biologische –, V 59
Reaktionen der organischen Chemie, Säurekatalytische –, B 262
Reaktionen, Zur Stereochemie Coenzym-B_{12}-abhängiger enzymatischer –, V 156
Reaktionen, Stereospezifität enzymatischer –, V 63
Reaktionsdynamik; Internationales Symposium über Chemische –, 23. bis 25. Mai 1966, in Padua, N 92
Reaktionskinetische Untersuchungen der Synthese von Äthanolaminen, 29
Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie, N 154
Reaktivfarbstoffen, Hydrolysenmechanismus von –, V 159
Reaktivfarbstoffen, Untersuchung von Nebenprodukten bei der Applikation von –, V 159
Reaktivität von Koordinationsverbindungen, XVI: Hydrolyse von Vanadium-(IV)-Chelaten, 51
Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie, B 451
Reaktorforschung; Eidgenössisches Institut für –, Würenlingen, 121; V 160
Rearrangement in the Estrone Series, 251
Rechtschreibung, Eine logische –: Carben-Carbenium; Beitrag zum Problem der Formulierung von Carben, 309
Redox-System $[Co(dipy)_3]^+/CCl_4/NaBH_4$, Polymerisationskinetischer Nachweis von Radikalen im –, 27
Reflectance Spectroscopy, B 453
Reflektionsspektren; Die Identifizierung von auf Dünnschichtchromatogrammen getrennten Aminosäuren mittels einer Kombination von Farbe, – und R_f-Werten, 23
Regelgeräten und Regeleinrichtungen, Benennung von –, N 130
Regelung der Verfahrenstechnik, Lehrgang des VDI-Bildungswerks, 4. bis 9. Juli 1966, in Frankfurt am Main, N 182
Regelungstechnik; Lehrgang über die Grundlagen der –, 18. bis 22. April 1966, in Stuttgart, N 91
Register der Ingenieure, Architekten und Techniker (RIAT), M 184
Reichstein T. N 181
Reinhaltung der Luft, N 153, 154
Relations entre la structure et les propriétés physiques, B 68
Rellstab Margrit, C 439
résines échangeuses d'ions, Les séparations par les –, B 66
Resonanz in der organischen Chemie, Anwendungen der kernmagnetischen –, B 195
Resonanz, Versuche mit kernmagnetischer – von ^{17}O in Ketonen, V 443
Retey J. V 156
Rey E. M 185
Rham G. de, C 438
Rhenium and Technetium, The Chemistry of –, B 194
Rhodoxanthin, Synthese von –, V 445
Ribonukleasen als Modelle zum Verständnis der Funktion biologisch aktiver Polypeptide, Partiellsynthetische –, V 444
Ricerche; Consiglio delle –, Rom, N 92
Richterich R. C 217
Rijksuniversiteit Leiden (Holland), Chemische Laboratoria, 324
Ringhardtz I. M 220
Ritzel G. C 251
Robapharm Ltd., Basle, Analytical Department, Laboratory for Chromatography, 363
Rockefeller-Universität, C 217
Rohm & Haas Co., Philadelphia, C 365
Rohstoffe in der chemischen Industrie, Natürliche Fettsäuren als –, B 374
von Roll AG, Gerlafingen, C 129
Röntgenographische Chemie, C 54
Röntgen-Strukturanalyse eines $9\beta,10\alpha$-Steroides, Die –, V 162
Rotenberg M. N 183
Roth M. M 220
Rothman S. B 190
Rous F. P. C 91, 404
Royal Dutch/Shell, N 406
Royal Medal, C 129
Royal Society, C 129
Rückstoßatomen, Verteilung von Tritium- – in Cyclohexen, V 161
Rückversicherungsgesellschaft, Schweizerische –, Zürich, C 251
Ruedenberg H. N 439
Rutishauser M. M 184
Ruzicka-Preis für Chemie 1966, C 404
Rys P. C 217

S

Safety and Accident Prevention in Chemical Operations, B 195
salificatrices, Sur les principes fondamentaux des propriétés – des protéines et des composés polymères synthétiques, V 185
salive et le lait, Dosage ampérométrique en une seule opération et sans séparation du calcium et du magnésium en présence l'un de l'autre dans le whisky, la –, V 369
Salk Institute for Biological Studies, San Diego (California), C 365
Salt, Fused –, B 43
Salt Mixtures, Thermodynamics of Molten –, B 374
Sandoz AG, Basel, 44, 124, 136, 152, 228, 265, 295, 378, 410, 454; C 127, 129, 153, 438; M 40, 220; N 154, 440; V 159, 160, 441, 442, 443
– Farbstoffe und Musterkarten, 44, 136, 228, 378, 410, 454
– Farbendepartement, 295
Sanz M. C. M 220
Sarasin B.A. C 55
Sauerländer Heinz, M 40
Sauerstoffisotope in der organischen Chemie, V 40
saure und alkalische Desaminierung der γ-Aminovaleriansäure, Über die –, 426; V 442
Säureamiden, Umsetzungen aliphatischer Immoniumverbindungen mit vinylogen – zu langkettigen Polymethinfarbstoffen, 176
Säurekatalytische Reaktionen der organischen Chemie, B 262
Scarpellini B. C 55
Schaefer A. C 181
Schall- und Ultraschallverfahrenstechnik; Die kinetische Hochfrequenz-, –, 410
Schär E. M 220
Scheck L. V 185
Scheele W. N 405
Schellenberg L. C 181
Schenck G. O. N 129
Schering AG, Berlin, M 220; V 445
Scherrer H. V 445

Scherrer P. C 439
Schetty G. C 129, 217
Schiedsanalysen, B 409
Benno Schilde, Maschinenbau AG, Bad Hersfeld, N 406
Schilde-Schriftenreihe, Bd. 6: Trockner einteilen, ordnen, benennen, benummern, B 98
Schindler O. C 90
Schindler P. B. C 153
Schläpfer O. C 217
Schläpfer P. C 54
Schlögl R. N 439
Schmid G. C 90
Schmid P. N 440
Schmidlin H. U. N 92
Schmidt E. C 36
Schmidt P. N 153
Schmidt W. M 220
Schnellreferate, N 366
Schobert H. M 184
Schoffa G. N 55
Schokoladenwaren, Neuzeitliche Fabrikation von Schokoladen und –, B 164
Schriftenreihe «Chemie und Fortschritt», N 366
Schröder G. N 37
Schubert J. N 153
Schulrat, Schweizerischer –, C 54, 90, 129; M 39, 183
Schultze H. E. C 217
Schürch A. C 36, 55
Schuster F. N 130
Schwab G.-M. N 405
Schwarzenbach G. C 217
Schwedischen Papier- und Celluloseingenieure, Verein der –, N 406
Schwefelstoffwechsels, Untersuchung über die Dynamik des – und die Schwefelverwertung im tierischen Organismus, V 369
Schwefeltrioxid, Zur Kenntnis der Sulfonierung von Aromaten mit –, V 441
Schweizerische Akademie der medizinischen Wissenschaften, C 153
Schweizerische Aluminium AG (Alusuisse), Chippis, 364
– Zürich, C 129
Schweizerischer Apotheker-Verein, N 183

Schweizerischer Chemiker-Verband:
– Arbeitstagungen, M 184
– Berufsbild: Der Hochschulchemiker, von E. Rey, B 227; M 39, 184
– Besichtigung der Neubauten der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA) in Dübendorf, 1. Oktober 1965, M 38, 39
– Beziehungen zu befreundeten Organisationen, M 39
– Budget 1966, M 184
– Chemiker-Kammer, M 184
– *Chimia*, Bericht über die –, im Jahre 1965, M 39
– – Jahresregister, M 40
– Festschrift für Professor Henri de Diesbach, M 39
– Generalversammlung 1965, in Basel, 6. Februar, Protokoll, M 183
– 47. Generalversammlung, in Bern, 5. Februar 1966, Protokoll, M 183
– Generalversammlung 1967, in Burgdorf, 4. Februar, M 441
– Gesellschaftliches, M 39
– ILMAC 3, 17. bis 22. Oktober 1966, M 38, 184, 219, 220; N 37, 153, 182, 405
– – 4 (1968), N 405
– 3. Internationales Symposium über Farbenchemie 1967, M 184
– Jahresbeiträge, M 184
– Jahresessen, M 39, 185
– Kommission für Standesfragen, M 184
– Mitglieder, Neue –, M 40, 93, 130, 253, 335, 367, 440
– Mitteilungen, M 38, 57, 93, 130, 183, 219, 253, 335, 367, 406, 440
– 1. Schweizerisches Treffen für Chemie an der 3. ILMAC, 17. bis 21. Oktober 1966, 344; M 184, 219, 220; N 37, 153, 182, 405
– Sekretariates, Bericht des – über das Jahr 1965, M 39
– Sonderheft «Prof. Dr. Robert Wizinger zur Emeritierung», 265
– Statutenänderung, M 184
– – Neudruck der Statuten, M 406
– Stellenvermittlung, Schweizerische Technische – (STS), M 39, 57
– 4. Symposium über makromolekulare Stoffe, Herbst 1967, M 184
– Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1965, Bericht über die –, M 38
– Titelfrage, M 39; 252; V 185
– Treffen für Chemie; Schweizerisches –, 17. bis 21. Oktober 1966, in Basel, N 153
– Vorstandsmitglied W. Jenny, C 90
– Wintertagung 1965, in Basel, 6. Februar: Sicherheit in der chemischen Industrie, M 38
– Wintertagung 1966, in Bern, 5. Februar: August Kekulé und seine Bedeutung für die Entwicklung der modernen organischen Chemie, 137; M 184
– Wintertagung 1967, in Burgdorf, 4. Februar: Ernährungsprobleme, M 184, 441
– Wissenschaftliche Kommission, M 38, 184

Schweizerische Chemische Gesellschaft, 29, 32, 110, 114, 117, 119, 122, 125, 151, 172, 420, 426, 428, 429, 430, 432, 434, 436; C 364; M 40, 219, 441; N 37, 153; V 154, 441
– Sommerversammlung in Genf, 25. September 1965, 29, 32
– Sommerversammlung in Solothurn, 1. Oktober 1966, 420, 426, 428, 429, 430, 432, 434, 436; V 441
– Winterversammlung in Basel, 19. Februar 1966, 110, 114, 117, 119, 122, 125, 151, 172; V 154
Schweizerische chemische Industrie, 41, 64, 95, 132, 162, 187, 223, 259, 338, 371, 408, 449
Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft, N 366
Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, M 40, 219; N 55, 153; V 367
Schweizerische Gesellschaft für Automatik, M 219, 220; N 153
Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie, 42, 65, 97, 133, 163, 188, 225, 260, 339, 372, 409, 451; C 129; M 40, 219; N 153
Schweizerische Gesellschaft für Ernährungsforschung, C 251
Schweizerischer Handels- und Industrieverein, C 129
Schweizerisches Komitee für Chemie, M 184
Schweizerisches Lebensmittelbuch, 1. Band: Allgemeiner Teil, B 97
schweizerischer Mikroanalytiker, Gesellschaft –, M 219; N 153
Schweizer Mustermesse, M 219, 221; N 37, 55, 130; 182, 252, 365, 366
Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, 22, 26, 35, 88, 113, 116; 334; C 128, 405, 432; V 162, 448, 449
Schweizerische Naturforschende Gesellschaft, C 217
Schweizerische Rückversicherungsgesellschaft, Zürich, C 251
Schweizerische Studiengesellschaft für Motorbetriebsstoffe (SSM), V 256
schweizerischer Techniken, Vereinigung diplomierter Chemiker –, M 39; V 185
Schweizerische Technische Stellenvermittlung (STS), M 39, 57
schweizerischer Teigwarenfabrikanten, Verband –, V 369
1. Schweizerisches Treffen für Chemie, in Basel, 17. bis 21. Oktober 1966, 344; M 184, 219; N 37, 153, 182, 405
Schweizerischer Verband für die Materialprüfung in der Technik (SVMT), M 219; N 153; V 256
Schweizerischer Verein der Chemiker-Coloristen, C 217; N 91, 92, 182, 252
Schweizerische Vereinigung für Atomenergie, M 219, 220; N 56, 92, 130, 153, 218, 365
Schweizerische Vereinigung von Färbereifachleuten (SVF), N 92, 153; V 254
Schweizerische Vereinigung für Klinische Chemie, M 219, 220; N 153
Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker, M 219; N 366
Schweizerischer Wissenschaftsrat, C 90
Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Anwendungen der –, B 264
Science Council of Japan, N 366, 440

Sciences Naturelles, Société Vaudoise des –, 106, 229; N 37, 55, 153, 182, 365, 405, 439; V 58, 59, 94, 185
Scientific Advanced Incorporated, N 183
Scott A. I. C 217
Scott C.S.M. M 220
Seaborg G.T. C 91
Seibl I. M 221
Seitz F. C 217
Sekundärreaktionen mit Produktsubstanzen; Pulsradiolyse: Bedeutung der - am Beispiel von Brombenzol, V 448
Semimicro Qualitative Organic Analysis, B 226
Separation of Biological Materials, The –, B 341
séparations par les résines échangeuses d'ions, Les –, B 66
Service fédéral de l'hygiène publique, Berne, V 368, 370
Seyferth D. N 93
Shaw D. M. C 217
Peter Sherwood Associates, Inc., New York, N 406
Siegfried AG, Forschungsabteilung, Zofingen, V 442
Signer R. 389, 438
Silberhalogeniden, Oberflächenrandschichten an –, V 222
Silicagelen, Über die hydrothermale Alterung von –, 32
Silicium, B 71
Silicium; Elemente der vierten Hauptgruppe I, Kohlenstoff, –, B 341
Simon W. M 221
Simula, eine internationale Sprache für Wissenschafter, N 218
Sina AG, Zürich, V 371
Sinn H. N 405
Società Chimica Italiana, N 38
Société de Chimie Industrielle, Paris, N 92
Société chimique de Genève, N 37, 55, 405, 439; V 61, 63, 130, 131 (Cours de perfectionnement sur la méthode de la zone fondue, 23 et 25 février 1966), 221, 222
Société des Experts chimistes de France, V 368
Société des Produits Azotés, N 219
Société Vaudoise des Sciences Naturelles, 106, 229; N 37, 55, 153, 182, 365, 405, 439; V 58, 59, 94, 185
Society of Dyers and Colourists, C 129
Socony Mobil Oil Company, Paulsboro, N 91
Sojaextrakte als mögliche Fälschungsmittel für Orangensaftkonzentrate, V 371
Solution, Macromolecules in –, B 376
Solutions of Non-Electrolytes, Adsorption from –, B 225
Solvolyse von Toluolsulfonsäureestern, XXVI: Neoisomenthol, 276
Southern Regional Research Laboratory, New Orleans (USA), V 57
Sorbonne, Paris, C 181
Sowjetisches Patentrecht, N 154
Sowjetische Zeitschriften, N 253
Spahr P.-F. C 90
Spectra, Interpretation of Organic –, B 134
Spectrometry, Mass – in Biochemical Research, 346
Spectroscopic Techniques in Organic Chemistry, B 99
Spectroscopicum; XIII. Colloquium – Internationale, 19. bis 23. Juni 1966, in Ottawa, N 218
Spectroscopy in Education, Vol. 2: Spectroscopic Techniques in Organic Chemistry, B 99
Spectroscopy, Reflectance –, B 453
Spektren, Kernresonanz- – von Diaryläthylen-Komplexen, 333
Spektrenatlas, Steroid- –, B 68
Spezifikation und Beurteilung von Teigwarenrohstoffen, Neue Methoden zur –, V 369
spezifisch deuterierter Menthole, Über die Massenspektren –, V 63
spezifischer Oberflächen von Pulvern, Vergleich dreier Methoden zur Bestimmung –, 363
Sprache, Internationale – für Wissenschafter (Simula), N 218
Sprengel-Liebig-Medaille, C 404
Spühler A. N 129
Spurenelemente, Bestimmung einiger – in Wasser durch Aktivierungsanalyse, 119; V 160
Staab H. A. M 185
Stahl E. C 217
Statistical Analysis of Experimental Data, The –, B 191
Statistics, Mathematics and - for Chemists, B 452
Staudinger H. M 39, 183
Stauffacher W. C 153
Steinhofer A. C 439
Stellenvermittlung, Schweizerische Technische – (STS), M 39, 57
Stenhagen E. N 181, 182
Stereochemie Coenzym-B_{12}-abhängiger enzymatischer Reaktionen, Zur –, V 156
Stereochemie; II. Europäische Konferenz, 30. April bis 6. Mai 1967, auf dem Bürgenstock, N 405
Stereochemistry, Introduction to –, B 373
Stereoisomeren der Cyanine, Der Einfluß des Lösungsmittels auf das Gleichgewicht zwischen den –, 327
Stereologie; II. Internationaler Kongreß für –, 8. bis 13. April 1967, in Chicago, N 252
stéréospécifique, Cinétique et mécanisme de la polymérisation – des α-oléfines, V 58
Stereospezifische Transformationen in der Tocopherolreihe, V 158
Stereospezifität enzymatischer Reaktionen, V 63
Steric Effects in Light Absorption of Violanthrone Derivatives, 300
Steroid Hormones, Metabolism of –, B 227
Steroiden; Synthese von biologisch aktiven –, ausgehend von 7α-Methyl-östron, 434; V 444
Stéroides, La Chimie des –, B 263
9β,10α-Steroides, Die Röntgen-Strukturanalyse eines –, V 162
Steroid-Spektrenatlas, B 68
Stickstoff, Azapolymethinfarbstoffe durch nucleophile Substitution am –, 147
stickstofffreien Hauptprodukte; Neuere Ergebnisse des photolytischen Abbaus von O-Acetyljervin: Struktur und Photoreaktionen der –, 114; V 157
Stickstoffverbindungen, B 70
Stiftung Seltene Metalle, 88
Stilli E. M 184
Stoffel W. C 36
Stoffwechsel, Der –, B 374
Stoll A. C 438
Stoll M. N 439
Stouffer V. C 90
Strahlenbiologie; Internationaler Fortbildungskurs in –, 22. Mai bis 30. Juni 1967, in Javnes (Israel), N 440
strahlenchemische und -biologische Reaktionen von Furocumarinen und deren Lenkung, Neuartige –, V 59
Strahlenschutz, Über den Einsatz von Radioisotopen in Naturwissenschaft und Technik und über –, N 218
Strahlenschutz; Symposium über Neutronenanzeige beim –, N 182
Strahlenschutzfachtagung; Europäische –, 1. bis 3. Juni 1966, in Jülich, N 92
Strassmann F. C 334
Straumann R. C 217
Stroke G.W. N 153
Structure of Atoms and Molecules, The –, B 261
Structure of Cow's $\varkappa$-Casein-Glycopeptide: the N-Terminal Octadecapeptide, 148
structure de la pédérine; La –, principe toxique du *Paederus fuscipes*, V 336
Structure and Physico-Chemical Properties of Polymeric Chelates, 45
structure et les propriétés physiques, Relations entre la –, B 68
Struktur der DNS (Desoxyribonucleinsäure)-Fäden in Lösung, Zur –, V 160
Struktur eines neuartigen dimeren Indol-Alkaloides: Pycnanthin; Über die –, V 155
Struktur des Lösungsmittels, Einfluß der – auf Dissoziationsreaktionen, V 443
Struktur und Photoreaktionen der stickstofffreien Hauptprodukte; Neuere Ergebnisse des photolytischen Abbaus von O-Acetyljervin: – 114, V 157
Struktur und Polymerisierbarkeit von Monomeren, Beziehungen zwischen –, 379
Struktur und Polymerisierbarkeit ungesättigter Verbindungen, Die Beziehungen zwischen –, V 186

Struktur des Warfarins und verwandter Antikoagulantien, Die –, V 445
Strukturanalyse eines 9β,10α-Steroides, Die Röntgen- –, V 162
Strukturaufklärung von Naturstoffen, Isolierung und –, V 367
Strukturermittlung der Addukte aus Benzaldazin und N-Butyl-maleinimid, V 442
STUBER F. 404, 437
Studiengesellschaft für Motorbetriebsstoffe, Schweizerische – (SSM), V 256
α-Substituenten, Beeinflussung der photochemischen Umsetzungen von gesättigten Ketonen durch –, V 445
Substitution, Azapolymethinfarbstoffe durch nucleophile – am Stickstoff, 147
Sugars; The Amino –, Vol. II A: Distribution and Biological Role, B 69
SUKH DEV, N 153
Sulfonation and Related Reactions, B 67
Sulfonierung von Aromaten mit Schwefeltrioxid, Zur Kenntnis der –, V 441
sulfurique; Sur la formation et la scission des monoesters d'acides du phosphore et de l'acide –, et sur la réaction des isothiocyanates avec les aminoalcoyl-monoesters de ces acides, 3; Erratum, 72
SULZER W. C 129
Sulzer Aktiengesellschaft, Gebrüder –, Winterthur, M 40; N 37
Surface Coating Technology, Principles of –, B 67
SÜS O. N 37
Süßwasser aus dem Meer; 2. Europäisches Symposium –, 17. bis 22. Mai 1967, in Athen, N 56
SUVA (Schweizerische Unfallversicherungsanstalt in Luzern), N 366
SVF (Schweizerische Vereinigung von Färbereifachleuten), N 92, 153
SVF-*Fachorgan für Textilveredlung*, N 92
SYKES P. N 154
Symbole, Einheiten und Nomenklatur in der Physik, B 191
Symmetry in Chemistry, B 43
Symposium für Makromolekulare Chemie, in Prag, August 1965, 27
– in Tokio, 28. September bis 4. Oktober 1966, N 92
Synthèse des aminooxadiazoles, V 160
Synthese von Äthanolaminen, Reaktionskinetische Untersuchungen der –, 29
Synthese von biologisch aktiven Steroiden, ausgehend von 7α-Methyl-östron, 434; V 444
synthèse des dicéto-2,5-pipérazines, Nouvelle – et étude de leurs propriétés chimiques, V 159
Synthese des Ecdysons, V 445
Synthese und Eigenschaften von Aminoacyl-Nucleosiden, V 159
Synthese, Eine neue Fulven- –, 246
Syntheses, Macromolecular –, Vol. II, B 452
Synthese von 7α-Methyl-östron, V 445
synthèse organique; Cahiers de –, Vol. XII, B 190
Synthese von Polyamiden aus Aziridinen und Imiden, V 60
Synthese von Rhodoxanthin, V 445
Synthesen von Tetracenchinonen, 122; V 159
Synthese und Umlagerungsreaktionen von 3-Phenyl-5-oxo-4,5-dihydro-1,4-benzoxazepin, V 157
Syntheses; Organometallic –, Vol. 1: Transition Metal Compounds, B 66
Synthesis of Dyes and Intermediates Involving Hydride Loss, 272
Synthesis, Polynucleotide – and the Genetic Code, V 441
synthetischen Fasern, Über Färbeprobleme von –, 291

T

Tage der Chemie, 10. bis 13. Oktober 1966, in Mailand, N 38, 56, 334
TAMM C. C 217
Tantal, 410
Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band II: Organische Verbindungen, B 191
TAUBE R. C 91
TAVEL P. v. C 439
Technetium, The Chemistry of Rhenium and –, B 194
Technik der Kunststoffeingüsse, Die –, B 69
Technik, Schweizerischer Verband für die Materialprüfung in der – (SVMT), M 219; N 153; V 256
Techniken, Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer –, M 39; V 185
Technikgeschichtliche Jahrestagung, 4. bis 8. September 1967, in Nürnberg, N 406
Technikon GmbH, Frankfurt am Main, N 365
Technikum Burgdorf, C 90; N 365
Technique of Inorganic Chemistry, Vol. V: Image Furnace Techniques, B 134
Technique of Organic Chemistry, Vol. IV, B 191
technischen Chemie; Ullmanns Encyklopädie der –, 16. Band: Soja bis Terpentinöl, B 98
Technische Hochschule Braunschweig, C 55; N 37
Technische Hochschule Darmstadt, V 93
– Lehrstuhl für Elektrochemie am Eduard-Zintl-Institut, N 439
Technische Hochschule Hannover, Kautschukinstitut, N 405
Technische Hochschule Karlsruhe, 165; C 36; N 55; V 94
Technische Hochschule Mailand, N 181
Technische Hochschule München, C 36; M 220
– Organisch-Chemisches Institut, 329
– Physikalisch-Chemisches und Elektrochemisches Institut, N 153, 181
Technische Hochschule Stuttgart, Laboratorium für physikalische Chemie, N 405
Technische Hochschule Wien, C 55
Technisches Museum, Verein für ein schweizerisches –, N 37
technisch nutzbarer mechanischer Arbeit, Kautschukgele als Generatoren –, V 161
Technische Stellenvermittlung, Schweizerische – (STS), M 39, 57
Technische Universität Dresden, Institut für Farbenchemie, 127, 148, 177
– Institut für Elektrochemie und Physikalische Chemie, N 335, 440
Technology, Encyclopedia of Polymer Science and –, Vol. 3, B 226; Vol. 4, B 377
Technology of Explosives, Chemistry and –, Vol. 2, B 133
Technology, Principles of Surface Coating –, B 67
Technorama der Schweiz, N 37, 182
Teigwarenfabrikanten, Verband schweizerischer –, V 369
Teigwarenrohstoffen, Neue Methoden zur Spezifikation und Beurteilung von –, V 369
Temperaturmessung, Kontinuierliche Feuchtigkeits- und – und -automatik in der Lebensmittelfabrikation, V 371
terpenoiden Ursprung von Indolakaloiden der Gattung Vinca, Zum –, V 157
Tetracenchinonen, Synthesen von –, 122; V 159
Tetramethyl-Dehydrodianthron (TMD), Untersuchung der Photochromie des – mit Blitzlichtphotolyse, V 443
Tetra-*m*-xylylen, 403
Textilchemie; Einführungskurs in die Grundlagen der chromatographischen Methoden und ihre Anwendung auf Probleme der – (speziell Technologie der Textilveredlung), 26. und 27. September 1966, in Zürich, N 252
Textilchemiker-Repetitorium, 5. bis 7. Mai 1966, in Hurden, N 91, 252
– 13. bis 15. September 1966, N 252
Textilfärbungen, Zur Frage der Waschechtheit von –, 270
Textilindustrie, Aktion zur Förderung der Radioisotopenanwendung in der –, N 130
Textil-Rundschau, N 92
Textilverbundstoffe und ihre wirtschaftliche Bedeutung, V 254
Textilveredlung, N 92
textile Flächengebilde, Neuartige Fertigungsstraße für –, V 255
thé noir, Caractères analytiques de l'arome du –, V 370
thé noir; La phénylacétaldéhyde, un constituant de l'arome de –, 28
Theorie und Praxis der Vakuumtechnik, B 134

Thermal Methods of Analysis, B 65
Thermoanalyse, Differential- – und Zustandsdiagramm, 82
Thermodynamics of Alloys, B 374
Thermodynamic Equilibrium, Handbook of Compositions at –, B 136
Thermodynamics of Molten Salt Mixtures, B 374
Thienyl-*p*-Benzochinone, Furyl- und –, V 154
Thin Films, N 406
Thin-Layer Chromatography, Quantitative –, V 361
Thioamiden, Über die Acetylierung von – mit Keten, 175
Thioamide, IX. Mitteilung über –, 175
Thioäther, Nach VILSMEIER formylierte und Umsetzung der Reaktionsprodukte zu Polymethinfarbstoffen, 126
THOMPSON H. W. C 129
tierischen Organismus, Untersuchung über die Dynamik des Schwefelstoffwechsels und die Schwefelverwertung im –, V 369
tierischen Organismus, Versuch zu einer allgemeinen Theorie der chemisch-elektrischen Informationsübertragung im –, 197, 237, 389
TIMM, N 366
Titanium, The Organic Chemistry of –, B 193
Titel für die Absolventen der Ausbildungsrichtung «Chemie» der höheren technischen Lehranstalten, N 252
Titrimetric Organic Analysis, B 226
Tobacco Mosaic Virus Protein, Polymerization of –, 89
Tocopherolreihe, Sterospezifische Transformationen in der –, V 158
Toluolsulfonsäureestern; Solvolyse von –, XXVI: Neoisomenthol, 276
Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 2, B 193
Toxic Agents, Laboratory Handbook of –, B 451
Toxikologisches Informationszentrum des Gerichtlich-Medizinischen Instituts der Universität Zürich, N 183
toxique; la structure de la pédérine, principe – du *Paederus fuscipes*, V 336
Trace Analyses: Physical Methods, B 263
Transformationen in der Tocopherolreihe, Stereospezifische –, V 158
Transition Metal Chemistry, B 260
Transition Metal Compounds, B 66
Treatise on Analytical Chemistry, Part II, B 192
Treffen für Chemie; 1. Schweizerisches –, in Basel, 17. bis 21. Oktober 1966, 344; M 184, 219; N 37, 153, 182, 405
Treibstoff, Wie entsteht der moderne, klopffeste Automobil- –? V 256
Triazatrimethincyaninen, Zur Umwandlung von – in Azamethincyanine (Kinetik und Chemismus), 318
Tri-*m*-xylylen, 436
«Tris», Mediumeffekte bei der Dissoziation von protoniertem Tris(hydroxymethyl)-aminomethan (–) in Wasser-Methanol-Mischungen, V 447
Tritium-Rückstoßatomen, Verteilung von – in Cyclohexen, V 161
TROCHET J. C 251
Trockner einteilen, ordnen, benennen, benummern, B 98

U

Über Färbeprobleme von synthetischen Fasern, 291
Ugine-Kuhlmann, N 219
Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 16. Band: Soja bis Terpentinöl, B 98
Ultramicroanalysis, Introduction to Quantitative –, B 192
UMANI-RONCHI A. V 156
UMBRICHT V. H. C 439
Umlagerungsreaktionen von 3-Phenyl-5-oxo-4,5-dihydro-1,4-benzoxazepin, Synthese und –, V 157
Umsetzungen, Beeinflussung der photochemischen – von gesättigten Ketonen durch α-Substituenten, V 445
Umvinylierungen mit Oxybenzoesäuren, Zu den –, 437
Umwandlung von Triazatrimethincyaninen in Azamethincyanine, Zur – (Kinetik und Chemismus), 318
Umwandlungsprodukte basisch substituierter Pyrazolone, Über –, V 441
UNESCO, N 335
Unfallverhütung, N 366
Unfallversicherungsanstalt; Schweizerische – in Luzern (SUVA), N 366
ungesättigter Verbindungen, Die Beziehungen zwischen Struktur und Polymerisierbarkeit –, V 186
Unicam Instrument Ltd., Basel, M 220
– Cambridge, M 220
Union Carbide Europa S. A., N 38, 154
Union des Chimistes Héllènes, N 56
Università Cattolica di Roma, N 38
Università di Ferrara, Korrosionsforschungszentrum «Aldo Daccò» des Chemischen Instituts, C 91
universitaire, L'enseignement de la chimie au niveau –, N 183
Universität Basel, 53, 177, 265; C 55, 90, 129, 181, 217, 365, 439; N 181; V 154, 160, 161, 255, 367
– Astronomisch-meteorologische Anstalt, C 181
– Chemie-Dissertationen 1965, 177
Gerontologisches Institut, C 90
Institut für anorganische Chemie, 53, 177
Institut für Farbenchemie, 177, 265; C 129
Institut für organische Chemie, 177; C 129, 439; N 181; V 154, 255, 367
– Pharmazeutisches Institut, 177
– Philosophisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, C 439
– Physikalisch-Chemisches Institut, 177; V 160, 161
– Physiologisch-Chemisches Institut, 177
Universität Bern, 73, 89, 178, 197, 237, 248, 364, 389, 404, 432, 437; C 55, 90, 129, 153, 181, 217, 334, 439; M 38, 183, 221; N 55, 365, 443; V 157, 447, 448
– Chemie-Dissertationen 1965, 178
– Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie, 178, 364; C 55; V 447, 448
– Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie, 73, 178, 197, 237, 248, 389, 404, 437; V 157
Institut für exakte Wissenschaften, M 183
– Theodor-Kocher-Institut, 73; C 439; N 55
– Medizinisch-Chemisches Institut, 178
– Mineralogisch-Petrographisches Institut, C 439
– Pharmazeutisches Institut, 178
– Philosophisch-naturwissenschaftliche Fakultät, Biochemisches Seminar, 73
– Physikalisches Institut, C 181
– Strahleninstitut, C 181
Universität Bochum, N 405
Universität Bonn, C 129
Universität Erlangen, N 182
Universität Frankfurt am Main, Institut für organische Chemie, 279
Universität Freiburg im Breisgau, C 129; N 182
Chemisches Laboratorium, 303
– Physikalisches Institut, C 217
– Institut für Makromolekulare Chemie, N 153
Universität Göttingen, Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, C 55
Universität Hamburg, C 55; N 218, 405
– Institut für Anorganische Chemie, N 405
– Institut für Physiologische Chemie, N 218
Universität Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut, C 55, 439; N 37
Universität Köln
– Institut für organische Chemie, 229; V 442
– Physiologisch-Chemisches Institut, C 36
Universität Leiden, N 153, 181
Universität Mainz, Institut für anorganische Chemie und Kernchemie, C 334
Universität Marburg an der Lahn, 318; C 217, 365; N 405
– Chemisches Institut, 318
– Physikalisch-Chemisches Institut, C 365
Universität München, C 91, N 405
– Physikalisch-Chemisches Institut, N 405
Universität Oslo, N 218
Universität Saarbrücken, C 365

Universität des Saarlandes, Institut für Pharmakognosie, C 217
Universität Tübingen, Max-Planck-Institut für Virusforschung, 90
– Pharmazeutisch-Chemisches Institut, 276; V 60
Universität Utrecht, Organisch-Chemisches Laboratorium, N 365
Universität Wien, M 219
Universität Zagreb, Technologische Fakultät, 176
Universität Zürich, 148, 179; C 55, 90, 153, 181, 217, 251, 364, 365, 405, 439; N 183; V 154, 157
– Anorganisch-Chemisches Institut, 179
– Chemie-Dissertationen 1965, 179
– Gerichtlich-Medizinisches Institut, N 183
– Institut für Hirnforschung, C 153
– Organisch-Chemisches Institut, 148, 179; V 154, 157
– Physikalisch-Chemisches Institut, 179
Université de Fribourg, 178; C 181, 334, 439; N 55
– Chemie-Dissertationen 1965, 178
– Institut de chimie inorganique et analytique, 178
– Institut de chimie organique, 178
Université de Genève, 3, 16, 22, 106, 178, 429, 430; C 36, 90, 129, 181, 217, 251, 334; N 55, 439; V 222, 442
– Chemie-Disserationen 1965, 178
– Centre de spectroscopie de masse, 16
– Institut de biochimie médicale, 178
– Laboratoire de chimie analytique, V 369, 442
– Laboratoire de chimie biologique spéciale, N 439
– Laboratoire de chimie et d'électrochimie techniques, V 222
– Laboratoire de chimie minérale et de chimie analytique, 178, 429, 430; V 442
– Laboratoire de chimie organique et pharmaceutique, 178; N 439; V 222
Université de Grenoble, N 439
Université de Lausanne, 178, 428, 432; C 128, 181, 438, 439; M 219; N 365; V 40, 156, 442, 443, 444
– Chemie-Dissertationen 1965, 178
– Ecole de pharmacie, 178
– Institut de biochimie, 178
– Institut de physique nucléaire, C 128
– Institut de Radiophysique appliquée, 178, 432
– Laboratoire de chimie minérale et analytique, 178
– Laboratoire de chimie organique, 178, 428, 434; V 156, 442, 443, 444
– Laboratoire de chimie physique et recherches nucléaires, 178, 432
– Pflanzenphysiologisches Institut, C 439
Université Libre de Bruxelles, 117; V 157
Université de Lyon, N 55; V 131
– Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Générale II, V 131
Université de Montpellier, Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences, 20
Université de Neuchâtel, 179
– Chemie-Dissertationen 1965, 179
– Institut de Chimie, 179
Université de Paris, Faculté des Sciences, 150; N 55
– Laboratoire de Biochimie, 150
Université de Toulouse, C 439
Universitet Göteborg, Institutionen för Medicinsk Biokemi, 346; N 181, 182
Universitet Stockholm, Karolinska Institutet, M 220
University of Allahabad (India), Chemical Laboratories, 26
University of Arizona, Tuscon, C 181
University of California, Berkeley, N 37
University of Bristol, C 334
University of California, Los Angeles, C 90; N 36
University of Cambridge (England), C 129
University of Chicago, C 251, 438, 439
– Enrico Fermi Institute of Nuclear Science, C 439
University of Hawaii, Department of Chemistry, Honolulu, 26
University of Illinois, C 181, 364
University of Lund (Sweden), V 446
University of Manchester, Department of Chemistry, N 406
University of Minnesota, Minneapolis, Department of Chemistry, N 153; V 335, 336
University of New Castle upon Tyne, N 440
University of New York, C 404, 439
University of North Carolina, V 255
University of Notre Dame, Cleveland (Ohio), C 91
– Indiana, N 38
University of Oxford, C 129, 439
University of Pittsburgh, 90; N 153; V 444
– Department of Biophysics, 90
– Department of Radiation Chemistry, N 153
University of Princeton, New Jersey, C 334
University of Reading, C 217; M 219
University of Santa Barbara (California), C 365
University of Sussex, C 217
University of Wisconsin (USA), V 441
Untersuchung von Nebenprodukten bei der Applikation von Reaktivfarbstoffen, V 159
Urethane Industry Digest, Chicago, N 440
U.S. Department of Agriculture, 150
– Southern Utilization Research and Development Division, Agricultural Research Service, V 57
U.S. Public Health Service, 90
Utrechter Herbstmesse, 5. bis 13. September 1966, N 252
UV-Bestrahlung von 3,19-Dioxo-17β-acetoxy-Δ^4-androsten, Die –, 110; V 155

V

Vakuumtechnik, N 56
Vakuumtechnik, Theorie und Praxis der –, B 134
Valence Theory, B 100
Valency to 1930, A History of the Concept of –, B 100
Vanadium(IV)-Chelaten, Hydrolyse von –, 51
Vapour-Liquid Equilibrium, Azeotropy and Other Theoretical Problems of –, B 69
Vaudoise, Société – des Sciences Naturelles, V 106, 229; N 37, 55, 153, 182, 365, 405, 439; V 58, 59, 94, 185
VDE/VDI-Fachgruppe Meßtechnik, N 154
VDI (Verein Deutscher Ingenieure), N 37, 38, 55, 91, 153, 154, 182, 334, 335, 365, 406
VDI-Bildungswerk, N 56, 91, 153, 182, 365
Verband der Chemischen Industrie e.V., Frankfurt am Main, N 366
Verband für Materialprüfung in der Technik, Schweizerischer – (SVMT), M 219; N 153; V 256
Verband schweizerischer Teigwarenfabrikanten, V 369
Verbindungen, Die Beziehungen zwischen Struktur und Polymerisierbarkeit ungesättigter –, V 186
Verbrennung; 11. Internationales Symposium über –, 14. bis 20. August 1966, in Berkeley, N 37
Verdickungsmittel, Über Identifizierung der in der Schweiz zugelassenen – durch Elektrophorese und Anfärbung auf Celluloseacetatfolien, V 368
Verein der Chemiker-Coloristen, Schweizerischer –, C 217; N 91, 92, 182, 252
Verein Deutscher Ingenieure (VDI), N 37, 38, 55, 91, 130, 153, 154, 334, 335, 365, 406
Verein Deutscher Maschinenbauanstalten, N 335
Verein Österreichischer Chemiker, N 55
Verein der Schweizerischen Papier- und Celluloseingenieure, N 406
Verein Schweizerischer Maschinenindustrieller, C 129
Verein für ein Schweizerisches Technisches Museum, N 37, 182
Vereinigung für Atomenergie, Schweizerische –, M 219, 220; N 56, 92, 130, 153, 218, 365
Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniken, M 39; V 185
Vereinigung von Färbereifachleuten, Schweizerische – (SVF), N 92, 153; V 254
Vereinigung für Klinische Chemie, Schweizerische –, M 219, 220; N 153
Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker Schweizerische –, M 219; N 366

Verfahrens-Ingenieure, Jahrestreffen 1966, in Hamburg, 19. bis 21. Oktober, N 38, 334
– 1967, in Frankfurt am Main, 23. Juni, N 406
Verfahrenstechnik, Grundoperationen chemischer –, B 374
Verfahrenstechnik, Regelung in der –, N 182
Verfahrenstechnische Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure, N 38, 335, 406
Vergiftung von Feststoffkatalysatoren, Über die physikalische –, V 445
VERKADE P.E. 317
Verpackungsmaschinen, Verpackungsmittel und Süßwassermaschinen; Internationale Messe für –, 12. bis 18. Mai 1966, in Düsseldorf, N 37
Versammlungen, Kongresse, V 40, 57, 93, 130, 154, 185, 221, 253, 335, 367, 406, 441
Versuchswesen in der Schweiz und im Ausland, Materialprüfung und –, B 135
Verteilung von Tritium-Rückstoßatomen in Cyclohexen, V 161
Friedrich Vieweg & Sohn; Verlag –, Braunschweig, N 130
VILSMEIER, Nach – formylierte Thioäther und Umsetzung der Reaktionsprodukte zu Polymethinfarbstoffen, 126
Vinca, Zum terpenoiden Ursprung von Indolalkaloiden der Gattung –, V 157
Vinylierungen, Zu den Um- – mit Oxybenzoesäuren, 437
Violanthrone Derivatives, Steric Effects in Light Absorption of –, 300
Virus Protein, Polymerization of Tobacco Mosaic –, 89
VIRTANEN, N 366
viscosetechnische Fragen; 2. Internationales Kolloquium über –, 3. und 4. Oktober 1967, in Stockholm, N 406
Vliesstoffen, Der Einsatz von Bindemitteln bei der Herstellung von –, V 254
Vliesstoffe, ihre Herstellung und wirtschaftliche Bedeutung; SVF-Sommertagung, 1. Juni 1966, in Zürich, N 153; V 254
Volkswirtschaftsdepartements, Eidgenössisches –, N 252
VOLHEIM G. N 406
Vorträge, N 37, 55, 129, 153, 181, 365, 405, 439

W

Waagen, Kriterien zur Beurteilung von –, 143
WAGNER B. M 220
WAGNER H. 291
WAGNER R. C 217
WAHLI H.R. M 184
WALSER A. V 445
WÄLTI, 438
WANDER G. C 181
WANDER R. C 181
Dr. A. Wander AG, Bern, C 90, 181, 334; M 39, 40
Wander-Ciba S.A. C 334
WARBURG, N 153
Warfarins, Die Struktur des – und verwandter Antikoagulantien, V 445
Waschechtheit von Textilfärbungen, Zur Frage der –, 270
Wäscherei und Trockenreinigung; Internationale Ausstellung –, 14. bis 23. Juli 1966, in Olympia, London, N 56
Wasser, Bestimmung einiger Spurenelemente in – durch Aktivierungsanalyse, 119; V 160
Wasser-Methanol-Mischungen, Mediumeffekte bei der Dissoziation von protoniertem Tris (hydroxymethyl)-aminomethan («Tris») in –, V 447
Wasserstoffverschiebungen, Intramolekulare –, 229
Werkstofftabellen; Dechema- –: Chemische Beständigkeit der Werkstoffe, 13. Lieferung, B 72
WATSON J. N 129
WEBER J.-P. 330
WEHRLI B. C 129
Professor-Hermann-Weigmann-Gedenkmünze, C 129
WEISGERBER G. V 157
WEISSMANN C. N 404, 439
WEISZ P. B. N 91
Weizmann Institute, Rehovoth, N 181
WEKSLER W. C 405
7. Welt-Erdöl-Kongreß, in Mexico City, 2. bis 8. April 1967, N 335
Weltunion der Ingenieure, N 335
WENTZEL G. C 439
Werkstoffe und Korrosion, N 365
WERNER; ALFRED –, Begründer der Koordinationslehre, 411; C 217, 364
WERNER ALFRED, Founder of Coordination Chemistry, B 377
Alfred-Werner-Medaille, C 364
– – -Hundertjahrfeier, N 154
WETTSTEIN A. C 129
whisky, la salive et lait, Dosage amperométrique en un seule opération et sans séparation du calcium et du magnésium en présence l'un de l'autre dans le –, V 369
WIECHERT R. V 445
WIEGNER G. C 36
HEINRICH-Wieland-Preis 1965, C 36
WIESENDANGER M. C 153
Wiley; Verlag John –, New York/London, N 183
WILKE G. N 365, 405
Willard-Gibbs-Medaille, C 91
WILLEMS P. 410
WILLHALM B. 16; N 439
WINNACKER K. N 366
WINSTEIN S. B 451
WINTER M. N 439
Wirtschaft, 41, 64, 95, 132, 162, 187, 223, 258, 338, 371, 407, 449; M 40
Wirtschaftliche Entwicklung im Sektor Chemie; Internationales Kolloquium, 19. bis 21. April 1967, in Antwerpen, N 405
Wirtschaftsliteratur; Verlag für –, Zürich, N 183
Wirtschaftswerbung; Verlag Internationale –, München, N 218
Wismer AG, Zürich, N 56
wissenschaftliche Forschung, Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der –, 22, 26, 35, 88, 113, 116, 334; C 128, 405, 432; V 162, 448, 449
Großer Wissenschaftspreis der Stadt Paris, C 181
Wissenschaftspublizistik; Internationaler Rat zur Förderung der –, in Straßburg, N 183
Wissenschaftsrat, Schweizerischer –, C 90
WIZINGER R. 265; C 129, 365
WOHLER V. M 220
Friedrich-Wöhler-Preis für Technische, Anorganische und Organische Chemie, C 91
WRIGHT A. D. C 55
WUHRMANN K. C 439
WURSTER C. C 36
WÜSTEMANN G. M 39

X

Xylylen, Tetra-*m*- –, 403
Xylylen, Tri-*m*- –, 436

Y

Yale University, New Haven, C 181
Yougoslavie, Fédération de Chimistes et Technologistes de –, N 56

Z

ZAHN U. M 220
ZAHRADNIK R. 330
Zentralblatt, Chemisches –, N 366
Zerkleinern; 2. Europäisches Symposium –, 20. bis 23. September 1966, in Amsterdam, N 56
ZOELLY P. N 183
ZOLLINGER H. N 91, 252
zone fondue; Cours de perfectionnement sur la méthode de la –, à Genève, 23 et 25 février 1966, V 131
Zone Melting, B 340
ZUPPINGER A. C 181
ZÜRCHER R. F. 16; C 181
Zürcher Chemische Gesellschaft, N 37, 55, 129, 153, 181, 365, 405, 439; V 59, 335, 336
Zürcherischer Apothekerverein, Kantonal- und –, N 365
Zustandsdiagramm, Differential-Thermoanalyse und –, 82
zyklischer Carbonsäureanhydride, Photolyse –, V 444
Zyklisch konjugierte, nichtbenzoide Verbindungen, M 185

PROFESSEUR ÉMILE CHERBULIEZ

à l'occasion de son 75^e^ anniversaire

Le professeur Emile Cherbuliez s'apprête à fêter son 75^e^ anniversaire. En ce jour, où tous ses collègues et tous ses amis lui rendent hommage et lui témoignent leur reconnaissance et leur estime, il nous semble qu'il convient de rappeler ici brièvement et malgré la modestie du jubilaire, quelques étapes d'une carrière qui est si longue et si riche, tant sur le plan humain que sur le plan scientifique.

Emile Cherbuliez est né le 22 janvier 1891 à Mulhouse (Alsace). Ayant obtenu la maturité classique à Strasbourg en 1908, et après avoir fréquenté pendant deux semestres l'Université de Genève, il entre en automne 1909 à l'Ecole Polytechnique Fédérale où il obtient le diplôme d'ingénieur-chimiste au printemps 1913. Parmi ses professeurs nous citons les noms de TREADWELL (père) pour la chimie analytique, BOSSHARDT et CÉRÉSOLE pour la chimie technique, WILLSTÄTTER et, après le départ de ce dernier pour Munich, STAUDINGER pour la chimie organique et minérale. Au semestre d'été 1913, il commence une thèse *Sur les produits primaires d'oxydation des phénols: radicaux à O radicalaire* chez PUMMERER à Munich, thèse qu'il doit interrompre à cause de la guerre. Rentré en Suisse, il consacre la moitié de son temps au service militaire et l'autre moitié, à la préparation d'une thèse en physique *Sur le moment magnétique de l'ion cuprique en solution ultra-diluée* sous la direction d'AUGUSTE PICCARD et qui lui vaut le titre de D^r^ rer. nat. de l'Ecole Polytechnique Fédérale en 1917. Cette même année, il retourne à Munich comme assistant de cours de WILLSTÄTTER. C'est dans le laboratoire de ce dernier qu'il termine la thèse commencée chez PUMMERER et obtient le grade de D^r^ phil. de Munich.

En hiver 1918, il rentre à Genève à l'Ecole de Chimie, où sa carrière académique se poursuit toujours. Assistant d'AMÉ PICTET dès l'été 1919, privat-docent en été 1923 (matières protéiques et chimie hétérocyclique), il est appelé à remplir les fonctions de professeur extraordinaire de chimie

pharmaceutique en 1925 et donne également le premier cours de chimie biologique professé à Genève. De plus, de 1927 à 1932 il remplace A. PICTET pour le cours de chimie minérale. En 1939, il devient professeur ordinaire de chimie pharmaceutique et administrateur de l'Ecole de Pharmacie (1939 à 1946). Enfin, en 1952 il est appelé à la chaire de chimie organique et pharmaceutique qu'il occupe toujours.

Quant à sa carrière militaire, relevons en passant que pendant les périodes de service actif en Suisse, il fait en 1917 et 1918 des travaux avec le Professeur A. PICCARD pour l'Etat-major de l'armée sur le repérage des explosions par le son. Ensuite, il est nommé capitaine et commandant d'une compagnie d'aviation, mais cette carrière prend fin en 1928 à la suite d'un très grave accident. Le Professeur Cherbuliez subit une longue et difficile convalescence mais, avec l'aide de son épouse, il traverse cette épreuve avec un courage et une volonté qui forcent l'admiration. Il a été également président de la Société des Officiers Aviateurs AVIA et est titulaire de leur plaquette.

D'une intelligence rare et doué de dons exceptionnels pour les langues et pour la rédaction, Emile Cherbuliez devient rapidement une figure importante sur le plan national et international, et tous les organismes scientifiques suisses relevant de la chimie tiennent à s'assurer sa précieuse collaboration toujours désintéressée. Il est notamment président en 1944 et toujours membre de la Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève; membre du Comité Central (1941–1946) et membre du Sénat (depuis 1941) de la Société Helvétique des Sciences Naturelles; président de l'Association des Chimistes de Genève au moment de sa réorganisation en Société Chimique de Genève; président de 1940 à 1942 de la Société Suisse de Chimie et toujours membre du Comité. En 1958, il devient membre de la Commission pour la Science Atomique du Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique, d'abord comme vice-président et ensuite comme président (1959–1962); depuis 1962, il est membre et vice-président du Conseil de la Recherche. Il fait partie de la Commission Fédérale de la Pharmacopée, de 1959 à 1961 à titre de membre et ensuite à titre d'expert.

Sa carrière de rédacteur scientifique commence avec *Interavia* où il s'occupe de l'édition française jusqu'en 1949. Il est membre du Comité de rédaction de *Chimia* depuis 1949 et Président du Comité de rédaction des *Helvetica Chimica Acta* depuis 1948. La Société Suisse de Chimie et le Comité de rédaction des *Helvetica Chimica Acta* ont également voulu manifester leur gratitude au Professeur Cherbuliez à l'occasion de son 75e anniversaire, en lui dédiant un fascicule extraordinaire des HCA que l'un d'entre nous (J. RABINOWITZ) a eu l'honneur de rédiger et qui a connu, avec ses 71 travaux, une participation sans précédent.

Membre, et président depuis 1958, du Comité Suisse de la Chimie, qui est l'organisme représentatif auprès des organisations internationales telles que l'UIPAC (Union Internationale de Chimie pure et appliquée) et l'Union Internationale de Biochimie, il fait également partie et préside, comme successeur de P. KARRER, de 1953 à 1959, la Commission de Nomenclature de Chimie Biologique de l'UIPAC.

Le professeur Cherbuliez a en outre représenté la Suisse dans divers organismes internationaux: à l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economique, qui groupe les Etats-Unis d'Amérique et des Etats européens et qui succède à l'Organisation européenne de coopération économique), à Paris en 1963, comme membre de la délégation suisse pour traiter le problème de la coopération des Etats membres dans le domaine de la politique scientifique. Il a fait récemment un voyage au Canada, invité par le Conseil National de la Recherche de ce pays, pour rendre compte des possibilités qu'offrent les Universités de Québec et d'Ontario ainsi que le Conseil National (Canadien) de la Recherche Scientifique pour des études en vue de l'obtention d'un diplôme et pour des études post-graduées, ainsi que des bourses qui sont allouées à cet effet.

Il a été invité à Bordeaux pour donner des cours dans la chaire de chimie pharmaceutique; il a fait de nombreuses conférences dont la dernière en date à Toulouse, en octobre 1965, au colloque du Centre National de la Recherche Scientifique sur les composés organiques du phosphore.

Ses publications scientifiques (plus de 230) concernent divers domaines et notamment la chimie des silicates (kaolin), la chimie des polypetides (caséine notamment) et celle des monoesters des acides du phosphore et de l'acide sulfurique, des dérivés fluorés, des composés hétérocycliques, etc.

A côté de ses activités de professeur, de chercheur, de rédacteur, etc., le Professeur Cherbuliez s'est encore intéressé aux arts, à la littérature, à l'histoire, etc.; on est toujours frappé par sa vaste culture et par son sens de l'humain qui passe avant toutes autres considérations. C'est pour ces raisons surtout que nous rendons hommage d'abord à l'homme, mais aussi au savant et qui voudra bien trouver dans ces lignes, au nom de ses nombreux amis, collaborateurs et élèves, le témoignage de notre profonde estime et de notre amitié durable. *J. Rabinowitz et A. J. A. van der Wyk*

CHIMIA

Volumen 20 Fasc. 1 1966 Pag. 1-44

Sur la formation et la scission des monoesters d'acides du phosphore et de l'acide sulfurique, et sur la réaction des isothiocyanates avec les amionalcoyl-monoesters de ces acides

Par J. Rabinowitz

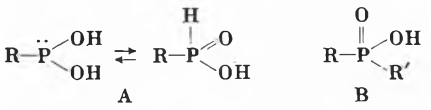
Laboratoires de chimie organique et pharmaceutique de l'Université de Genève

Dédié au Professeur Emile Cherbuliez à l'occasion de son 75e anniversaire

Nous nous proposons d'étudier les monoesters de quelques acides du phosphore avec divers types d'alcools et notamment les amino-alcools, ainsi que ceux de l'acide sulfurique avec les amino-alcools. Ensuite, nous décrirons la scission de ces monoesters dans divers milieux. Enfin, nous examinerons la réaction entre isothiocyanates R–N=C=S, et monoesters d'amino-alcools avec les acides sulfurique, phosphorique, benzènephosphonique ou phosphoreux.

I. Monoesters d'acides du phosphore

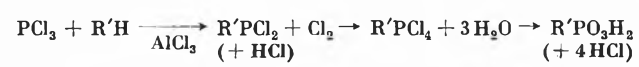
1. *Introduction.* Nous allons étudier ici les monoesters de deux types d'acides du phosphore: les acides du P^{III} (type A) tels que les acides phosphoreux et benzènephosphoneux d'une part, et les acides du P^{V} (type B) tels que les acides phosphorique, phosphoniques et phosphiniques d'autre part.

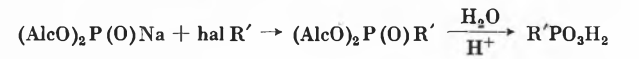


A B

R = OH ou un reste d'hydrocarbure
R′ = OH ou un reste d'hydrocarbure

Comme acides du type A, nous avons choisi l'acide phosphoreux et l'acide benzènephosphoneux (R = C_6H_5), que nous avons obtenus dans le commerce. Quant aux acides du type B, nous avons travaillé avec l'acide orthophosphorique (R = R′ = OH) et les acides phosphoniques R = OH, R′ = C_6H_5, CH_3, $CHCl_2$, $C_{12}H_{25}$ et *p*F-C_6H_4. Ces acides phosphoniques ont été obtenus dans le commerce ou préparés par des méthodes connues, par exemple:





La première méthode s'applique surtout aux hydrocarbures aromatiques, et la deuxième, aux halogénures d'alcoyles.

2. *Estérification directe des acides du phosphore.* Les composés du phosphore dans lesquels cet atome est tétracoordiné avec des atomes électronégatifs de volume moyen, se trouvent être particulièrement stables.

En envisageant plus particulièrement le cas du P entouré d'atomes de O ou de C, on peut s'attendre à des différences de comportement entre les acides du P tétracoordiné par 4 O, ou par 3 O et 1 C, ou par 2 O et 2 C (acides du type B), et ceux à indice de coordination inférieur à 4 ou qui portent au moins 1 H sur le P (acides du type A).

En ce qui concerne les acides du type A, on sait notamment que l'acide phosphoreux (et benzènephosphoneux) possède un hydrogène lié directement au phosphore[1] (spectres Raman, de RMN, IR, etc.). Toutefois, la multiplicité des réactions auxquelles se prête cet acide, et notamment les réactions d'oxydation[2], rendent plausible l'hypothèse que la forme tricoordinée peut intervenir comme état transitoire dans divers types de réaction. Comme, par ailleurs, la couche électronique périphérique du P peut subir une expansion à 10, voire 12 électrons, on peut penser que cette expansion sera facilitée par la présence d'un atome petit, tel que H, sur le P (acides du type A).

Effectivement, on constate une différence très marquée dans l'estérification directe des acides du type A et des acides du type B. Chauffés à ébullition avec l'éthanol, les acides du type B ne s'estérifient qu'avec une extrême lenteur (2,5% d'estérification après 500 h à reflux dans le cas de l'acide orthophosphorique); avec

[1] A. Simon et F. Feher, *Z. anorg. allg. Chem. 230* (1936) 289; H. S. Gutowsky, D. W. McCall et C. P. Slichter, *J. Chem. Physics 21* (1953) 289.

[2] V. par exemple: Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. X (1956) p. 810–1, Editeurs Masson & Cie, Paris.

les acides du type A par contre, on obtient déjà des quantités appréciables d'ester au bout de quelques heures de chauffe. Dans le cas de l'acide phosphoreux c'est connu depuis longtemps[3], mais l'isolement des produits de réaction n'est guère aisé si on ne travaille pas dans des conditions (surtout de *p*H) appropriées. Dans le cas de l'acide benzènephosphoneux, nous avons préparé ainsi les monoesters éthylique et propylique[4] avec des rendements de 12 et 24%.

La préparation des monoesters des acides du P^V devra donc se faire par d'autres voies (v. sous 4).

3. *Monoesters des acides du P^{III}*

3.1. *Estérification directe.* Dans le cas de l'acide phosphoreux, le procédé d'estérification directe a été étudié avec de nombreux types d'alcools. Son application est tout à fait générale et nous avons obtenu avec des résultats satisfaisants les monoesters phosphoreux d'alcools simples, primaires et secondaires[5], saturés ou non; de diols[6] (on obtient également des diesters phosphoreux diprimaires $H_2O_2PO–R–OPO_2H_2$ à côté des monoesters $HO–R–OPO_2H_2$) où il ne semble guère se former des esters cycliques, d'alcools terpéniques, d'hydroxynitriles[7] (même à fonction –OH tertiaire) où on obtient dans le cas des α-cyano-alcools les monoesters carbamidoalcoyl-phosphoreux exclusivement et dans le cas des β-, γ- et δ-cyano-alcools un mélange d'esters cyano- et carbamido-alcoylphosphoreux, d'alcools halogénés[8] (saturés ou non).

Avec les types d'alcools énumérés, il est nécessaire de travailler en tous cas en dessous de 150° (température de décomposition de H_3PO_3), et généralement entre 60 et 100°C à cause des transformations que peuvent subir certains alcools à des températures supérieures à 100°C en présence d'acide. L'estérification par H_3PO_3 se fera donc plus facilement lorsqu'on pourra faire la réaction sous vide (cas des alcools peu volatils).

L'estérification des alcools tertiaires et des phénols est extrêmement lente à 80°C. Si on élève la température, l'alcool tertiaire est déshydraté, et ce n'est qu'avec le phénol que l'on peut obtenir son monoester phosphoreux en travaillant à une température de 145°C. Dans le cas du salicylonitrile, on obtient, après traitement à l'eau du mélange réactionnel, uniquement du salicylamide.

L'estérification des alcools α-acétyléniques se fait lentement, et on obtient les monoesters phosphoreux correspondants; par exemple avec l'alcool propargylique:

$$HC{\equiv}C–CH_2OH + H_3PO_3 \rightarrow HC{\equiv}C–CH_2O–P(O)(H)(OH) + H_2O$$

la présence de la liaison PH est mise en évidence par le spectre IR de cette substance[7].

Comme nous le verrons plus loin, les monoesters phosphoreux sont labiles en milieu nettement alcalin ou nettement acide. Pour isoler ces monoesters, ce qui se fait généralement sous forme de leurs sels alcalino-terreux, il faut avoir soin de travailler entre *p*H 4 et 8. On verse le mélange réactionnel dans une suspension de carbonate alcalino-terreux dans H_2O, porte ensuite le *p*H à 8,2 par l'hydroxyde correspondant, ajoute 1 vol. d'alcool, filtre le phosphite alcalino-terreux et évapore le filtrat à sec sous vide. Le résidu est composé du monoalcoylphosphite alcalino-terreux que l'on purifie au besoin.

Si la fragilité de certains alcools limite les températures utilisables, comme on l'a vu plus haut, celle de l'acide phosphoreux lui-même impose également des limites de température, puisqu'à partir de 150°C cet acide commence à se décomposer. Les sels de l'acide phosphoreux (et déjà les sels acides) étant plus thermostables, on peut présumer que l'estérification directe des amino-alcools sera très aisée parce qu'on pourra travailler à une température relativement élevée. En effet, si on neutralise une molécule de colamine par une molécule d'acide phosphoreux, et que l'on chauffe l'hydrogénophosphite de colamine à 185° sous vide, on obtient le monoester colaminephosphoreux avec un excellent rendement. Pour l'isoler pur, il suffit de reprendre la masse par du méthanol bouillant et de laisser cristalliser le monoester par refroidissement[5] (l'hydrogénophosphite de colamine reste en solution).

Pour obtenir les monoesters phosphoreux d'alcools tertiaires[9], nous avons dû choisir une voie indirecte: l'hydrolyse partielle des di- et tri-esters correpondants $(RO)_3P$ et $(RO)_2P(O)H$ (esters qui sont neutres), et dans le cas de certains alcools polyhalogénés[8]

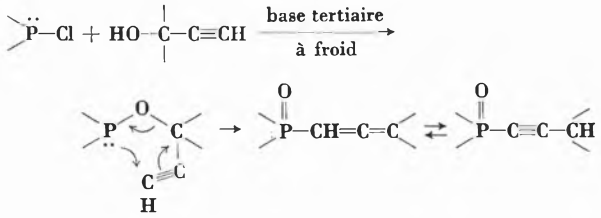
$$(CHF_2CF_2CH_2OH,\ CHCl{=}CCl–CH_2OH)$$

l'hydrolyse sélective du dichlorure du monoester $ROPCl_2$, obtenu par action de 1 mole de PCl_3 sur 1 mole d'alcool en présence de 1 mole d'alcool tertiaire.

3.2. *Monoesters d'acides du P^{III} obtenus par hydrolyse partielle des esters neutres.* L'hydrolyse partielle des esters neutres est très avantageuse lorsqu'on désire obtenir des monoesters phosphoreux d'alcools tertiaires. Ces esters neutres sont obtenus par réaction de PCl_3 sur un excès de l'alcool correspondant en présence de 3 éq. de base tertiaire. Dans le cas des alcools tertiaires, on obtient un mélange de di- et de tri-ester, qui soumis tel quel à une hydrolyse barytique ménagée (*p*H compris entre 8 et 11), fournit le monoester phosphoreux de l'alcool tertiaire (sel barytique) avec de bons rendements[9].

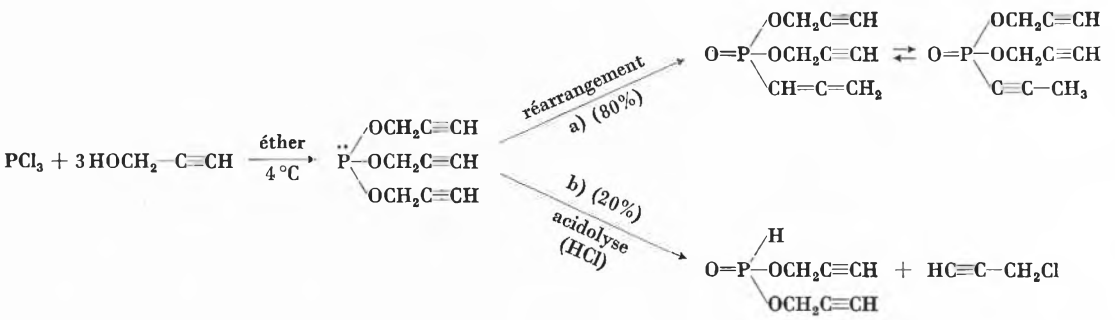
[3] P. Carré, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. 133* (1901) 882.
[4] E. Cherbuliez, G. Weber et J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta 46* (1963) 2464.
[5] E. Cherbuliez, Sl. Čolak-Antić, G. Weber et J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta 46* (1963) 2996.
[6] E. Cherbuliez, R. Prince et J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta 47* (1964) 338.
[7] E. Cherbuliez, F. Hunkeler, G. Weber et J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta 47* (1964) 1647.
[8] J. Rabinowitz, S. Jaccard et R. Prince, *Helv. Chim. Acta 49* (1966), *Fasc. Extr. E. Cherbuliez*, sous presse.
[9] E. Cherbuliez, R. Prince et J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta 47* (1964) 1653.

Un cas particulier, fort intéressant, est offert par les alcools α-acétyléniques (qui ne sont estérifiés que très lentement par H_3PO_3 ou $C_6H_5PO_2H_2$). Lorsqu'on les fait réagir avec un chlorure du phosphore trivalent, en présence de base tertiaire, on n'obtient pas les esters à P^{III} correspondants, mais il se produit déjà à froid un réarrangement en un dérivé du P^V avec formation d'une nouvelle liaison P–C, selon le schéma suivant:



Ce réarrangement a déjà été observé par plusieurs auteurs; il se fait plus rapidement avec les alcools α-acétyléniques tertiaires ou secondaires qu'avec les alcools α-acétyléniques primaires[10]. Pour que ce réarrangement puisse se faire, il faut que le P trivalent ne porte pas de groupe OH $\left(\text{>P–OH} \rightleftarrows \text{>P(=O)H}\right)$, car à ce moment l'atome de P n'a plus le doublet libre nécessaire pour l'attaque nucléophile du C acétylénique terminal. C'est ainsi que l'acide propargyl-phosphoreux et l'ester dipropargyl-phosphoreux sont stables et ne subissent pas de réarrangement.

Pour préparer l'ester dipropargyl-phosphoreux, nous avons fait réagir un excès d'alcool propargylique avec PCl_3, dans l'éther, en absence de base tertiaire. Deux réactions pouvaient être envisagées: a) le réarrangement du triester propargylique intermédiaire en diester allène-(ou propyne)-phosphonique, b) l'acidolyse du triester intermédiaire par HCl libéré en cours de réaction, en ester dipropargyl-phosphoreux et chlorure de propargyle; ce diester n'ayant plus de doublet libre sur l'atome de P $[(HC{\equiv}C{-}CH_2O)_2P(O)H]$ ne devrait pas subir de réarrangement. Effectivement, nous avons obtenu un mélange des deux produits, que nous avons séparé par distillation sous vide poussé, dans la proportion de 20% de diester phosphoreux et de 80% de diester phosphonique[11], selon le schéma suivant:



L'ester dipropargyl-phosphoreux peut par hydrolyse partielle être transformé en monoester, l'acide propargyl-phosphoreux. Quant aux dérivés allènephosphoniques, nous en reparlerons plus loin.

4. *Monoesters des acides du P^V.* Comme les acides du P^V ne sont guère estérifiés directement par les alcools, nous avons eu recours aux procédés suivants pour la préparation de leurs monoesters. Nous ne décrirons pas tous les procédés permettant d'obtenir les monoesters surtout de l'acide orthophosphorique; nous nous limiterons à ceux mis au point dans notre laboratoire.

4.1. *Emploi des anhydrides partiels ou complets des acides du P^V.* En vue de la préparation des monoesters phosphoriques, nous avons utilisé surtout les anhydrides partiels, soit les acides polyphosphoriques de degré de condensation $n = 2$ à 4 (acide pyrophosphorique $H_4P_2O_7$, $n = 2$) que nous avons obtenu par déshydratation thermique de l'acide orthophosphorique (ou en mélangeant les quantités voulues de P_4O_{10} et d'acide phosphorique commercial), le pentoxyde de phosphore P_4O_{10} (anhydride complet) conduisant généralement à un mélange équimoléculaire d'ester primaire et secondaire.

$$H_4P_2O_7 + ROH = ROPO_3H_2 + H_3PO_4$$
$$P_4O_{10} + 6\ ROH = 2\ (RO)_2PO_2H + 2\ ROPO_3H_2$$

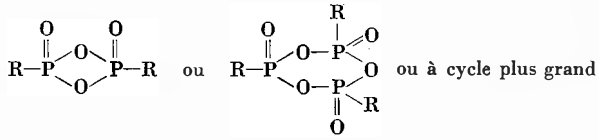
Dans le cas des acides phosphoniques, on obtient facilement des anhydrides partiels, analogues aux acides polyphosphoriques, par simple chauffage sous vide à des températures de l'ordre de 150 à 200°; la nécessité de l'emploi d'une température élevée limite l'application de ce procédé[12]. Par contre, les anhydrides complets, qu'on obtient par réaction entre acide phosphonique et son dichlorure[13]:

$$RPO_3H_2 + Cl_2P(O)R = (RPO_2)_2 + 2\ HCl$$

sont d'un emploi plus général et fournissent les monoesters exclusivement (v. plus loin). Ces anhydrides phosphoniques de formule globale $(RPO_2)_n$ semblent être en

[10] V. Mark, *Tetrahedron Letters 1962*, 281.
[11] E. Cherbuliez, S. Jaccard, R. Prince et J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta 48* (1965) 632.
[12] E. Cherbuliez, F. Hunkeler et J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta 44* (1961) 1802.
[13] A. Michaelis et F. Rothe, *Ber. dtsch. chem. Ges. 25* (1892) 1748.

réalité des dérivés di- ou trimères, voire polymères, correspondant probablement aux formules suivantes:



Nous avons préparé par cette réaction les anhydrides benzène-, *p*-fluorobenzène-, méthane- et dodécane-phosphoniques[14].

4.1.1. Monoesters phosphoriques par réaction d'acides polyphosphoriques avec les alcools. Les acides polyphosphoriques sont des agents phosphorylants de la fonction –OH, mais laissent intactes les fonctions amino primaires ou secondaires. Lorsqu'on chauffe un acide polyphosphorique avec de l'alcool, on obtient principalement le monoester phosphorique correspondant, à côté de très peu de diester[15], car par alcoolyse des liaisons P–O–P, les restes OR tendent à se répartir uniformément (ou le plus uniformément possible) sur les atomes de P. L'isolement du monoester est fort simple: on dissout le mélange dans H_2O, ajoute du carbonate d'un métal alcalino-terreux d'abord et l'hydroxyde correspondant ensuite jusqu'à *p*H 8,2, filtre le précipité de phosphates alcalino-terreux, et précipite le monoalcoyl-phosphate alcalino-terreux ($ROPO_3M_2$; M_2 = Ba ou Ca généralement) par addition de 1 à 2 vol. d'alcool au filtrat. Le diester $(RO)_2PO_2M$ est soluble dans le mélange eau-alcool, et s'il y en a, on l'obtient par évaporation à sec sous vide du filtrat aquo-alcoolique précédent.

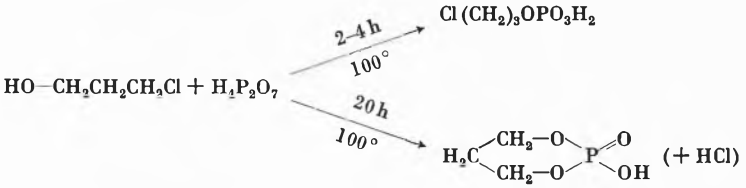
Cette réaction se fait très bien avec les alcools simples primaires et secondaires (le rendement diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée), saturés ou non saturés. On obtient par exemple le propargyl-phosphate de baryum ($HC{\equiv}C{-}CH_2OPO_3Ba$) avec un bon rendement[16].

Avec les diols, cette réaction se fait mal, et selon les conditions on obtient de faibles quantités de monoester hydroxyalcoyl-phosphoriques à côté de diesters cycliques difficiles à isoler, sauf dans le cas du triméthylèneglycol[17]. Pour obtenir les monoesters hydroxyalcoyl-phosphoriques avec un bon rendement, on phosphoryle d'abord les halogéno-hydrines correspondantes par l'acide polyphosphorique, et par hydrolyse sélective de la fonction halogénée en milieu alcalin, où la fonction monoester phosphorique est très stable, on obtient facilement les monoesters hydroxyalcoyl-phosphoriques voulus[18].

$$2\,Cl{-}R{-}OH + 2\,H_4P_2O_7 \rightarrow 2\,Cl{-}R{-}OPO_3H_2$$

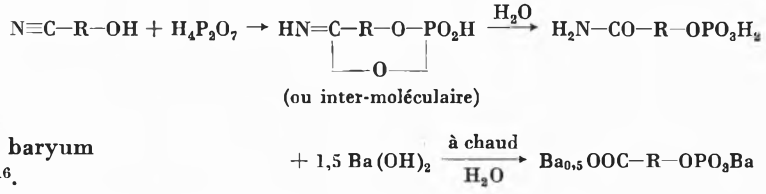
$$\xrightarrow[H_2O\text{ à chaud}]{3\,Ba(OH)_2} 2\,HO{-}R{-}OPO_3Ba + BaCl_2$$

Dans le cas de la triméthylènechlorhydrine, si on prolonge la durée de chauffe, on obtient finalement non pas l'acide hydroxy-3-propyl-1-phosphorique, mais avec un bon rendement le diester cyclique correspondant, soit l'acide triméthylènephosphorique[19].



Ces diesters cycliques peuvent être scindés facilement en milieu alcalin en monoesters hydroxyalcoyl-phosphoriques correspondants (la vitesse de scission dépend de la grandeur du cycle[19]).

Si on traite les hydroxy-acides par l'acide polyphosphorique, ce dernier agit non pas comme agent phosphorylant mais comme agent favorisant la formation d'esters carboxyliques inter- ou intra-moléculaires. Pour obtenir les acides carboxyalcoyl-phosphoriques, on traite d'abord les hydroxy-nitriles par les acides polyphosphoriques, ce qui conduit finalement au monoester phosphorique de l'hydroxy-carbamide correspondant:



Par hydrolyse alcaline sélective, cet acide carbamido-alcoyl-phosphorique fournit l'acide carboxyalcoyl-phosphorique correspondant. Dans le cas des β-hydroxy-nitriles, les monoesters β-carbamidoalcoyl-phosphoriques correspondants sont labiles en milieu alcalin (tant qu'il y a un H ou 2 H sur le Cβ); dans ce cas, il vaut mieux conduire cette hydrolyse sélective en milieu acide, malgré la scission simultanée d'une certaine proportion (10 à 20% selon les cas) de la fonction monoester phosphorique[16].

[14] E. Cherbuliez, G. Weber et J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta 45* (1962) 2665; *ibid. 46* (1963) 2461.
[15] E. Cherbuliez et H. Weniger, *Helv. Chim. Acta 29* (1946) 2006.
[16] E. Cherbuliez, G. Cordahi et J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta 43* (1960) 863.
[17] E. Cherbuliez, H. Probst et J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta 43* (1960) 464.
[18] E. Cherbuliez, H. Probst et J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta 41* (1958) 1963.
[19] E. Cherbuliez, H. Probst et J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta 42* (1959) 1377.

Si on désire conserver la fonction nitrile, il faut phosphoryler l'hydroxynitrile par $POCl_3$ en présence de base tertiaire (v. plus loin sous 4.3).

Les alcools tertiaires sont déshydratés lorsqu'on les chauffe avec les acides polyphosphoriques. Font exception les alcools tertiaires qui possèdent une fonction nitrile sur le C porteur de la fonction –OH[20]. L'acétonecyanhydrine conduit à l'acide carbamido-2-propyl-2-phosphorique, qu'on isole comme sel alcalino-terreux avec un rendement de 15 à 20%. On obtient les monoesters phosphoriques d'alcools tertiaires avec de bons rendements par oxydation des monoesters phosphoreux correspondants (v. 4.2).

La méthode de phosphorylation par les acides polyphosphoriques convient particulièrement bien aux aminoalcools. En effet, lorsqu'on neutralise un aminoalcool par l'acide polyphosphorique, on obtient un sel qui peut être chauffé à des températures relativement élevées (150–220 °C), sous vide, dans des conditions où l'acide phosphorique libéré par alcoolyse d'une liaison –P–O–P–, est transformé à son tour en acide polyphosphorique, ce qui fait qu'on utilise pour la réaction une quantité d'acide polyphosphorique calculée de façon à avoir 1 atome/g de P par mole d'aminoalcool[21]. Dans le cas de la colamine le rendement est presque quantitatif et l'isolement du monoester phosphorique est très simple: après la réaction (chauffage de 20 à 24 h à 185–190 °C, sous vide), on dissout le mélange dans H_2O, décolore au besoin au noir animal, filtre et précipite l'acide colaminephosphorique par addition de 1 à 2 vol. d'alcool. De cette façon, nous avons préparé toute une série de monoesters amino (ammonium)-alcoylphosphoriques. Dans le cas de la choline (on part de chlorure de choline), il ne faut pas dépasser 150 °C, d'où la nécessité d'utiliser une plus grande quantité d'acide polyphosphorique, et l'on isole finalement l'ester sous forme de son sel chloro-calcique[22] (ou chloro-barytique)

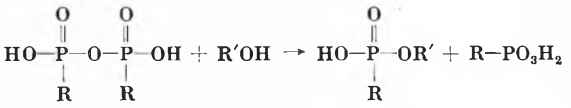
$$Cl^-(CH_3)_3N^+–CH_2CH_2OPO_3Ca,\ n\,H_2O$$

avec un rendement de 40 à 60%.

Cette méthode de phosphorylation ne peut guère être appliquée aux alcools sensibles aux acides, par exemple les alcools terpéniques.

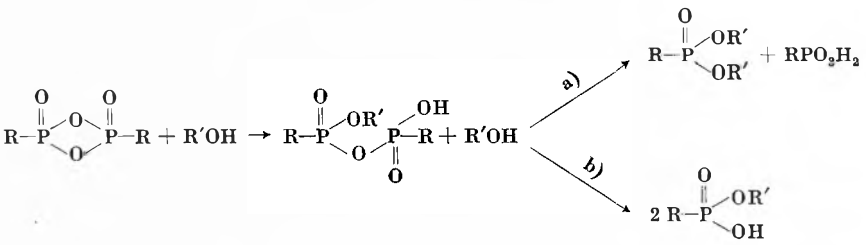
La phosphorylation des alcools par les acides polyphosphoriques présente le double avantage de conduire presque exclusivement aux monoesters et de permettre l'isolement du monoester au moyen d'un procédé très simple.

4.1.2. Monoesters phosphoniques par réaction des anhydrides (partiels ou complets) phosphoniques avec les alcools. L'alcoolyse des acides polyphosphoniques[12] fournit les monoesters alcoyl-phosphoniques correspondants. Toutefois, comme nous n'avons pas obtenu d'acide polyphosphonique de degré de condensation supérieur à 2, le rendement est au maximum de 50% par rapport à l'acide phosphonique de départ.



Cette réaction marche bien avec les alcools simples, saturés ou non, primaires ou secondaires, avec les alcools halogénés, les hydroxy-nitriles, les diols (une seule fonction OH est phosphonylée), mais elle ne peut naturellement pas s'appliquer aux alcools sensibles aux acides tels que les alcools tertiaires et les alcools terpéniques. Elle va mal également avec les aminoalcools.

Les anhydrides phosphoniques (complets) $(RPO_2)_n$, sont d'un usage plus général. Ils conduisent avec d'excellents rendements aux monoesters alcoyl-phosphoniques exclusivement selon une réaction que nous formulons pour un produit dimère ($n = 2$):



la seconde étape se fait selon la voie b) exclusivement, le reste OR′ tendant à se fixer sur le P le moins encombré; cela vaut aussi pour les anhydrides $(RPO_2)_n$ trimères ou polymères[23].

Ce procédé de phosphonylation par $(RPO_2)_n$ peut s'appliquer aussi aux aminoalcools; si la fonction anhydride phosphonique réagit avec les groupes amino primaires ou secondaires avec production d'amides, ces derniers sont facilement hydrolysés en milieu acide ou faiblement acide (l'hydrolyse des fonctions monoester phosphonique est très lente), si bien qu'on isole facilement les monoesters aminoalcoyl-phosphoniques à fonction amino primaire ou secondaire et naturellement tertiaire[24].

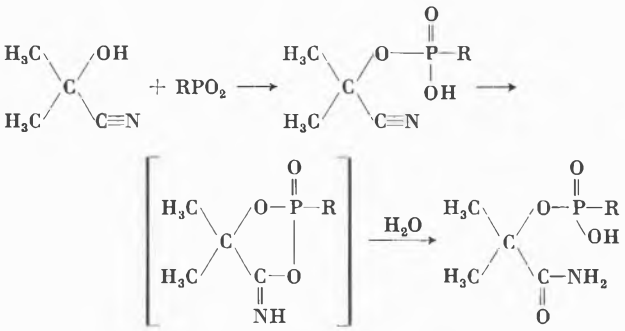
Avec les alcools halogénés, on obtient les dérivés halogénoalcoyl-phosphoniques correspondants. Avec la triméthylènechlorhydrine, on n'obtient pas d'ester cyclique comme c'est le cas avec les acides polyphosphoriques,

[20] E. Cherbuliez, Cl. Gandillon, A. de Picciotto et J. Rabinowitz. *Helv. Chim. Acta 42* (1959) 2277.
[21] E. Cherbuliez et J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta 41* (1958) 1168.
[22] E. Cherbuliez et J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta 42* (1959) 1154.
[23] E. Cherbuliez, Br. Baehler, F. Hunkeler et J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta 44* (1961) 1812.
[24] E. Cherbuliez, Br. Baehler et J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta 44* (1961) 1820.

mais uniquement le monoester chloro-3-propyl-1-phosphonique correspondant[25].

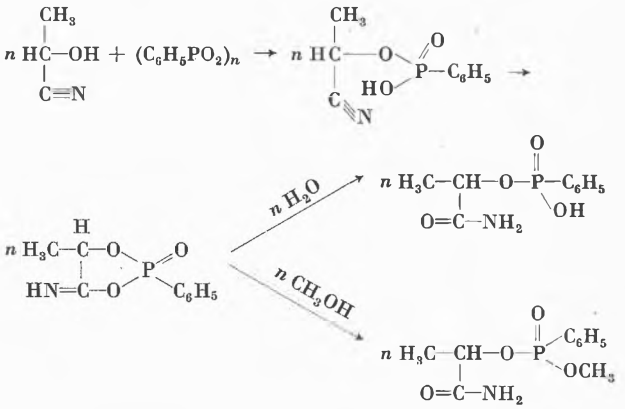
$$2\ ClCH_2CH_2CH_2OH + (C_6H_5PO_2)_2 = 2\ ClCH_2CH_2CH_2OP(C_6H_5)(O)(OH)$$

Ce procédé se laisse encore appliquer à des alcools qui sont facilement altérés par des réactifs acides (alcools terpéniques: transposition ou cyclisation; alcools tertiaires: déshydratation), si on prend soin de travailler en présence d'une base tertiaire, de préférence relativement forte (par exemple triéthylamine), pour bloquer l'acidité du monoester à mesure qu'il se forme. Nous avons ainsi obtenu les monoesters phosphoniques, et particulièrement benzènephosphoniques, de l'isopenténol, du nérol, du géraniol[26], etc., ainsi que d'alcools tertiaires[27] (alcools *t*-butylique, *t*-amylique, etc.). Dans le cas des α-hydroxynitriles à fonction –OH tertiaire (par exemple acétonecyanhydrine), il n'est pas nécessaire d'utiliser de base tertiaire, par suite de formation probable d'un produit cyclique intermédiaire résultant d'une addition intramoléculaire du groupe OH acide sur la fonction nitrile:



nous n'avons pas isolé dans ce cas le produit intermédiaire, mais après traitement du mélange par H_2O, nous avons obtenu le monoester carbamido-2-propyl-2-benzènephosphonique (R = C_6H_5).

D'ailleurs tous les hydroxynitriles étudiés présentent la particularité suivante: les α-hydroxynitriles (à fonction OH primaire, secondaire ou tertiaire) fournissent les dérivés phosphonylés, non pas des hydroxynitriles mis en œuvre, mais des alcools correspondants à fonction carbamido (hydratation de la fonction nitrile en amide). Par contre, lorsque le C hydroxylé est séparé de la fonction nitrile par au moins un C, ce sont bien les monoesters à fonction nitrile qu'on obtient dans nos conditions de travail[28] (les β-hydroxynitriles subissent encore une faible hydratation – environ 20% – de leur groupement –C≡N). Nous pensons que le phénomène d'hydratation de la fonction nitrile d'un α-hydroxynitrile repose, comme nous l'avons formulé plus haut pour l'acétonecyanhydrine, sur la formation intermédiaire d'un composé cyclique pentagonal (addition intramoléculaire de OH acide à –C≡N), suivie de l'hydrolyse partielle extrêmement facile du composé cyclique en monoester carbamidoalcoyl-phosphonique correspondant. En effet, avec le lactonitrile traité par un éq. d'anhydride benzènephosphonique, nous avons obtenu un produit d'addition dont le spectre IR ne présentait plus la bande nitrile: par hydrolyse acide, il fournissait le monoester phosphonique du lactamide, et par traitement au méthanol, un produit neutre correspondant à l'ester méthylique du monoester phosphonique obtenable par hydrolyse du produit intermédiaire. Ces transformations peuvent être formulées comme suit, avec l'étape d'un dérivé hétérocyclique pentagonal résultant de l'interaction intramoléculaire entre –OH et –CN.



Cette interaction intramoléculaire diminue avec l'éloignement du groupe –CN. Nous avons vu que les esters phosphoriques cycliques pentagonaux se forment particulièrement facilement, tandis que ceux hexagonaux et encore davantage heptagonaux, se forment de plus en plus difficilement (ceci est d'ailleurs vrai en général des composés cycliques résultant d'une réaction intramoléculaire de dérivés bifonctionnels). Nos observations nous semblent compatibles avec l'hypothèse qu'il en est de même pour les esters phosphoniques.

L'isolement de ces monoesters phosphoniques ne présente pas de difficultés spéciales; leurs sels alcalino-terreux sont généralement solubles dans un mélange eau-alcool, alors que les sels alcalino-terreux des acides phosphoniques correspondants ne le sont pas. Cette méthode d'isolement, ainsi que d'autres s'appliquant à l'isolement des monoesters d'amino-alcools, d'alcools tertiaires et terpéniques, sont décrites dans de précédents mémoires[23, 24, 26, 27].

4.2. *Monoesters phosphoriques d'alcools tertiaires obtenus par oxydation des monoesters phosphoreux correspondants.* Nous avons préparé les monoesters *t*-alcoyl-phosphoriques en oxydant par le brome à un *p*H maintenu entre 7 et 9 pendant toute l'opération afin d'éviter

[25] E. Cherbuliez, Br. Baehler, F. Hunkeler et J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 1815.
[26] E. Cherbuliez, G. Weber, A. Yazgi et J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 2652.
[27] E. Cherbuliez, Br. Baehler, A. Yazgi et J. Rabinowitz, *Gazz. Chim. Ital.* 93 (1963) 146.
[28] E. Cherbuliez, F. Hunkeler et J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 2660.

la scission du groupement monoester phosphoreux, les monoesters phosphoreux correspondants (v. 3.2). Les monoesters phosphoriques des alcools $(CH_3)_3COH$, $(C_2H_5)_2(CH_3)COH$ et $(C_2H_5)(CH_3)_2COH$ ont été préparés ainsi avec de bons rendements[29].

4.3. *Monoesters phosphoriques à partir de $POCl_3$ et ROH en présence de base tertiaire.* Lorsqu'on traite les hydroxynitriles par un acide polyphosphorique, la fonction nitrile est hydratée en fin de compte. Lorsqu'on désire conserver la fonction –CN, il est nécessaire de phosphoryler ces alcools par une quantité équimoléculaire de $POCl_3$ en présence de base tertiaire:

$$N{\equiv}C{-}R{-}OH + POCl_3 \xrightarrow[\text{éther}]{\text{base tertiaire}} N{\equiv}C{-}R{-}O{-}P(=O)Cl_2$$

$$\xrightarrow[Ba(OH)_2]{H_2O} N{\equiv}C{-}R{-}O{-}PO_3Ba \; (+ BaCl_2)$$

On obtient de la sorte les dichlorures des monoesters phosphoriques. On peut scinder sélectivement les fonctions chlorure d'acide par traitement avec de l'eau, mais à condition de maintenir le *p*H à une valeur voisine de la neutralité, afin d'éviter la scission soit de –CN, soit du groupement ester phosphorique. Dans le cas de monoesters phosphoriques très alcalinolabiles (lorsque –CN est fixé sur le C voisin de celui porteur de la liaison monoester phosphorique), il ne faut jamais dépasser le *p*H de 8 au cours de cette opération. Moyennant ces précautions, on obtient les monoesters cyanoalcoylphosphoriques avec de bons rendements[16].

En appliquant ce procédé à l'alcool dibromo-2,3-allylique, nous avons obtenu le monoester dibromo-2,3-allyl-phosphorique[8].

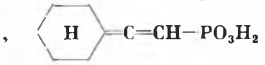
4.4. *Monoesters phosphoniques obtenus par hydrolyse partielle des esters neutres.* Lorsque le reste de l'alcool ne contient pas de groupement scindable en milieu alcalin, ou provoquant une labilisation de la fonction monoester phosphonique, on peut obtenir ces monoesters en hydrolysant les diesters phosphoniques correspondants par un équivalent de NaOH (ou d'une autre base forte) dans l'eau ou l'alcool[30].

Nous avons appliqué cette méthode, aux produits de réarrangement obtenus lorsqu'on traite PCl_3 ou $(RO)_2PCl$ par un alcool α-acétylénique en présence de base tertiaire (v. sous 3.2).

$$PCl_3 + 3\,HO{-}C(H){-}C{\equiv}CH \xrightarrow{\text{base tertiaire}} C(H){=}C{=}CH{-}P(=O)\left(O{-}C(H){-}C{\equiv}CH\right)_2$$

$$(RO)_2PCl + HO{-}C(H){-}C{\equiv}CH \xrightarrow{\text{base tertiaire}} C(H){=}C{=}CH{-}P(=O)(OR)_2$$

Les diesters allènephosphoniques, soumis à une hydrolyse alcaline ménagée, ont fourni les monoesters allènephosphoniques correspondants (dont la structure allénique a été prouvée par les spectres IR: bande allénique caractéristique à environ 1950 cm^{-1}).

L'hydrolyse acide a conduit aux acides allènephosphoniques $(CH_3)_2C{=}C{=}CH{-}PO_3H_2$,  (structure allénique confirmée par les spectres IR et de RMN)[11]. A partir d'alcool propargylique, nous avons obtenu le propynephosphonate de Ba, $H_3C{-}C{\equiv}C{-}PO_3Ba$, cas particulier où la forme acétylénique est la plus stable.

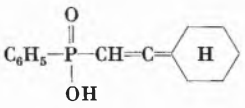
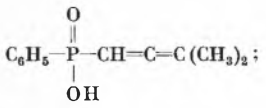
4.5. *Monoesters phosphiniques par réaction entre $RPCl_2$ et alcools α-acétyléniques en présence de base tertiaire.* En traitant la dichlorophénylphosphine $C_6H_5PCl_2$ (ou dichlorure benzènephosphoneux) par des alcools α-acétyléniques en présence de base tertiaire, on obtient des produits de réarrangement, soit des esters phosphiniques:

$$R{-}PCl_2 + 2\,HO{-}C(H){-}C{\equiv}CH \xrightarrow{\text{base tertiaire}} R{-}P(=O)\left(O{-}C(H){-}C{\equiv}CH\right)\left(CH{=}C{=}C\right)$$

Ces esters phosphiniques sont généralement difficiles à purifier, sauf lorsqu'on peut les distiller comme par exemple dans le cas de

$$(C_6H_5)(CH_2{=}C{=}CH)P(O)(OCH_2{-}C{\equiv}CH)$$

L'hydrolyse acide de ces esters, conduit aux acides phosphiniques correspondants: $(C_6H_5)(CH_2{=}C{=}CH)PO_2H$,

 et  ;

de nouveau, la structure allénique a été prouvée par spectroscopie IR et de RMN[11].

II. Monoesters de l'acide sulfurique

Les esters sulfuriques et sulfoniques sont utilisés depuis fort longtemps comme agents alcoylants. Comme nous le verrons dans le chapitre suivant (III), les monoesters alcoyl-sulfuriques sont stables en milieu alcalin et scindables en milieu acide.

Notre étude portera uniquement sur les monoesters sulfuriques d'alcools à fonction amino primaire, secondaire ou tertiaire, ou à fonction ammonium quaternaire.

Nous avons mis au point une méthode très simple pour préparer ces monoesters. On neutralise soigneusement 1 mole d'aminoalcool par 1 mole d'acide sulfurique (à 96%) et chauffe ensuite l'hydrogénosulfate de l'aminoalcool à 150–200 °C sous vide, jusqu'à perte de 1 mole d'eau (0,5 à quelques heures):

$$HO{-}R{-}NH_2 + H_2SO_4 \xrightarrow[\text{à froid}]{\text{neutralisation}}$$

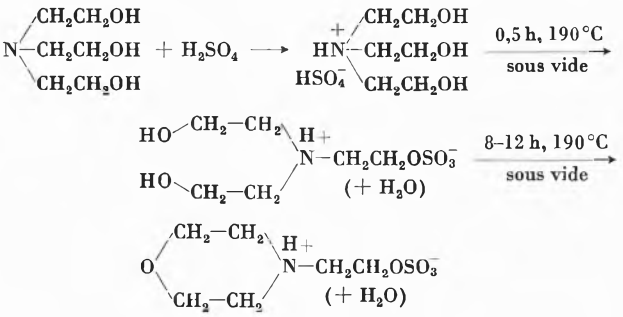
$$HO{-}R{-}\overset{+}{N}H_3\,HSO_4^- \xrightarrow[\text{sous vide}]{150\text{–}200\,^\circ C} H_3\overset{+}{N}{-}R{-}O{-}SO_3^- + H_2O$$

[29] E. Cherbuliez, Sl. Čolak-Antić, R. Prince et J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 1659.

[30] R. Rabinowitz, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 4564.

Le monoester sulfurique étant un sel interne, il cristallise très bien et on peut le purifier très facilement[31].

Cette réaction se fait très bien quel que soit le degré d'alcoylation de l'azote basique. Dans le cas de fonctions amino primaires ou secondaires, nous n'avons jamais noté la formation d'amide. Cette réaction est particulièrement intéressante dans le cas des trialcanol-(2,2′,2″)-amines telles que la triéthanolamine ou la triisopropanolamine, où on obtient d'abord le monoester sulfurique après 0,5 à 1 h de chauffe à 190 °C sous vide; si on prolonge le chauffage (8 à 12 h), on aboutit au monoester d'une morpholine (cyclisation par perte d'une molécule d'eau entre les deux groupes –OH restants):



Dans le cas d'aminophénols, la réaction est plus compliquée car dans nos conditions de travail, il peut y avoir sulfonation du noyau aromatique[32].

Nous étudierons plus particulièrement, dans les chapitres suivants les transformations des monoesters sulfuriques des aminoalcools. Notons déjà ici que la formation des monoesters sulfuriques des aminoalcools est plus rapide que celle de leurs monoesters phosphoreux (où il faut chauffer plus longtemps pour obtenir une estérification aussi complète) ou phosphoriques.

Les nombreux monoesters sulfuriques d'aminoalcools que nous avons préparés sont décrits dans de précédents mémoires[31, 32] et quelques-uns dans notre article dans ce journal, à la page 20.

III. Scission des monoesters des acides du phosphore et de l'acide sulfurique

La différenciation dans le comportement des acides considérés, que l'on rencontre lors de leur estérification, se retrouve dans le cas de l'hydrolyse de leurs monoesters: les monoesters des acides du P^V et de l'acide sulfurique sont beaucoup plus résistants à l'hydrolyse que les dérivés à P^{III}, surtout en milieu alcalin. Cette constatation se rapporte aux monoesters d'alcools simples primaires ou secondaires, car nous verrons plus loin que certains facteurs constitutionnels peuvent modifier considérablement la vitesse de scission de la fonction monoester considérée.

[31] E. Cherbuliez, C. Chapalay, Sl. Čolak-Antić, J. Marszalek, L. Vallet et J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 2106.

[32] E. Cherbuliez, Sl. Čolak-Antić, G. Wyss et J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 830.

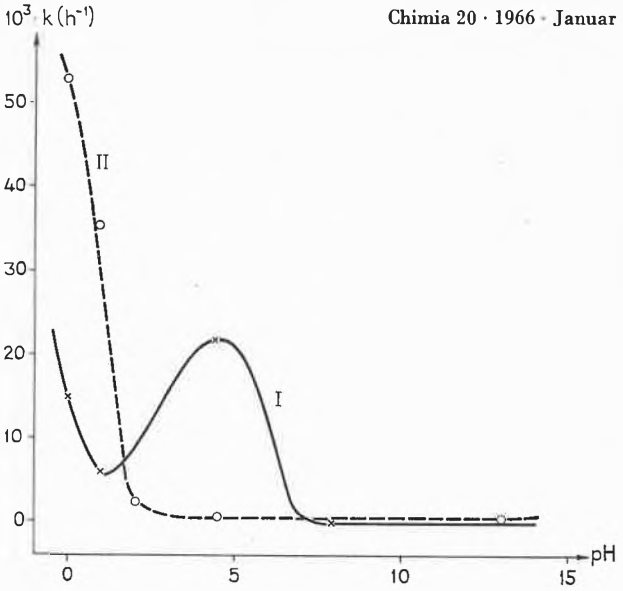


Fig. 1. Constantes de vitesse de scission des acides éthyl-phosphorique (I) et éthyl-benzènephosphonique (II) à 100 °C, en solution 0,1-M en ester, en fonction du *p*H

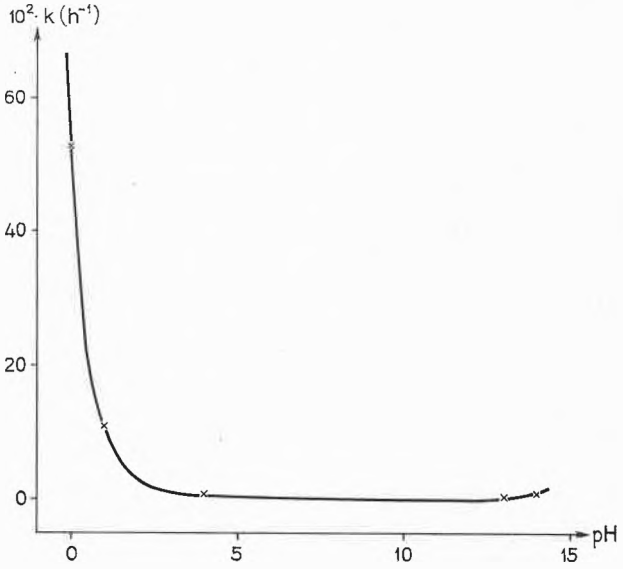


Fig. 2. Constantes de vitesse de scission de l'acide éthyl-sulfurique à 100 °C, en solution 0,1-M en ester, en fonction du *p*H

Si on compare les courbes des constantes apparentes de vitesse de scission des monoesters éthyl-phosphorique, éthyl-benzènephosphonique, éthyl-sulfurique et éthyl-phosphoreux (fig. 1, 2 et 3), on voit que:

a) Tous ces esters, sauf l'acide éthyl-phosphoreux, sont stables en milieu alcalin où ils se trouvent sous forme ionisée $C_2H_5OPO_3^{--}$, $C_6H_5P(O)(OC_2H_5)O^-$, $C_2H_5OSO_3^-$ et $C_2H_5OP(O)(H)O^-$.

b) En milieu fortement acide, tous ces esters, présents en partie au moins sous forme non ionisée, ou sous forme de leur acide conjugué avec H^+, sont scindés; l'acide éthyl-phosphoreux étant le plus facilement scindé.

c) A *p*H 4,5 environ, seul l'acide éthyl-phosphorique, présent sous forme monoionisée $C_2H_5OP(O)(OH)O^-$, est scindé (maximum d'hydrolysabilité), alors que les autres esters sont très stables.

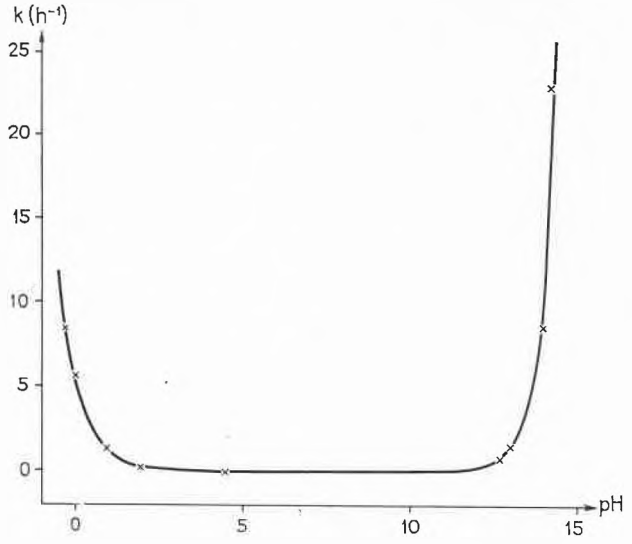


Fig. 3. Constantes de vitesse de scission de l'acide éthyl-phosphoreux à 100 °C, en solution 0,1-M en ester, en fonction du *p*H

Comme nous le verrons plus loin, l'allure de ces courbes, sauf dans le cas des monoesters phosphoreux, varie considérablement lorsque le reste alcoyle comporte un groupement favorisant soit la scission catalysée par les ions OH^-, etc., soit une réaction intramoléculaire avec la fonction monoester –C–O–Ac (en milieu acide ou en milieu alcalin selon les cas) avec formation d'un composé cyclique et libération de l'acide AcOH.

1. *Scission des monoesters phosphoreux.* Le fait que l'acide éthyl-phosphoreux est facilement scindé en milieu soit fortement acide soit fortement alcalin se conçoit aisément; on pourrait admettre en milieu alcalin l'attaque nucléophile de OH^- sur l'atome de phosphore tétracoordiné par 3 O et 1 H, ou bien sur le composé tautomère tricoordiné qui pourrait intervenir comme état transitoire.

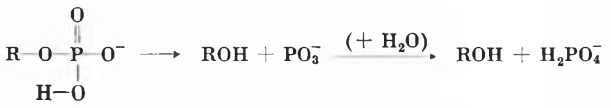
D'une manière générale, les vitesses de scission des monoesters phosphoreux en milieu acide ou en milieu alcalin peuvent varier considérablement, mais on a toujours une courbe avec un unique point extrême, aux *p*H voisins de la neutralité.

Les mécanismes de la scission alcaline ou acide des monoesters phosphoreux sont encore peu connus; il se pourrait que des mécanismes semblables à ceux de la scission des monoesters carboxyliques intervinssent. L'étude du lieu de la scission, à l'aide d'eau marquée à l'oxygène 18, est rendue difficile par le fait que le monoester phosphoreux ou l'acide phosphoreux mis en liberté échangent de l'oxygène avec le milieu et ceci particulièrement aux *p*H acides.

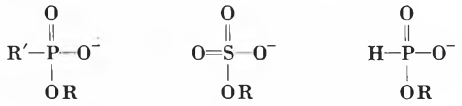
2. *Scission des monoesters des acides du P^V et de l'acide sulfurique.* Les dérivés du P tétracoordinés par 4 O ou par 3 O et 1 C et les dérivés du S tétracoordinés par 4 O, sont particulièrement stables; l'attaque nucléophile des atomes de P et de S des monoesters phosphoriques, phosphoniques et sulfuriques, par les ions OH^- est très difficile, si non impossible.

2.1. Scission des monoesters phosphoriques et phosphoniques. Dans le cas des monoesters phosphoriques, on a montré qu'en milieu acide plusieurs mécanismes de scission interviennent, mettant en jeu la rupture soit de la liaison C–O, soit de la liaison P–O. En effet, si on effectue cette scission dans $H_2[^{18}O]$, on retrouve de l'oxygène 18 dans une partie de l'acide phosphorique libéré[33], mais dans une partie seulement.

Parmi les monoesters des divers acides étudiés, seuls les acides alcoyl-phosphoriques ont la particularité de présenter un maximum d'hydrolysabilité au *p*H qui correspond à la présence de la forme monoionisée dans H_2O (*p*H environ 4,5); les monoesters de tous les autres acides envisagés sont stables à ce *p*H. La forme monoionisée du monoester phosphorique est donc la moins stable. Une étude de cette scission à *p*H 4,5 dans $H_2[^{18}O]$, a montré que l'oxygène 18 se retrouve exclusivement dans l'acide phosphorique libéré et que la scission de l'ester se fait donc uniquement par rupture de la liaison P–O. Plusieurs mécanismes ont été proposés[33, 34, 35], ils font généralement intervenir comme produit intermédiaire l'ion métaphosphate qui réagit avec H_2O pour donner l'ion dihydrogénophosphate.



Ces mécanismes sont spécifiques pour le monoanion monoalcoyl-phosphorique, c'est-à-dire qu'ils exigent la présence simultanée d'un oxygène négatif comme force activante et celle d'un groupement hydroxyle. Ceci n'explique pas seulement la stabilité de la forme non ionisée et surtout de la forme diionisée, mais également la stabilité des monoesters phosphoniques (et sulfuriques) aux alentours de ce *p*H; car ici on dispose bien



d'un oxygène chargé négativement mais non d'un groupe hydroxyle dont l'hydrogène permettrait un transfert intramoléculaire. Le monoester phosphoreux (v. sous 1) est généralement également stable à ce *p*H.

Lorsque la structure du reste alcoyle comporte un facteur favorisant la scission catalysée par les ions OH^-, ou bien lorsqu'une réaction intramoléculaire se superpose aux mécanismes précédents (soit en milieu alcalin, soit en milieu acide), etc., la variation de la constante de vitesse apparente de scission en fonction du *p*H peut changer complètement d'allure.

[33] C. A. Bunton, D. R. Llewellyn, K. G. Oldham et C. A. Vernon, *J. Chem. Soc. 1958*, 3574.
[34] W. W. Butcher et F. H. Westheimer, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 2420.
[35] C. A. Vernon, *Chem. Soc.* (London) Spec. Publ. *8* (1957) 17.

Ainsi la courbe des constantes de vitesse de scission de certains esters phosphoriques alcalinolabiles en fonction du *p*H, présente un minimum en milieu alcalin. Le même facteur détermine chez les monoesters phosphoniques une alcalinolabilité semblable et on voit là également apparaître un minimum en milieu alcalin. Les facteurs qui provoquent la labilisation de la fonction monoester phosphorique ou phosphonique sont, dans les cas que nous avons étudiés, les suivants: un groupement $-CN$, $-CONH_2$, $-COOR$, $-SO_3H$ ou $\equiv CH$, fixé sur le C voisin de celui porteur de la liaison monoester phosphorique ou phosphonique, ou encore la présence dans $ROPO_3H_2$, d'un reste R des types CX_3-CH_2-, $HCX=CX-CH_2-$ ou $HCX_2-CX_2-CH_2-$ ($X = Cl$ ou Br). Les mécanismes de cette scission alcaline sont certainement de plusieurs types: β-élimination par exemple dans le cas de l'acide cyano-2-éthyl-1-phosphorique (scission très rapide); hydrolyse avec 50 à 60% de rupture de la liaison P–O dans le cas de l'acide propargyl-phosphorique[36], etc. A titre d'exemples, nous avons dessiné dans la figure 4 les courbes des constantes de vitesse de scission des acides propargyl-phosphorique et propargyl-benzènephosphonique, à 100 °C, en fonction du *p*H.

Dans le cas des monoesters *t*-alcoylphosphoriques, le maximum de vitesse de scission à *p*H 4,5 environ n'existe pas et la courbe des constantes de vitesse de scission en fonction du *p*H ne présente pas ce point extrême mais seulement un faible épaulement aux environs de *p*H 4,5 (voir fig. 5). La forme non ionisée et/ou son acide conjugué sont scindés ici beaucoup plus rapidement (10^2 à 10^3 fois), avec rupture de la liaison C–O, que la forme monoionisée (rupture P–O), alors que la forme diionisée est stable. La β-élimination avec formation de méthyl-2-propène dans le cas de l'acide *t*-butylphosphorique, doit être exclue car la proportion d'isobutène dans le mélange de scission est négligeable[29, 37].

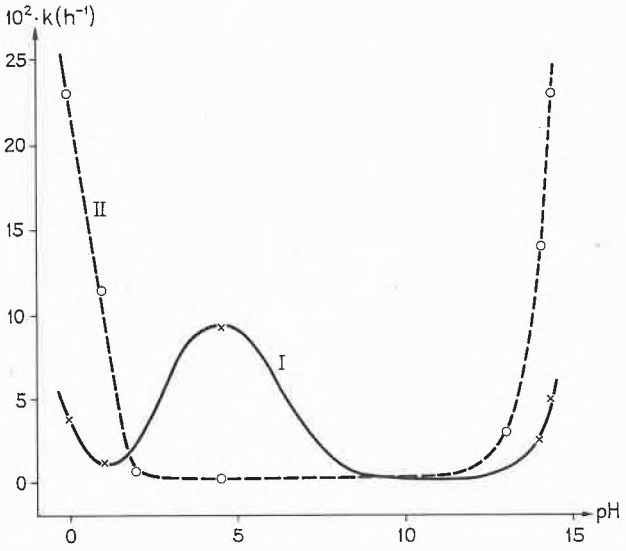


Fig. 4. Constantes de vitesse de scission des acides propargyl-phosphorique (I) et propargyl-benzènephosphonique (II), à 100 °C, en solution 0,1-M en ester, en fonction du *p*H

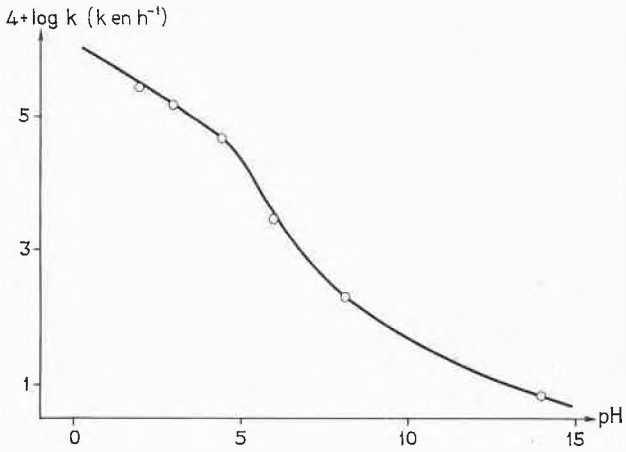


Fig. 5. Courbe des logarithmes (+ 4) des constantes de vitesse de scission (k en h^{-1}), à 100 °C, de l'acide *t*-butylphosphoriques en fonction du *p*H

Au point de vue de leur scindabilité, on pourrait donc classer en trois catégories les monoesters phosphoriques étudiés: 1) ceux qui ressemblent à l'acide éthyl-phosphorique et dont la courbe des constantes de vitesse de scission en fonction du *p*H présente un minimum en milieu acide (*p*H 1 environ) et un maximum à *p*H 4,5 environ (ou au *p*H correspondant à la forme monoionisée dans H_2O), et qui sont alcalinostables, 2) ceux qui sont alcalinolabiles et dont la courbe présente, en plus des 2 points extrêmes précédents, un minimum en milieu alcalin, et 3) ceux qui sont alcalinostables mais dont la courbe ne présente aucun point extrême (pas de maximum à *p*H environ 4,5, ni de minimum à *p*H 1 environ), comme par exemple l'acide *t*-butylphosphorique.

Il va de soi qu'il existe toute une série de monoesters phosphoriques qui sont intermédiaires entre ces catégories, des monoesters très acidolabiles, des monoesters alcalinolabiles à cause d'autres facteurs que ceux que nous avons décrits, etc. Ceci montre la complexité des mécanismes de scission de ces monoesters, où il faut naturellement tenir compte du *p*H du milieu et de la nature du reste organique.

Dans la série des monoesters phosphoniques nous n'avons décelé jusqu'à présent que deux types de courbes, l'une sans point extrême, caractérisant les monoesters alcalinostables, et l'autre présentant un minimum, ce qui est le cas des monoesters alcalinolabiles.

2.2. Scission des monoesters sulfuriques. Dans le cas des monoesters sulfuriques, notre expérience se limite à quelques monoesters alcoyl-sulfuriques et amino (ammonium)-alcoyl-sulfuriques. On peut toutefois déjà distinguer deux types d'esters: a) ceux dont la vitesse de scission en milieu alcalin dépend de la concentration

[36] E. Cherbuliez, H. Dahn, H. Moll, H. Probst et J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1075.

[37] A. Lapidot, D. Samuel et M. Weiss-Broday, *J. Chem. Soc.* 1964, 637.

en ions OH^-, cette vitesse pouvant varier entre de très larges limites (par exemple temps de demi-scission, en milieu NaOH 1-N, à 100 °C, de $C_2H_5OSO_3H \sim 100$ h; de $(CH_3)_3N^+–CH_2CH_2OSO_3^-$, de 0,08 h); c'est le cas des monoesters alcoyl-sulfuriques (comme l'acide éthylsulfurique) et trialcoylammonium-alcoyl-sulfuriques (comme l'acide choline-sulfurique); la courbe des constantes de vitesse de scission en fonction du *p*H présente un minimum; et b) ceux dont la vitesse de scission en milieu alcalin (qui peut de nouveau varier entre de vastes limites) est peu dépendante de la concentration en ions OH^-; c'est le cas des monoesters aminoalcoyl-sulfuriques à fonction amino primaire, secondaire ou tertiaire.

Les monoesters aminoalcoyl-sulfuriques sont labiles en milieu alcalin lorsque par une alcoylation intramoléculaire (attaque nucléophile du doublet libre de l'azote sur le C porteur de la liaison ester sulfurique) ils donnent naissance à des bases hétérocycliques pentagonales, hexagonales ou trigonales (pyrrolidine, pipéridine, aziridine). La possibilité de cette alcoylation intramoléculaire de la fonction amino a pour effet d'augmenter la vitesse de scission du monoester sulfurique. Dans ces cas, la vitesse de cette alcoylation intramoléculaire, une fois que l'azote présente un doublet libre, dépend peu de la concentration de l'ion OH^-. L'alcalinolabilité des esters ammoniumalcoyl-sulfuriques doit naturellement être conditionnée par un autre mécanisme. La question de la scission des monoesters amino (ammonium)-alcoyl-sulfuriques a été déjà discutée dans notre article du même journal, à la page 20.

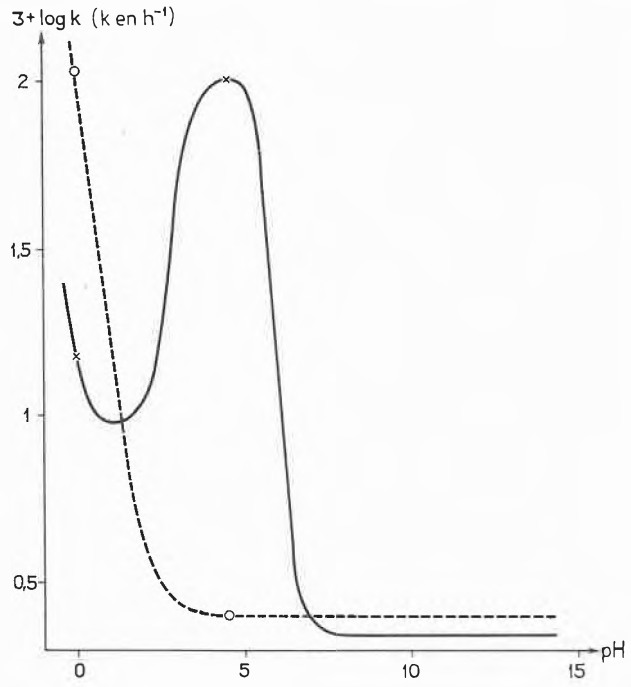


Fig. 6. Courbe des logarithmes (+ 3) des constantes de vitesse de scission (k en h^{-1}) à 100 °C des acides colaminephosphorique (—) et colamine-benzènephosphonique (----) en solution 0,1-M en fonction du *p*H

Les figures 6, 7 et 8 donnent les logarithmes des constantes de vitesse de scission des monoesters colaminephosphorique et colamine-benzènephosphonique, colaminesulfurique et colaminephosphoreux en fonction du *p*H.

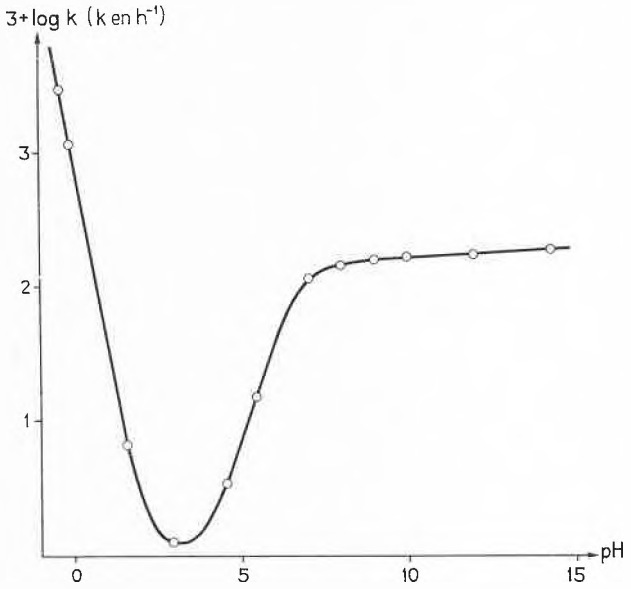


Fig. 7. Courbe des logarithmes (+ 3) des constantes de vitesse de scission (k en h^{-1}) à 100 °C de l'acide colaminesulfurique en solution 0,1-M en fonction du *p*H

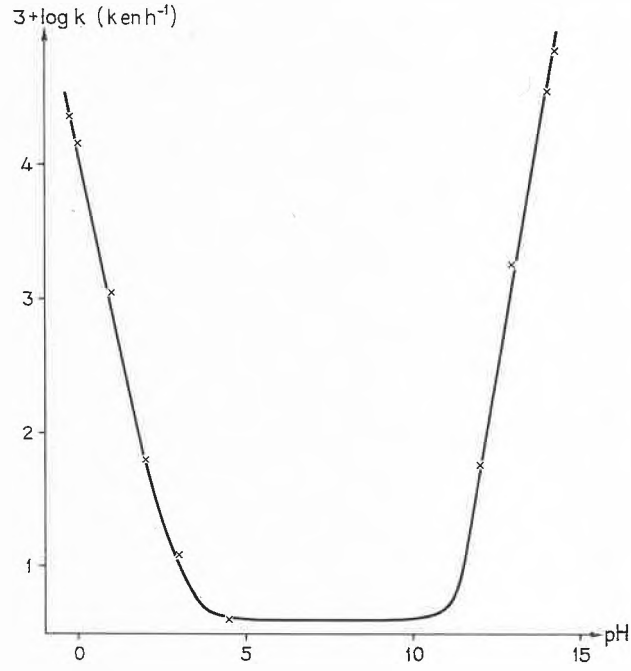
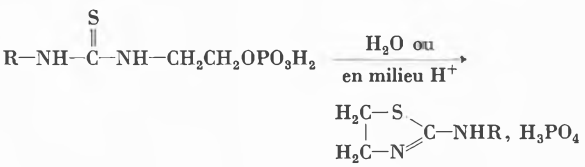


Fig. 8. Courbe des logarithmes (+ 3) des constantes de vitesse de scission (k en h^{-1}) à 100 °C de l'acide colaminephosphoreux en solution 0,1-M en fonction du *p*H

3. *Scission des dérivés N-substitués des aminoalcoyl-monoesters des acides du phosphore (P^{III} et P^V) et de l'acide sulfurique.* Dans le cas des monoesters des acides du P, la présence du groupe NH_2 n'a pratiquement pas

d'effet sur la vitesse de scission de la fonction monoester et les courbes des constantes de vitesse de scission en fonction du *p*H sont semblables à celles des alcoyl-monoesters correspondants (v. fig. 6 et 8).

Un cas intéressant est celui de l'acide colamine-phosphorique. Lorsqu'on acyle la fonction amino, on ne note pratiquement aucun changement dans la stabilité de la fonction monoester phosphorique; par contre, lorsqu'on la thiocarbamyle, l'ester obtenu devient très acidolabile et le minimum d'hydrolysabilité à *p*H 1 environ ainsi que le maximum d'hydrolysabilité à *p*H 4,5 environ ont disparu. La courbe des constantes de vitesse de scission de la fonction monoester phosphorique de ce dérivé N-thiocarbamique, en fonction du *p*H, ressemble à celle de l'acide *t*-butylphosphorique, c'est-à-dire une courbe sans points extrêmes.



Si on évapore sous vide une solution aqueuse du monoester thiocarbamylé libre, on obtient déjà le sel dihydrogénophosphorique d'un produit complètement déphosphorylé. La base de ce sel s'est révélée être la thiazoline résultant d'une alcoylation intramoléculaire du S thiocarbamique par la fonction ester phosphorique. En milieu acide, il y a donc attaque nucléophile d'un doublet libre du S sur l'atome de carbone porteur de la liaison ester phosphorique, avec formation d'un composé hétérocyclique pentagonal. C'est donc une scission C–O qui semble ici prédominante surtout en milieu acide. En milieu HCl 1-N, la vitesse de scission est environ 2000 fois plus grande que dans le cas de l'acide colamine-phosphorique.

Les dérivés N-thiocarbamiques des acides colamine-benzènephosphonique et colamine-phosphoreux conduisent également, dans les mêmes conditions, aux thiazolines correpondantes.

En milieu alcalin, la fonction monoester phosphorique ou phosphonique est stable et seule la fonction N-thiocarbamique est attaquée. Cette étude est en cours et fera l'objet d'un prochain mémoire.

L'acide colamine-sulfurique donne, comme nous l'avons déjà mentionné, l'éthylène-imine (aziridine) en milieu alcalin. Dans les mêmes conditions, l'acide colamine-phosphoreux ne donne pas l'éthylène-imine; il y a probablement scission de la liaison P–O (et non C–O comme dans le cas de l'ester sulfurique); ce comportement est comparable à celui des esters carboxyliques qui sont des agents d'acylation (et non d'alcoylation comme le sont les esters sulfuriques).

Quant aux dérivés N-thiocarbamiques de l'acide colamine-sulfurique, nous n'avons pas réussi à les isoler à l'état pur pour des raisons que nous verrons dans le chapitre suivant.

IV. Réaction entre isothiocyanates R′–N=C=S et aminoalcoyl-monoesters des acides phosphorique, benzènephosphonique, phosphoreux et sulfurique

En faisant réagir les monoesters de ces acides avec des aminoalcools à fonction amino primaire ou secondaire, avec un isothiocyanate R′–N=C=S, en milieu aquo-alcoolique ou aquo-dioxannique, en présence de la quantité de NaOH nécessaire pour salifier les fonctions acides (par mole de monoester phosphorique 2 éq., pour tous les autres monoesters 1 éq.), nous avons obtenu avec de bons rendements les thio-urées hydrosolubles correspondantes:

$$H_2N{-}R{-}OPO_3Na_2 + R'{-}N{=}C{=}S \rightarrow R'{-}NH{-}CS{-}NH{-}R{-}OPO_3Na_2$$

$$H_2N{-}R{-}OAc{-}ONa + R'{-}N{=}C{=}S \rightarrow R'{-}NH{-}CS{-}NH{-}R{-}OAc{-}ONa$$

[Ac = $-P(O)H-$, $-P(C_6H_5)(O)-$, $-SO_2-$]

Dans le cas des monoesters phosphoreux et de certains monoesters sulfuriques à fonction ester sensible aux *p*H alcalins, il faut ajouter NaOH lentement, de manière à maintenir le *p*H entre 8 et 10, afin d'éviter une scission de ces fonctions monoesters.

En ce qui concerne les monoesters des acides du P, nous avons travaillé avec les monoesters de la colamine et dela N-méthylcolamine, avec divers isothiocyanates. Dans tous les cas étudiés, nous avons obtenu avec de bons rendements les thio-urées hydrosolubles à fonction monoester d'acide du P sous forme de sel sodique[38]. Lorsque nous avons essayé d'isoler les thio-urées libres à partir des sels sodiques à l'aide d'un échangeur d'ions mis au contact d'une solution aqueuse, nous avons obtenu par évaporation sous vide des solutions dans les cas examinés (dérivés N-thiocarbamiques des monoesters de la colamine), non pas les esters libres, mais les sels des acides correspondants du P avec les thiazolines correspondantes, que nous avons libérées en ajoutant un alcali fort (NaOH). Les bases isolées sont identiques (F. du mélange) aux thiazolines obtenues par la méthode classique en transformant la colamine par l'isothiocyanate correspondant en thio-urée et en cyclisant cette dernière à chaud en milieu fortement acide[39]. On aurait ici également une attaque nucléophile d'un doublet libre du S sur le C porteur de la liaison monoester, avec formation d'un composé hétérocyclique pentagonal et libération de l'acide du P. Nous avons d'ailleurs mentionné plus haut (sous III 3), que la courbe des constantes de vitesse de scission de l'acide N-phénylthiocarbamyl-colamine-phosphorique était en milieu acide tout différente de celle de l'acide colaminephosphorique. Une

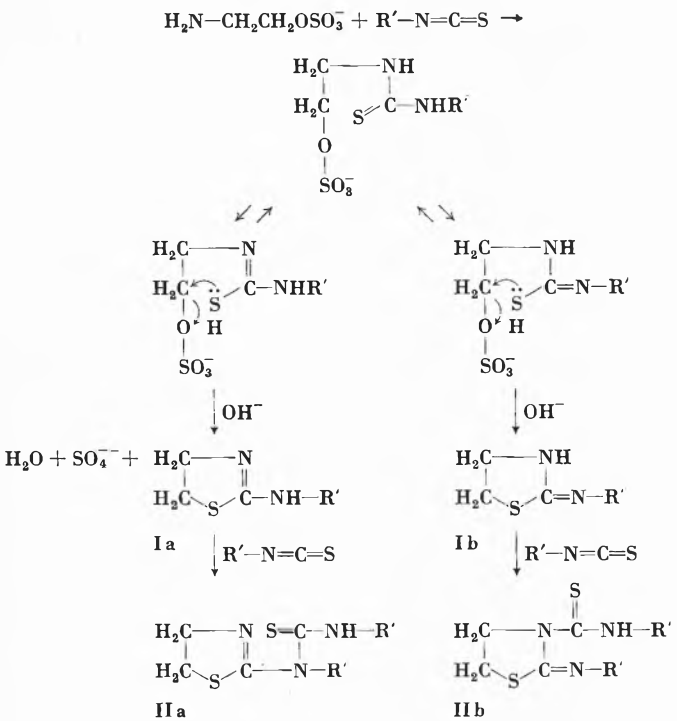
[38] E. Cherbuliez, Br. Baehler, H. Jindra, G. Weber, G. Wyss et J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta 48* (1965) 1069.

[39] E. Menne, *Chem. Ber. 33* (1900) 657; F. B. Dains, R. R. Brewster, J. L. Malm, A. W. Miller, R. V. Maneval et J. A. Sultzaberger, *J. Amer. Chem. Soc. 47* (1925) 1981.

étude détaillée de cette transformation des esters N-thiocarbamylés libres des acides du P sera publiée prochainement.

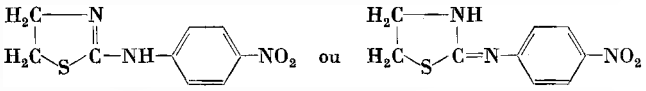
Quant aux monoesters aminoalcoyl-sulfuriques examinés (dérivant des aminoalcools suivants: colamine, isopropanolamine, amino-3-propanol-1, amino-4-butanol-1, amino-5-pentanol-1, amino-6-hexanol-1, etc.), ils donnent tous des thio-urées à fonction monoester sulfurique, hydrosolubles sous forme de sel de Na, avec des rendements qui sont bons sauf dans le cas de l'acide colamine-sulfurique.

Avec l'acide colamine-sulfurique la réaction est plus compliquée, car le dérivé N-thiocarbamique formé d'abord subit une alcoylation intramoléculaire (attaque nucléophile du C porteur de la liaison ester phosphorique par un doublet libre de SH) avec formation d'une thiazoline Ia (ou éventuellement d'une thiazolidine Ib) et d'ion sulfate. Cette thiazolidine peut à son tour être thiocarbamylée par R′–N=C=S sur l'azote exo-cyclique en donnant IIa (ou éventuellement sur l'azote cyclique dans le cas d'une thiazolidine en donnant IIb), et on obtient finalement un mélange de tous ces produits si on travaille avec 1 mole de R′–N=C=S et 1 mole de NaOH par mole de $H_2NCH_2CH_2OSO_3H$. Mais lorsqu'on effectue cette réaction avec 2 moles d'isothiocyanate et 2 moles de NaOH par mole d'acide colamine-sulfurique, on aboutit aux dérivés IIa (éventuellement IIb) correspondants. Ces dérivés précipitent généralement dans le milieu réactionnel. Le processus de leur formation peut être formulé de la façon suivante (v. schéma):

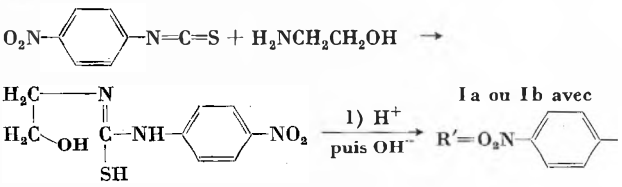


R′= C_6H_5, p-F-C_6H_4, p-Br-C_6H_4, m-O_2N-C_6H_4, m-F_3C-C_6H_4, $C_6H_5CH_2$, p-F-$C_6H_4CH_2$, p-Br-$C_6H_4CH_2$, m-F_3C-$C_6H_4CH_2$, $C_6H_5CH_2CH_2$, p-F-$C_6H_4CH_2CH_2$, C_2H_5 et C_4H_9

Cette réaction se fait très bien avec tous les isothiocyanates examinés (R′ = reste aromatique, araliphatique ou aliphatique) et conduit aux dérivés du type IIa (ou éventuellement IIb), sauf dans le cas de l'isothiocyanate de *p*-nitrophényle où la réaction s'arrêtait, dans nos conditions de travail, aux dérivés du type Ia ou Ib (avec R′ = p-O_2N-C_6H_4), quel que fût l'excès d'isothiocyanate mis en œuvre:

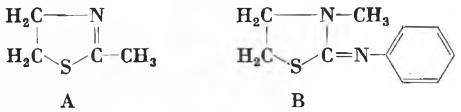


Le précipité formé par cette réaction est partiellement soluble dans HCl 2-N. Les parties respectivement soluble et insoluble dans HCl 2-N, purifiées, ont les deux la même formule brute $C_9H_9O_2N_3S$, mais des F. différents (196–197 °C et 227–229 °C respectivement). Le dérivé soluble dans HCl est identique (F. du mélange) à celui obtenu par réaction entre isothiocyanate de *p*-nitrophényle et colamine, et cyclisation en milieu acide de la thio-urée formée d'abord:



Le dérivé soluble dans HCl (F. 196–197 °C) réagit directement, ou en milieu acétonique, avec les isothiocyanates pour donner des dérivés du type IIa (ou IIb), alors que le dérivé insoluble dans HCl dilué ne réagit pas avec les isothiocyanates dans les mêmes conditions.

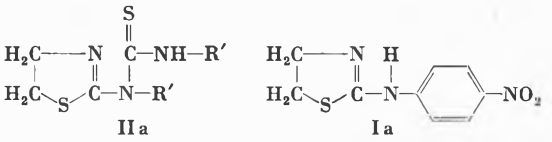
Pour déterminer la structure de ces composés IIa ou IIb, Ia ou Ib, nous avons utilisé des méthodes spectroscopiques. En nous basant sur des composés modèles, où la double liaison –C=N est certainement cyclique (thiazolines) comme dans le cas de la méthyl-2-thiazoline (A) et des composés où la double liaison –C=N est certainement *exo*-cyclique (thiazolidines) comme dans le cas de la méthyl-3-phénylimino-2-thiazolidine (B), nous avons pu déterminer la structure de tous nos composés.



En effet, les spectres de RMN (avec le tétraméthylsilane comme référence interne) montrent que les 2 H sur le C-4 des composés thiazoliniques (C=N cyclique), ont des signaux (triplets généralement) avec des δ nettement plus élevés que ceux des 2 H sur le C-4 des composés thiazolidiniques (C=N *exo*-cyclique). Le déplacement chimique des 2 H du C-5 ne semble pas être affecté par la présence ou l'absence d'une double liaison cyclique ou

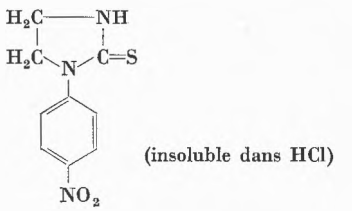
par le substituant en 2 (tout au moins par les substituants qui se trouvent en 2 sur nos composés). D'ailleurs, WEINBERGER et GREENHALGH[40] ont montré que dans le cas de la méthyl-2-thiazoline H_3 (de CH_3) couple avec H_2 en C-4 et non avec H_2 en C-5, car lorsqu'on remplace les 2 H en C-5 par des restes alcoyle le couplage se fait toujours, alors qu'il ne se fait plus lorsqu'on substitue les 2 H en C-4 par des restes alcoyles.

Cette étude des spectres de RMN, que nous développerons dans un prochain mémoire, nous a permis de conclure que tous les produits de thiocarbamylation II des dérivés cyclisés intermédiaires I que nous avons obtenus sont des thiazolines du type IIa (avec la double liaison C=N cyclique):



IIa

Ia
(soluble dans HCl)

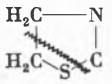


(insoluble dans HCl)

Par ailleurs, le dérivé nitré soluble dans HCl est le dérivé thiazolinique pur; alors que le composé insoluble dans HCl pourrait être (d'après les spectres de RMN et de masse) la (*p*-nitrophényl)-1-imidazolidinethione-2.

Par spectroscopie IR, selon OTTING et DRAWERT[41], on peut distinguer les dérivés thiazolidiniques des dérivés thiazoliniques (ou thiazoliques) par le fait que seules les thiazolidines présentent un pic NH net dans la région de 3300 cm^{-1} environ. Mais ce critère ne peut naturellement pas s'appliquer aux composés IIa ou IIb (H de NH cyclique ou *exo*-cyclique a été remplacé) et ici seule la spectroscopie de RMN permet de trancher la question.

L'étude des spectres de masse de quelques produits a permis de constater que parmi les scissions du cycle, celle indiquée

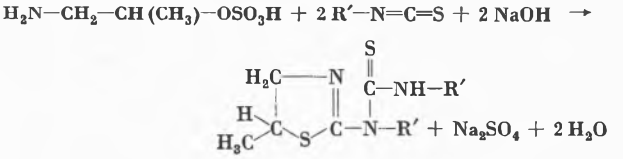


était plus importante pour les thiazolines que pour les thiazolidines. Cette étude n'est pas encore suffisamment avancée pour permettre de déterminer si au moyen de la spectroscopie de masse, on peut distinguer un cycle thiazolinique d'un cycle thiazolidinique. La spectroscopie de RMN nous semble être la méthode la plus sûre pour le moment.

[40] A. WEINBERGER et R. GREENHALGH, *Canad. J. Chem. 41* (1963) 1038.

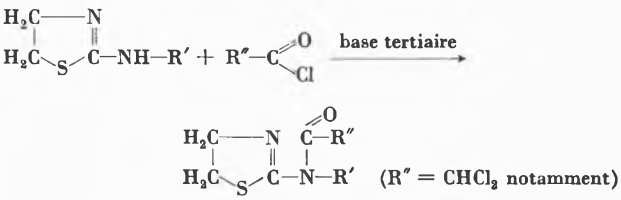
[41] W. OTTING et F. DRAWERT, *Chem. Ber. 88* (1955) 1469.

Les dérivés résultant de la réaction de la *p*-nitrophénylamino-2-thiazoline avec les isothiocyanates sont également de nature thiazolinique (type IIa), ainsi que les dérivés obtenus par cyclisation acide des thio-urées préparées à partir de colamine et qui sont donc des aryl- (aralcoyl ou alcoyl) amino-2-thiazolines (Ia).



La réaction entre acide amino-1-propyl-2-sulfurique (1 mole) et isothiocyanate (2 moles) en présence de NaOH (2 moles), conduit également à des dérivés thiazoliniques du type IIa, dont la structure a été déterminée par spectroscopie de RMN. Ici, cette cyclisation est plus lente que celle du dérivé de l'acide colamine-sulfurique; ce qui explique le fait que l'on peut obtenir les thio-urées hydrosolubles R'–NH–CS–NH–CH_2–CH (CH_3)–OSO_3Na, avec de bons rendements, lorsqu'on traite 1 mole d'acide amino-1-propyl-2-sulfurique par 1 mole d'isothiocyanate en présence de 1 mole de NaOH, alors que ceci est impossible dans le cas de l'acide colamine-sulfurique.

A partir des aryl (aralcoyl ou alcoyl) amino-2-thiazolines (Ia) obtenues par la voie classique, nous avons préparé des dérivés du type IIa par réaction avec les isothiocyanates correspondants; ceux-ci sont identiques (F. du mélange) à ceux obtenus à partir d'acide colamine-sulfurique par la méthode décrite. A partir de ces thiazolines Ia, nous avons aussi préparé les dérivés N-acylés par réaction avec des chlorures d'acide R″COCl en présence de base tertiaire. Les dérivés acylés obtenus ont également une structure thiazolinique (sprectres de RMN).



La plupart des résultats résumés dans ce dernier chapitre sont inédits et feront l'objet d'un prochain mémoire.

Je tiens à remercier ici Monsieur le Professeur E. CHERBULIEZ, ainsi que les nombreux collaborateurs qui ont participé à ces travaux. Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur le Dr R. F. ZÜRCHER (CIBA Société Anonyme à Bâle) et à Monsieur le Dr B. WILLHALM (Firmenich & Cie, Genève) qui ont bien voulu prendre les spectres de RMN et les discuter avec nous. Je suis également redevable à Monsieur le Dr A. BUCHS (Centre de spectroscopie de masse de l'Université de Genève) des spectres de masse auxquels j'ai fait allusion dans ce mémoire.

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

Hydrolyse de la phosphorylcholine en milieu acide

Dédié au Professeur Emile Cherbuliez à l'occasion de son 75^e anniversaire

Summary

Like the hydrolysis of phosphorylethanolamine and serine-phosphate, the hydrolysis of phosphorylcholine does not seem to be acid-catalyzed and proceeds mainly through the neutral species. These facts can be explained by the presence of the positive charge of choline. The hydrolyses in sulfuric acid media show formation of sulfurylcholine above 6-M H_2SO_4, the latter reaction being more important with increasing acidity.

L'étude de l'hydrolyse non enzymatique de la phosphorylcholine $^+N(CH_3)_3CH_2CH_2OPO_3H_2$ montre que cet ester se conduit comme la plupart des monoesters orthophosphoriques d'alcools[2]. La vitesse d'hydrolyse à 100 °C est du premier ordre par rapport à l'ester, notable en milieu HCl 2-N ($k = 0{,}59 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}), elle passe par un minimum vers *p*H 0,5 ($k = 0{,}45 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}), atteint un maximum vers *p*H 4,0 ($k = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}) puis diminue pour s'annuler en milieu alcalin à partir de *p*H 8,0 environ. Le *p*H optimum de la réaction correspond au *p*H de neutralisation de la première acidité phosphorique (*p*H = 3,6), c'est-à-dire pour un milieu dans lequel la forme PC_1 : $^+N(CH_3)_3CH_2CH_2OPO_3H^-$ est seule présente.

La détermination des constantes de dissociation apparentes d'après les courbes de titrage ($pk'_1 = 1{,}47$, $pk'_2 = 5{,}85$) permet de calculer à chaque *p*H les concentrations relatives des différentes formes ioniques. Nous voyons ainsi qu'entre *p*H 2,0 et 8,0 la constante de vitesse expérimentale est proportionnelle à la concentration de la forme monoionisée. Les constantes expérimentales observées dans cet intervalle répondent à l'équation:

$$k = 1{,}76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{PC_1}{PC} \ (s^{-1}) \qquad (1)$$

dans laquelle PC_1/PC représente la fraction de PC existant sous forme de monoanion.

En dessous de *p*H 2,0 les variations de la constante de vitesse expérimentale ne suivent pas la relation (1): au lieu d'une diminution régulière de la vitesse on observe un minimum non nul vers *p*H 0,5. C'est donc qu'à ces *p*H la forme cinétique n'est plus uniquement le monoanion, dont la concentration diminue rapidement, mais l'une des autres formes pouvant exister en solution: la forme neutre et l'acide conjugué.

Il nous a paru intéressant d'étudier de plus près le comportement de la PC dans quelques acides minéraux en solution concentrée.

Partie expérimentale

Nous avons disposé du sel de magnésium de la PC, $(PC)_2Mg$, 14 H_2O (P.M. = 640)

Calc.	P %	9,65	N %	4,37	Mg %	3,80
Anal.		9,60		4,37		3,93

Afin d'opérer à partir d'un substrat homogène, la plupart de nos hydrolyses ont été réalisées sur des solutions d'acide cholinephosphorique obtenues par échange d'ions en faisant passer une solution de $(PC)_2Mg$ sur une colonne de résine Dowex-50 sous forme H^+. Seules quelques hydrolyses en milieu acide concentré ont été effectuées sur le sel de magnésium et n'ont montré aucune influence de l'ion Mg^{++} sur la vitesse de réaction, à l'inverse de ce qui se produit entre *p*H 4 et 8[2].

Les expériences ont été réalisées sur des solutions 0,1-M d'ester en ampoules scellées plongées dans un bain thermostaté à 100 ± 0,1 °C puis rapidement refroidies sous un courant d'eau.

Dosage de la choline. Les cinétiques ont été suivies par dosage de la choline libérée au cours de la réaction suivant la technique de COTTE et KAHANE[6]: la choline est oxydée quantitativement par attaque manganique alcaline en triméthylamine (TMA) que l'on dose par acidimétrie (H_2SO_4 N/50) après entraînement à la vapeur. Cette technique permet de suivre la cinétique d'hydrolyse puisque la PC n'est pas attaquée dans ces conditions.

Dosage de H_3PO_4. Certaines hydrolyses en milieu $HClO_4$ ont été suivies par le dosage de phosphore selon la méthode d'ALLEN[1].

Détermination des constantes de vitesse. Les constantes de vitesse ont été déterminées graphiquement en représentant les variations des fonctions log $(a - x) = f(t)$ dans lesquelles a représentait le nombre de ml de H_2SO_4 N/50 utilisés pour une hydrolyse totale (N Kjeldahl) et x le nombre de ml de H_2SO_4 N/50 utilisés pour neutraliser la TMA formée par oxydation d'une solution de même volume hydrolysée pendant le temps t. Dans tous les cas les courbes obtenues étaient des droites, ce qui indique que la réaction est du premier ordre par rapport à l'ester.

Résultats expérimentaux

Hydrolyse comparée dans HCl, $HClO_4$ et H_2SO_4. Les cinétiques ont été étudiées respectivement jusqu'à 9-M (HCl), 8-M ($HClO_4$) et 7-M (H_2SO_4). Dans le cas des acides chlorhydrique et perchlorique les expériences n'ont pas pu être conduites au-delà de 9-M et 8-M respectivement par suite des concentrations limitées des produits commerciaux. L'étude du comportement dans H_2SO_4 a pu être réalisée pour des concentrations d'acide plus fortes et font l'objet d'un paragraphe spécial.

Les résultats de ces déterminations sont récapitulés dans la figure 1. On remarque que la vitesse commence par augmenter avec l'acidité, puis à partir d'une certaine

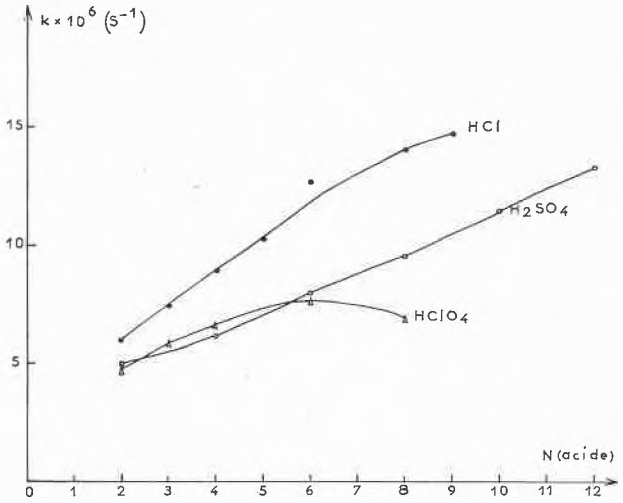


Fig. 1. Hydrolyses comparées de la phosphorylcholine dans HCl, $HClO_4$ et H_2SO_4

concentration, variable selon l'acide (9-M pour HCl, 6-M pour $HClO_4$ et 7-M pour H_2SO_4) les courbes s'infléchissent vers le bas semblant indiquer une décroissance de la vitesse de réaction. Pour les faibles concentrations ($C_{H^+} < 6$-N) les vitesses dans H_2SO_4 et $HClO_4$ sont sensiblement égales, puis diffèrent quand l'acidité augmente ($k_{H_2SO_4} > k_{HClO_4}$). Par contre en présence de HCl la vitesse est toujours supérieure à celles que l'on observe en présence des deux autres acides. C'est là un effet connu de HCl sur l'hydrolyse acide des esters, dû au pouvoir nucléophile des ions Cl^-.

Si l'on compare le comportement de la PC dans $HClO_4$ à celui du méthylphosphate (MP) tel que le décrivent BUNTON et coll.[4], on constate une nette différence entre ces deux esters. Alors que pour la PC on observe un ralentissement de la vitesse avec les acidités croissantes, pour le MP elle croît régulièrement avec l'acidité, ce qui est le comportement normal d'une réaction acido-catalysée. La constante de vitesse est plus faible dans le cas de la PC ($7{,}66 \cdot 10^{-6}\ s^{-1}$)* que dans celui du MP ($24{,}2 \cdot 10^{-6}\ s^{-1}$)[4]*, alors qu'à *p*H 4,0 c'est l'inverse qu'on observe ($17{,}6 \cdot 10^{-6}\ s^{-1}$ contre $8{,}23 \cdot 10^{-6}\ s^{-1}$). Par contre, le comportement de la PC est analogue à celui du *p*-nitrophénylphosphate (PNPP) pour lequel VERNON[13] et DESJOBERT[8] ont montré une diminution de la vitesse d'hydrolyse avec les acidités croissantes. A l'exception que constitue le cas du PNPP s'ajoute par conséquent l'exception nouvelle de la PC.

Ce qui différencie la PC du MP du point de vue structural c'est la présence de la charge positive de la choline dans la molécule de PC. Il est raisonnable de penser que le phénomène observé est dû à l'effet inductif de cette charge positive sur le groupement phosphorique. Une rapide étude sur la phosphoryléthanolamine (PEA): $^+NH_3CH_2CH_2OPO_3H_2$ nous a montré que le comportement de cet ester est identique à celui de la PC, et que la

* Valeurs observées dans $HClO_4$ 6-N à 100°C.

Tableau 1. Vitesses comparées d'hydrolyse de la PC et de la PEA ($k \times 10^6\ s^{-1}$)

M $HClO_4$	2	4	6	8
PC	4,85	6,67	7,66	6,90
PEA	4,63	7,12	8,62	8,79

vitesse d'hydrolyse de la PEA est supérieure à celle de la PC (tableau 1).

Ces résultats vont dans le sens de l'hypothèse de SAMUEL et SILVER[12] émise pour le sérine-phosphate (SP), selon laquelle la catalyse acide est associée à la protonation de l'oxygène de la fonction ester. La présence de la charge positive voisine réduirait la basicité de cet atome d'oxygène par un effet inductif et empêcherait la formation de l'acide conjugué.

Dans la série PC, PEA, SP cet effet inductif est de plus en plus important de la PC au SP ainsi que le montrent les formules de ces trois substances:

$$^+N(CH_3)_3—CH_2—CH_2—O—PO_3H_2$$

$$^+NH_3—CH_2—CH_2—O—PO_3H_2$$

$$^+NH_3—CH(COOH)—CH_2—O—PO_3H_2$$

Les constantes de vitesse dans $HClO_4$ 6-N sont telles que $k_{PC} < k_{PEA} < k_{SP}$*. Ces vitesses se classent dans le même ordre que celles que l'on observe à *p*H 4,0, c'est-à-dire dans l'ordre des vitesses d'hydrolyse du monoanion de chacun de ces esters[2, 7, 12].

Ce comportement semble donc indiquer, dans l'hypothèse du mécanisme invoqué, que ces trois esters ne sont pas sujets à une catalyse acide, ce qui fournit une explication au ralentissement de vitesse aux fortes acidités. On peut expliquer les phénomènes observés avec le PNPP par l'effet du groupement *p*-nitro qui provoque de la même manière une diminution de la basicité de l'atome d'oxygène estérifié.

Hydrolyse en milieu perchlorique à force ionique constante. Les expériences précédentes ont été reprises pour l'acide perchlorique et réalisées à force ionique constante. La force ionique des solutions était ajustée par addition de la quantité complémentaire de $NaClO_4$. Les hydrolyses ont été réalisées pour des concentrations ($HClO_4$) + ($NaClO_4$) de 4,0, 6,0 et 8,0.

La figure 2 montre que les variations de la constante de vitesse en fonction de la concentration en acide sont linéaires pour chacune des forces ioniques étudiées. Si l'on admet que la concentration des protons est égale à la concentration molaire de $HClO_4$, les variations de la constante de vitesse peuvent s'écrire $k = k_N + k_H(C_{H^+})$, relation dans laquelle k_N représente la constante de vitesse de la forme neutre et k_H celle de l'acide conjugué.

* $k_{SP} = 0{,}065\ h^{-1}$.[12]

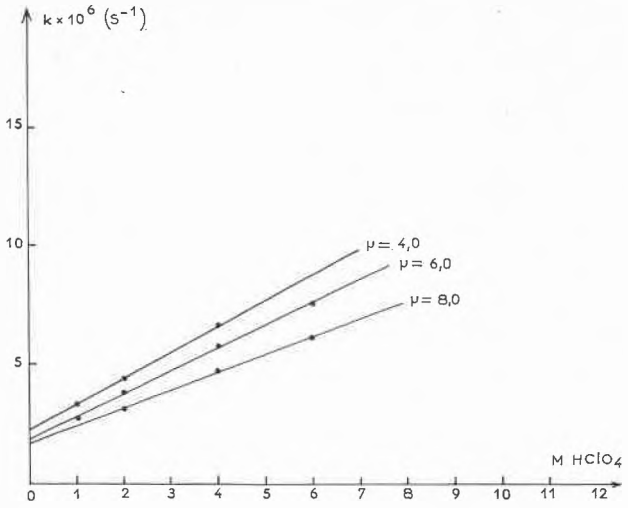


Fig. 2. Hydrolyse de la phosphorylcholine dans $HClO_4$ à force ionique constante

Ces constantes sont déterminées graphiquement par la pente et l'ordonnée à l'origine des courbes $k = f(C_{H^+})$. La figure 2 montre que k_N et k_H diminuent quand l'acidité augmente contrairement à ce qu'on observe pour le mono-[4] et le diméthyl-phosphate[5]. Cet effet de la force ionique, qui indique habituellement une réaction bimoléculaire entre ions de signes opposés, est difficile à expliquer sauf si l'on envisage l'intervention des ions ClO_4^- dans la réaction.

Action de l'acide sulfurique. L'étude de la réaction en milieu sulfurique permet d'explorer un domaine d'acidité plus étendu, jusqu'à H_2SO_4 = 18-M. La figure 3 montre que la vitesse de réaction passe effectivement par un maximum puis diminue régulièrement jusqu'à H_2SO_4 = 18-M sans toutefois s'annuler (fig. 3 A). Ce fait est curieux: aux fortes concentrations en acide il n'existe pratiquement pas d'eau à l'état libre[3] et l'on ne devrait pas observer d'hydrolyse. En fait, nos dosages

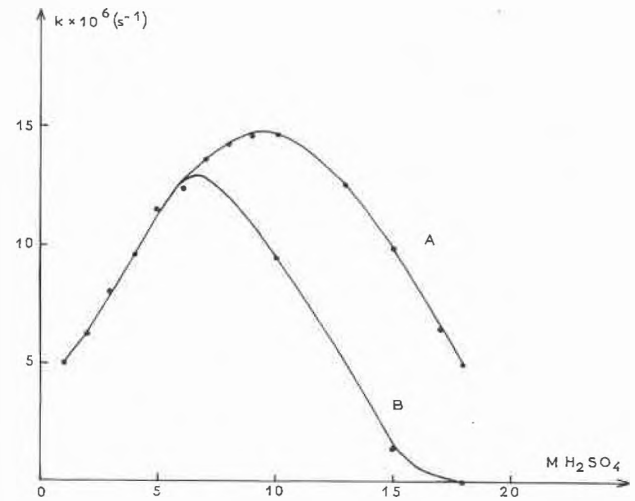


Fig. 3. Hydrolyse de la phosphorylcholine dans H_2SO_4, A = déphosphorylation, B = hydrolyse

ne font qu'indiquer la déphosphorylation de la PC, dont une partie est passée sous forme oxydable. Il est connu, par ailleurs, que la choline est facilement estérifiée à chaud par H_2SO_4 en sulfurylcholine (SC). Or la SC est oxydée comme la choline par attaque manganique alcaline en TMA, sa formation éventuelle passerait de ce fait inaperçue.

La choline et la SC se distinguent du point de vue analytique par le fait que la choline donne un ennéaiodure insoluble en milieu neutre[9] tandis que la SC reste en solution. La neutralisation par la soude des solutions sulfuriques hydrolysées gène la précipitation de la choline par suite des fortes concentrations de sulfate de sodium formé. Par contre, en ajoutant du carbonate de calcium nous avons pu réaliser à la fois la neutralisation des solutions et l'élimination des ions SO_4^{--} à l'état de sulfate de calcium. La choline libre peut être alors précipitée à l'état de periodure et dosée par une solution d'hyposulfite N/50.

Cette technique, bien que présentant une faible précision, nous a permis d'établir qu'il se forme effectivement de la SC en même temps que la choline (tableau 2). Ce résultat serait passé inaperçu si nous avions procédé comme on le fait d'ordinaire par le dosage de H_3PO_4.

Tableau 2. Variations du taux de choline libre avec l'acidité (24 h à 100 °C)

M H_2SO_4	6,5	10	15	18
$\frac{\text{choline libre}}{\text{choline oxydable}}$	0,97	0,80	0,22	0

On voit que la concentration de la choline diminue avec l'acidité à l'avantage de celle de la SC. Dans H_2SO_4 18-M nous avons observé un taux de conversion de PC en SC d'environ 36 p. 100 après 24 h à 100 °C. Bien que le phénomène de transfert d'alcoyle d'un ester au solvant acide soit connu pour les esters carboxyliques[10], nous n'avons pas rencontré d'exemples où il ait été mis en évidence pour les monoesters orthophosphoriques. Ceci s'explique par le fait que les cinétiques d'hydolyse sont habituellement suivies par dosage de H_3PO_4 libéré et non par celui de l'alcool.

Il apparaît donc que dans le domaine de concentrations en H_2SO_4 étudié, compris entre M et 18-M, la déphosphorylation de la PC se manifeste suivant trois processus:

H_2SO_4 1-M à 6-M scission hydrolytique,
H_2SO_4 6-M à 18-M scission hydrolytique et transacidification,
H_2SO_4 18-M transacidification seule.

Il en découle que les constantes de vitesse calculées d'après le taux de TMA libérée par oxydation manganique, pour H_2SO_4 > 6-M, représentent la somme des constantes d'hydrolyse et de transacidification, c'est-à-dire la vitesse globale de déphosphorylation. D'après les

taux de choline libre, il est possible de calculer approximativement les constantes de vitesse d'hydrolyse au-dessus de H_2SO_4 = 6-M (fig. 3B), on obtient bien alors une vitesse d'hydrolyse nulle pour H_2SO_4 = 18-M.

Il est évident que les valeurs des constantes de vitesse obtenues ne représentent pas les constantes d'hydrolyse vraies puisqu'il n'est pas tenu compte de l'activité de l'eau. Dans l'acide sulfurique celle-ci décroît rapidement quand la concentration de l'acide augmente[3]. La linéarité des courbes $\log(a - x) = f(t)$ ne fait qu'indiquer que la réaction est du premier ordre en ester, sans préciser sa molarité par rapport à l'eau. LANE[10] a montré récemment que l'hydrolyse de l'acétate d'éthyle en milieu sulfurique, qui présente comme la PC un maximum aux environs de H_2SO_4 = 20-M, est d'ordre 2 par rapport à l'eau. A notre connaissance aucune étude de ce genre n'a été réalisée dans le cas de monoesters orthophosphoriques.

En résumé, comme l'hydrolyse de la phosphoryl-éthanolamine et du sérine-phosphate, l'hydrolyse de la phosphorylcholine ne semble pas être catalysée par les acides et paraît procéder principalement par l'intermédiaire de la forme neutre. Ces faits peuvent s'expliquer par la présence de la charge positive voisine de la choline. L'hydrolyse en milieu sulfurique s'accompagne par ailleurs d'une formation de sulfurylcholine à partir de H_2SO_4 = 6-M, cette réaction devient de plus en plus importante quand l'acidité augmente.

Ce travail a fait l'objet du Doctorat de Spécialité de Mademoiselle ANDRÉE PORTAL (Montpellier 1965).

Bibliographie

1 R. ALLEN, *Biochem. J. 34* (1940) 858.
2 J. ATTIAS, Thèse doct. Sc. phys., Montpellier 1963.
3 E. BROCK ROBERTSON et H. B. DUNFORD, *J. Amer. Chem. Soc. 86* (1964) 5080.
4 C. A. BUNTON, D. R. LLEWELLYN, K. G. OLDHAM et C. A. VERNON, *J. Chem. Soc. 1958*, 3574.
5 C. A. BUNTON, M. M. MHALA, K. G. OLDHAM et C. A. VERNON, *J. Chem. Soc. 1960*, 3293.
6 J. COTTE et E. KAHANE, *Bull. Soc. Chim. 1950*, 639.
7 A. DESJOBERT, Thèse doct. Sc. phys., Paris 1950.
8 A. DESJOBERT, *Bull. Soc. Chim. 1963*, 683.
9 G. DUCET et E. KAHANE, *Bull. Soc. Chim. Biol. 28* (1946) 794.
10 C. A. LANE, *J. Amer. Chem. Soc. 86* (1964) 2521.
11 B. LOEW, *Chem. & Ind. 1964*, 193.
12 D. SAMUEL et B. L. SILVER, *J. Chem. Soc. 1963*, 289.
13 C. A. VERNON, *Special Publication n° 8*, The Chemical Society, London 1957, p. 17.

JOSEPH ATTIAS

Laboratoire de Chimie Biologique
de la Faculté des Sciences de Montpellier

Recherches sur la formation et la transformation des esters LXIII[1]

Note sur la préparation et la scission des monoesters ω-diméthylamino(triméthylammonium)-propyl(butyl)-sulfuriques*

Dédié au Professeur Emile Cherbuliez à l'occasion de son 75^e anniversaire

Summary

The rate of scission of aminoalkyl sulfuric monoesters is considerably increased in alkaline medium when the primary amino group is alkylated. In the case of primary, secondary and tertiary amino groups, this rate depends relatively little on the concentration of the hydroxyle ion. On the contrary, in the case of a quaternary ammonium group, the rate of scission is much more dependant on the concentration of OH^-, because the N atom has no more an unshared pair necessary for nucleophilic attack on the C bearing the sulfuric monoester group; this involves a different mechanism of scission.

Dans de précédents mémoires nous avons décrit la préparation d'un grand nombre de monoesters sulfuriques d'aminoalcools, par simple chauffage sous vide des hydrogénosulfates correspondants[2,3]. Nous avons également montré que, contrairement à l'acide éthyl-sulfurique stable en milieu alcalin (temps de demi-scission $t_{1/2}$ à 100 °C, en milieu NaOH 1-N, environ 100 h), de nombreux monoesters sulfuriques d'amino-alcools étaient très labiles dans ce milieu[3]. Les deux facteurs principaux responsables de cette labilité en milieu alcalin sont les suivants:

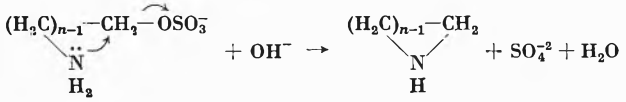
a) Le nombre n d'atomes de C qui séparent le groupe amino de la fonction monoester sulfurique

$$H_2N\text{–}(CH_2)_n\text{–}OSO_3H.$$

En effet, lorsque par une alcoylation intramoléculaire (attaque nucléophile du doublet libre de l'azote sur le C porteur de la liaison ester sulfurique) on obtient des composés cycliques pentagonaux, hexagonaux ou trigonaux (soit la pyrrolidine, la pipéridine et l'éthylèneimine), c'est-à-dire pour n = 4, 5 et 2 respectivement, la scission est très rapide; par contre, pour n = 3 et n = 6, la scission est aussi lente que dans le cas de l'acide éthyl-sulfurique.

* Reçu le 18 novembre 1965.

1 LXII^e Communication: *Helv. Chim. Acta 49* (1966) *Fasc. Extr. E. Cherbuliez*, sous presse.
2 E. CHERBULIEZ, C. CHAPALAY, SL. ČOLAK-ANTIĆ, J. MARSZALEK, L. VALLET et J. RABINOWITZ, *Helv. Chim. Acta 47* (1964) 2106.
3 E. CHERBULIEZ, SL. ČOLAK-ANTIĆ, G. WYSS et J. RABINOWITZ, *Helv. Chim. Acta 48* (1965) 830; E. CHERBULIEZ, SL. ČOLAK-ANTIĆ et J. RABINOWITZ, *Arch. Sci.* (Genève) *18* (1965) 282.



La courbe des constantes apparentes de vitesse de scission de la fonction monoester sulfurique en fonction du nombre n d'atomes de C séparant le groupe amino de la fonction monoester sulfurique, a la même allure que celle classique (décalée d'une unité en abcisse) qui donne les constantes apparentes de vitesse de cyclisation de dérivés bifonctionnels (par exemple: NH_2 et Hal, OH et COOH, etc.) en fonction du nombre d'atomes composant le cycle formé.

b) Le degré d'alcoylation de la fonction amino. Lorsqu'on passe de l'acide amino-2-éthyl-1-sulfurique aux dérivés de plus en plus méthylés sur l'azote, on constate que la vitesse de scission augmente avec le nombre de groupe CH_3 introduits. A ceci s'ajoute la particularité suivante: la vitesse de libération de l'ion sulfate est relativement peu dépendante de la concentration des ions OH^- pour les dérivés à fonction amino primaire, secondaire ou tertiaire, tandis que pour le dérivé à fonction ammonium quaternaire (acide cholinesulfurique), la vitesse d'hydrolyse augmente fortement avec $[OH^-]$. Cette différence s'explique aisément: l'azote d'une fonction ammonium quaternaire ne porte pas de doublet libre pouvant effectuer une attaque nucléophile du C porteur de la liaison monoester sulfurique; le mécanisme de cette scission doit donc être différent de celui de la scission des monoesters à fonction amino primaire, secondaire ou tertiaire.

Comme cette étude n'avait porté que sur les dérivés de l'acide amino-2-éthyl-1-sulfurique (ac. colaminesulfurique), nous nous sommes proposé de l'étendre aux dérivés N-alcoylés d'autres monoesters sulfuriques (avec $n = 3$ et 4). A cet effet, nous avons préparé les monoesters diméthylamino-3- et triméthylammonium-3-propyl-1-sulfuriques (dérivant de l'acide amino-3-propyl-1-sulfurique, très stable en milieu alcalin) et le monoester diméthylamino-4-butyl-1-sulfurique (dérivant de l'acide amino-4-butyl-1-sulfurique, très labile en milieu alcalin).

1. Préparation des monoesters aminoalcoyl-sulfuriques

1.1. Acide diméthylamino-3-propyl-1-sulfurique $(CH_3)_2N(CH_2)_3OSO_3H$.

On neutralise lentement et soigneusement, tout en refroidissant, 20,6 g (0,2 mole) de diméthylamino-3-propanol-1 par 20,4 g (0,2 mole) d'acide sulfurique à 96%. On porte ensuite graduellement la température à 185 °C, fait simultanément le vide (trompe à eau) et maintient 1,5 h à cette température et sous ce vide. Après refroidissement, on dissout la masse dans du méthanol bouillant et chauffe le tout quelques minutes avec du noir animal. On filtre à chaud et laisse cristalliser l'acide diméthylamino-3-propyl-1-sulfurique à froid. Par recristallisation dans le méthanol, on obtient 16,2 g (44%) de produit pur, F. 169–171 °C.

$C_5H_{13}O_4NS$ (183) Calc. N 7,6 S 17,5% Tr. N 7,5 S 17,8%

1.2. Acide triméthylammonium-3-propyl-1-sulfurique. $(CH_3)_3N^{\oplus}-CH_2CH_2CH_2-OSO_3^{\ominus}$. Nous avons préparé d'abord l'iodure de triméthylammonium-3-propanol-1, que nous avons transformé en hydrogénosulfate de triméthylammonium-3-propanol-1, qui chauffé sous vide donne le monoester sulfurique voulu.

Dans un ballon contenant 25,7 g (0,25 mole) de diméthylamino-3-propanol-1 en solution dans 200 ml de méthanol, on ajoute petit à petit et en refroidissant, 40 g (0,28 mole) d'iodure de méthyle. L'addition terminée, on chauffe 10 à 15 min à reflux (il se forme un précipité abondant). On ajoute ensuite 200 à 300 ml d'éther anhydre afin de précipiter l'iodure de la base quaternaire encore dissout, filtre, lave le précipité avec de l'éther anhydre et le sèche sous vide sur P_2O_5. On obtient 51 g (85%) d'iodure de triméthylammonium-3-propanol-1, F. 200–203 °C (litt.[4] 195 °).

On dissout 50 g (0,205 mole) d'iodure de triméthylammonium-3-propanol-1 dans 200 ml d'eau environ, ajoute un excès d'oxyde d'argent fraîchement préparé et agite le tout 1 à 2 h. On filtre (excès d'oxyde d'argent + iodure d'argent), si le filtrat contient encore de l'ion iodure on répète l'opération avec l'oxyde d'argent frais et filtre à nouveau. On titre une prise du filtrat au méthylorange et neutralise l'hydroxyde de triméthylammonium-3-propanol-1 en solution par une quantité équimoléculaire d'acide sulfurique. La solution d'hydrogénosulfate de triméthylammonium-3-propanol-1 est évaporée à sec sous vide dans un ballon, que l'on plonge ensuite dans un bain d'huile dont on élève graduellement la température à 150 °C. On fait en même temps le vide (trompe à eau) dans le ballon et après une ébullition violente, le produit devient de plus en plus visqueux pour se transformer finalement en masse solide. On chauffe encore 0,5 à 1 h, à cette température et sous le vide de la trompe à eau. Après refroidissement, on dissout la masse dans le minimum d'eau bouillante, ajoute 1 à 2 vol d'alcool et laisse cristalliser l'ester par refroidissement. Après 2 cristallisations (mélange eau + alcool), on obtient 26 g (65%) de monoester triméthylammonium-3-propyl-1-sulfurique pur, F. 268–270 °C.

$C_6H_{15}O_4NS$	Calc.	C 36,5	H 7,60	N 7,1	S 16,2%
(197)	Tr.	C 36,4	H 7,72	N 7,2	S 16,4%

1.3. Acide diméthylamino-4-butyl-1-sulfurique $(CH_3)_2N(CH_2)_4OSO_3H$. Nous avons préparé le diméthylamino-4-butanol-1 par méthylation du amino-4-butanol-1 à l'aide de formol et d'acide formique selon KALUSZINER et GALUN[5], avec un rendement de 40 à 50%, ébullition 77–78 °C/10 Torr.

On neutralise lentement, tout en refroidissant, 3,51 g (0,03 mole) de diméthylamino-4-butanol-1 par 3,06 g (0,03 mole) d'acide sulfurique à 96%. L'addition d'acide sulfurique terminée, on plonge le ballon dans un bain d'huile dont on élève graduellement la température à 170 °C (en 1 h). On y fait simultanément le vide (trompe à eau) et maintient 2 h à cette température et sous ce vide. Après refroidissement, on dissout la masse visqueuse dans le minimum de méthanol bouillant, ajoute du noir animal et filtre après 5 à 10 minutes d'ébullition. L'acide diméthylamino-4-butyl-1-sulfurique cristallise par refroidissement de la solution méthanolique. On le recristallise dans le méthanol et obtient 2,2 g (37%) de produit pur, F. 139°.

$C_6H_{15}O_4NS$ (197) Calc. N 7,1 S 16,2% Tr. N 7,0 S 15,7%

[4] J. v. BRAUN, *Chem. Ber. 49* (1916) 966.
[5] A. KALUSZINER et A. B. GALUN, *J. Org. Chem. 26* (1961) 3536.

Tableau 1. Constantes apparentes de vitesse de scission k (en h^{-1}) et temps de demi-scission $t_{1/2}$ (en h) de quelques monoesters amino(ammonium)-alcoyl-sulfuriques en solution 0,1-M en ester

Monoester sulfurique	Température °C	Milieu HCl 1-N $t_{1/2}$	k	pH ~4,5 $t_{1/2}$	k	NaOH 0,1-N $t_{1/2}$	k	NaOH 1-N $t_{1/2}$	k	NaOH 2-N $t_{1/2}$	k
$H_2N-CH_2CH_2CH_2-OSO_3H$	100	1,2	0,58	> 200	< 0,003	105	0,006	95	0,007	67	0,01
$(CH_3)_2N-CH_2CH_2CH_2-OSO_3H$	100	1,0	0,69	> 200	< 0,003	2,25	0,31	1,6	0,43	1,25	0,55
$(CH_3)_3{}^+N-CH_2CH_2CH_2-OSO_3^-$	100	1,0	0,69	> 200	< 0,003	47,5	0,015	6,5	0,11	2,5	0,28
$H_2N-CH_2CH_2CH_2CH_2-OSO_3H$	100	1,5	0,46	> 200	< 0,003			< 0,1	> 7,0		
	40							0,95	0,73		
$(CH_3)_2N-CH_2CH_2CH_2CH_2-OSO_3H$[1]	100	2,1	0,32	~ 100	~ 0,007						
	20					0,22	3,1	0,17	4,1	0,10	7,0

[1] En milieu NaOH 0,5-N, à 20°, $t_{1/2} = 0{,}20$ et $k = 3{,}5$

2. Scission des monoesters aminoalcoyl-sulfuriques

Nous avons étudié la vitesse de scission des monoesters diméthylamino-3-propyl-1-, triméthylammonium-3-propyl-1- et diméthylamino-4-butyl-1-sulfuriques en solution 0,1-M en ester, à 100 °C et à 20 °C, et à divers pH. Nous avons suivi la vitesse de scission de la fonction monoester sulfurique, en prélevant de temps en temps une prise de 2 ml, que nous avons acidulée avec HCl et à laquelle nous avons ajouté 2,0 ml d'une solution de $BaCl_2$ 0,1-M pour précipiter H_2SO_4 libéré (2,0 ml de $BaCl_2$ 0,1-M correspondent à une scission complète de la fonction monoester sulfurique) et titré l'excès d'ions baryum au complexon III.

La vitesse de scission de l'acide diméthylamino-4-butyl-1-sulfurique en milieu alcalin est trop grande pour pouvoir être mesurée à 100 °C; nous avons donc étudié la vitesse de scission de cet acide en milieu alcalin à 20 °C.

Dans nos conditions de travail, la scission de la liaison monoester sulfurique se fait selon une cinétique du premier ordre approximativement. Dans le tableau, nous donnons les temps de demi-scission ($t_{1/2}$) et les constantes apparentes de vitesse de scission (k) de ces 3 monoesters sulfuriques à 100° et à 20 °C, et à divers pH. A titre de comparaison, nous avons indiqué également les $t_{1/2}$ et k des acides amino-3-propyl-1- et amino-4-butyl-1-sulfuriques à 100° et à 40 °C, à divers pH.

Dans la figure, nous avons tracé la courbe des log. des constantes apparentes de vitesse de scission à 100 °C des acides amino-3-, diméthylamino-3- et triméthylammonium-3-propyl-1-sulfuriques en fonction du pH.

Il ressort de cette étude, que par méthylation de la fonction amino d'un acide aminoalcoyl-sulfurique, la vitesse de scission de la fonction monoester sulfurique en milieu alcalin est fortement augmentée (plusieurs dizaines de fois). Dans le cas d'une fonction amino tertiaire (secondaire et primaire aussi comme nous l'avons montré précédemment[3]), la vitesse de scission de la fonction monoester sulfurique est peu dépendante de la concentration en ions OH^-, alors qu'elle dépend fortement de cette concentration dans le cas d'un groupement ammonium quaternaire. Ceci confirme et généralise les résultats acquis dans le cas des dérivés N-alcoylés de l'acide amino-2-éthyl-1-sulfurique.

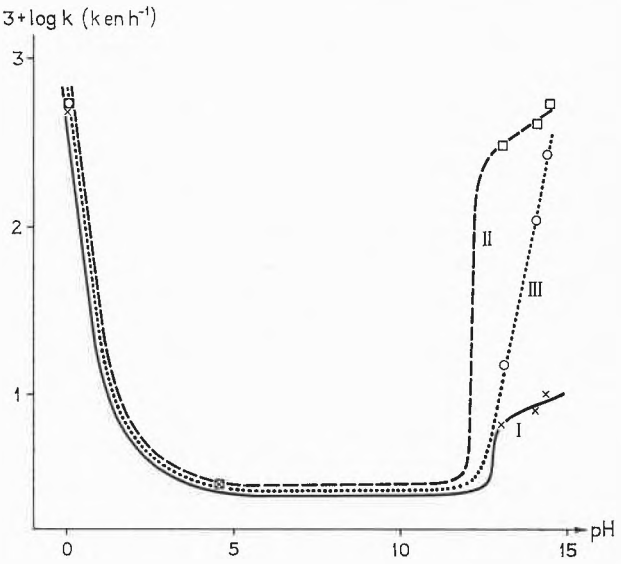


Fig. 1. Log. des constantes apparentes de vitesse de scission des acides amino-3-propyl-1-sulfurique (I), diméthylamino-3-propyl-1-sulfurique (II) et triméthylammonium-3-propyl-1-sulfurique (III) en fonction du pH, à 100 °C, en solution 0,1-M en ester

Les auteurs remercient sincèrement le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique de l'aide accordée pour ce travail.

J. Rabinowitz, S. Jaccard, C. Moghissi et M. Verdan

Laboratoires de Chimie Organique et Pharmaceutique
de l'Université de Genève

Die Identifizierung von auf Dünnschichtchromatogrammen getrennten Aminosäuren mittels einer Kombination von Farbe, Reflektionsspektren und R_f-Werten

Summary

Amino acids resolved on chromatoplates were identified by means of reflectance spectroscopy used in conjunction with R_f values and visual observation. The procedure enables one- and two-dimensional chromatograms to be read,rapidly and accurately without requiring the conditions necessary for the attainment of reproducible R_f values.

Die Dünnschichtchromatographie bietet verschiedene auffallende Vorteile. Die Apparatur ist relativ billig, und die Zubereitung und Anwendung der Platten ist einfach und zeitsparend. Die Methode kann ihrer Sensitivität wegen auch für sehr kleine Proben angewandt werden. Oft wird auch eine schärfere Trennung erzielt als mit Papierchromatographie, und besonders erwähnenswert sind die kurzen Trennungszeiten. BRENNER und NIEDERWIESER[1] benötigten für die Trennung von Aminosäuregemischen in einer Dimension eine bis zwei Stunden, für zweidimensionelle Trennung vier bis fünf Stunden, im Gegensatz zu 24 Stunden und mehr für Papierchromatographie.

Einer der Nachteile jedoch, der mehr noch als bei Papierchromatographie die Anwendungsmöglichkeiten der Dünnschichtchromatographie einschränkt, besteht in der Schwierigkeit, R_f-Werte genau zu reproduzieren. Dadurch ist es oft unumgänglich, Standardproben gleichzeitig mit den unbekannten Gemischen zu verwenden, um eine Vergleichsmöglichkeit zu haben. Im Falle von Aminosäuren würde diese zeitraubende Operation überflüssig, falls man eine Kombinationsmethode der visuellen und reflektionsspektrophotometrischen Auswertung im Zusammenhang mit R_f-Werten entwickeln könnte.

MOFFAT und LITTLE[2] empfehlen ein modifiziertes Ninhydrin-Reagens für die qualitative Analyse von auf Papierchromatogrammen getrennten Aminosäuren. Die damit erhaltenen Farbflecken zeigen eine differenzierte Färbung für die meisten Aminosäuren. BRENNER und NIEDERWIESER[1] haben dieses Reagens mit Erfolg auch für Dünnschichtchromatogramme verwendet. Die Anwendung einer solchen Reagenslösung im Zusammenhang mit der von den Autoren entwickelten reflektionsspektroskopischen Methode für die Analyse von Lebensmittelfarben[3] sollte deshalb für den Fall von auf Dünnschichtchromatogrammen getrennten Aminosäuren möglich sein. Voraussetzung ist natürlich, daß für die verschiedenen Säuren charakteristische und reproduzierbare Spektren erhalten werden können.

Experimentelles

Zwei Gruppen von Aminosäuren, aufgeteilt nach ihrer Löslichkeit, wurden in dieser Arbeit untersucht.

50 mg Aminosäure wurde in je 5 ml verdünnter Salzsäure aufgelöst. Für Gruppe I wurde eine 0,28-N und für Gruppe II eine 0,32-N salzsaure Lösung verwendet.

Alle achtzehn Aminosäuren waren «Calbiochem A»-Qualität (bezogen von Calbiochem, Los Angeles, California).

Gruppe I: Asparginsäure, Glycin, Isoleucin, Leucin, Lysin · HCl, Phenylalanin, Prolin, Threonin, Tryptophan, Valin.

Gruppe II: Alanin, Arginin · HCl, Cystin, Glutaminsäure, Hystidin · HCl, Methionin, Serin, Tyrosin.

Die Lösungen wurden bis zur Verwendung im Kühlschrank bei etwa 10 °C aufbewahrt. Ein Plattenstreichgerät «Desaga Model S 11» wurde für die Zubereitung der 5×20-cm-Platten verwendet, wobei eine Mischung Merck Kieselgel G : Wasser im Verhältnis 4 zu 10 in 0,25 mm Schichtdicke aufgetragen wurde. Die Trocknungszeit betrug zwei Stunden bei 120 °C; bis zur Verwendung wurden die Platten in einem Exsikkator über $CaCl_2$ aufbewahrt.

Eine Blaubrand-Mikropipette diente zur Auftragung von 5 μg Amino-säurelösung pro Flecken ungefähr 1,5 cm vom untern Plattenrand entfernt, gefolgt von einem Trocknungsprozeß bei 60 °C für 30 Minuten.

Das verwendete Lösungsmittelsystem wurde von BRENNER und NIEDERWIESER[1] mit dazugehörigen R_f-Werten angegeben. Es handelt sich um ein Gemisch von *n*-Butanol-Eisessig-Wasser (60 : 20 : 20). Die Trennung der Aminosäuregemische in einer Dimension konnte in 45 bis 60 Minuten erzielt werden, mit anschließendem Trocknen wiederum bei 60 °C für 30 Minuten. Diese Trocknungsbedingungen wurden so gewählt, um eine teilweise Zerstörung der Aminosäuren zu vermeiden[4,5].

Die Entwicklung der Chromatogramme wurde mittels eines von MOFFAT und LITTLE[2] angegebenen Reagens durchgeführt.

Reagens Lösung I: 50 ml 0,2% Ninhydrin-Lösung in EtOH abs., 10 ml AcOH, 2 ml 2,4,6-Kollidin.

Reagens Lösung II: 1% $Cu(NO_3) \cdot 3\,H_2O$-Lösung in EtOH abs.

Die Lösungen I und II werden kurz vor Gebrauch im Verhältnis 50 zu 3 gemischt. Die Ninhydrinkonzentration wurde später auf 0,4% erhöht, da eine größere Sensitivität bei der Farbentwicklung erwünscht war. Zur Erzielung einer gleichmäßigen Sprühwirkung wurde das Sprühgerät mit Druckluft betätigt und die Platten sorgfältig in horizontaler Lage besprüht, bis sie dem Auge durchscheinend erschienen. Ein Überfluß an Reagens sollte jedoch vermieden werden, um ein Herauslösen der Aminosäuren zu umgehen. Nach 1,5 bis 2 Minuten Erhitzen bei 100 bis 105 °C konnten die ungefähren R_f-Werte ermittelt und die verschiedenen Färbungen und Farbformationscharakteristiken der Säuren festgestellt werden.

Für die Aufnahme der Reflektionsspektren wurden die Flecken von den Platten abgekratzt und in einen von den Autoren entwickelten Halter gepackt[3,6]. Eine Kieselgelschicht von etwa 1,8 cm Durchmesser und 0,4 mm Dicke diente als

[1] M. BRENNER und A. NIEDERWIESER, *Experientia 16* (1960) 378.
[2] E. D. MOFFAT und R. I. LITTLE, *Anal. Chem. 31* (1959) 926.
[3] M. M. FRODYMA, R. W. FREI und D. J. WILLIAMS, *J. Chromatogr. 15* (1964) 501.
[4] L. FOWDER und I. R. PENNEY, *Nature 165* (1950) 846.
[5] L. NOVELLIE, *Nature 166* (1950) 1000.
[6] R. W. FREI und M. M. FRODYMA, *Anal. Chim. Acta*, in press.

Tabelle 1. Farbe, Absorptionsmaxima und R_f-Werte für die Aminosäuren von Gruppe I

Aminosäuren	Konzentration (μg/Flecken)	Farbe	Absorptionsmaxima (mμ)	Erfassungsgrenzen (μg/Flecken) DK2	Auge	R_f-Werte
Asparginsäure	5	Hellblau mit gelbem Ring, wechselt nach 5 Minuten auf Blauviolett				0,21
	4	Wie für 5			0,2	
	3	Blaßviolett				
Glycin	5	Intensiv orange mit violettem Zentrum	484			0,22
	4	Orange	475			
	3	Orange	475			
	2	Orange	475	1	0,1	
Isoleucin	5	Dunkelviolett	539/478/413			0,46
	3	Violett	534/477/413			
	2	Violett, rosa nach 24 Stunden	532/478	1	0,3	
Leucin	5	Dunkelviolett	542/480			0,47
	3	Violett, rosa nach 7 Tagen	542/480			
	2	Violett-rosa	540/474			
	1	Rosa		2	0,3	
Lysin HCl	5	Intensiv gelb-braun, gelb nach 7 Tagen	536/480/397			0,05
	3	Wie für 5		3	1	
	1	Hellbraun				
Phenylalanin	5	Braun mit gelbem Ring, gelb-rosa nach 24 Stunden				0,49
	2	Braungelb			2	
Prolin	5	Intensiv braungelb, braun nach 7 Tagen			1	0,19
Threonin	5	Violett mit gelbem Ring, rosa nach 5 Tagen	537/478/417			0,25
	3	Wie für 5	529/475/412	3	1	
Tryptophan	5	Braun mit hellblauem Ring, blau verblaßt nach 5 Minuten	422			0,56
	3	Wie für 5				
	2	Blaßblau, braun nach 5 Minuten				
	1	Braun			1	
Valin	5	Dunkelviolett	537/480/409			0,35
	3	Blau-violett, rosa-violett nach 7 Tagen		3	0,2	

Unterlage für den abgeschabten Ninhydrinflecken, um eine Reflektion vom Haltermaterial zu verhindern. Bei kleinen eindimensionellen Chromatogrammen konnten die Flecken auch direkt von der Platte gemessen werden, vorausgesetzt, daß ein geeigneter, gut reflektierender Hintergrund auf der Rückseite der Platte befestigt wurde[3]. Als Reflektionsstandard wurde reines Kieselgel G von der gleichen Platte verwendet und in den schon erwähnten Halter gepackt. Ein automatisches Spektralphotometer Beckman Model DK 2, mit einer Ulbricht-Kugel zur Messung von diffuser Reflektion ausgestattet, wurde für die Aufnahme von Spektren zugezogen.

Die Sensitivität der Farbreaktion wurde sowohl fürs Auge als auch für die Messung reproduzierbarer Spektren untersucht; ebenso die Stabilität der Farbflecken innerhalb von sieben Tagen bei Aufbewahrung der Muster in einem Kühlschrank unter 10 °C, da die Stabilität von Ninhydrinkomplexen in einer frühern Arbeit der Autoren als stark temperaturabhängig befunden wurde[7,8].

Abschließend wurde die Methode anhand von Standardgemischen für die eindimensionelle und zweidimensionelle Chromatographie von Aminosäuren geprüft, wobei für letztere 20 × 20-cm-Platten, hergestellt nach der früher beschriebenen Methode, verwendet wurden.

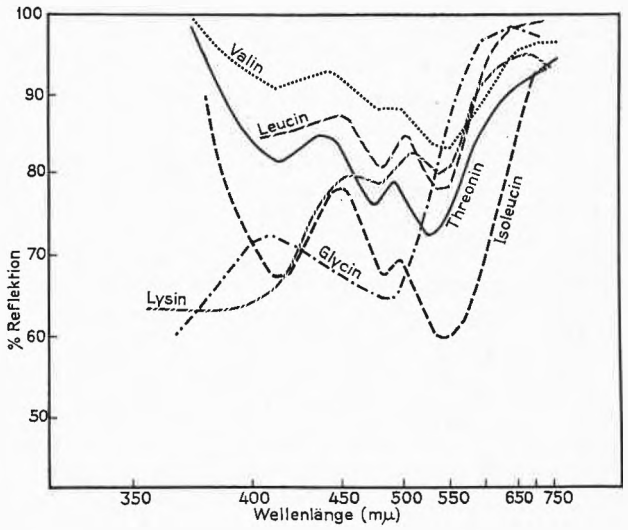


Abb. 1. Reflektionsspektren einiger Aminosäuren von Gruppe I. Konzentration: 5 μg pro Flecken mit Ausnahme von Glycin (4 μg pro Flecken)

Versuchsergebnisse und Diskussion

Jede der zehn Aminosäuren von Gruppe I besitzt eine charakteristische Kombination von Farbe, Spektrum und R_f-Wert (vgl. Abb. 1 und Tabelle 1).

Von den acht Aminosäuren, die in Gruppe II aufgezählt wurden, besitzt wiederum jede einen charakteristischen Satz von Eigenschaften (vgl. Abb. 2 und Tabelle 2).

Die in den Tabellen für das Spektrophotometer angegebenen Erfassungsgrenzen sind die Mindestkonzentra-

[7] M.M. Frodyma und R.W. Frei, *J. Chromatogr. 15* (1964) 501.
[8] R.W. Frei und M.M. Frodyma, *Anal. Biochem. 9* (1964) 310.

Tabelle 2. Farbe, Absorptionsmaxima und R_f-Werte für die Aminosäuren von Gruppe II

Aminosäuren	Konzentration (μg/Flecken)	Farbe	Absorptionsmaxima (mμ)	Erfassungsgrenzen (μg/Flecken) DK2	Auge	R_f-Werte
Alanin	5	Blau-violett, verblaßt zu Rot-violett nach 24 Stunden	540/480/412			0,26
	2	Wie für 5	532/486/416	2		
	1	Wie für 5	528/473		0,2	
Arginin · HCl	10	Hellviolett, verblaßt zu Rosa	547/483/419			0,08
	5	Wie für 10	535/484	5	3	
Cystin	8	Rosa-grau	447			0,16
	6	Rosa-grau	455			
	5	Rosa-grau		5	3	0,06
Glutamin	5	Dunkelviolett mit blaß orangem Ring, nach 24 Stunden braun	532/482/409			0,27
	3	Wie für 5	536/481/416	3		
	2	Wie für 5			1	
Histidin · HCl	5	Grau mit gelbem Ring	455			
	3	Gelb, braun-grau nach 24 Stunden	455			
	0,5	Wie für 3	455	0,5	0,5	
Methionin	10	Violett mit gelbem Ring, nach 24 Stunden rosa	535/478/421			0,40
	8	Wie für 10	538/483/410			
	5	Wie für 10	537/480	5		
	2	Wie für 10			1	
Serin	5	Dunkelviolett mit gelbem Ring, verblaßt zu rosa	540/478/415			0,47
	3	Wie für 5	540/478/415			
	2	Wie für 5	537/479/429	2		
	1	Wie für 5			0,3	
Tyrosin	5	Orange mit gelbem Ring, nach 24 Stunden Hellgelb			2	0,47

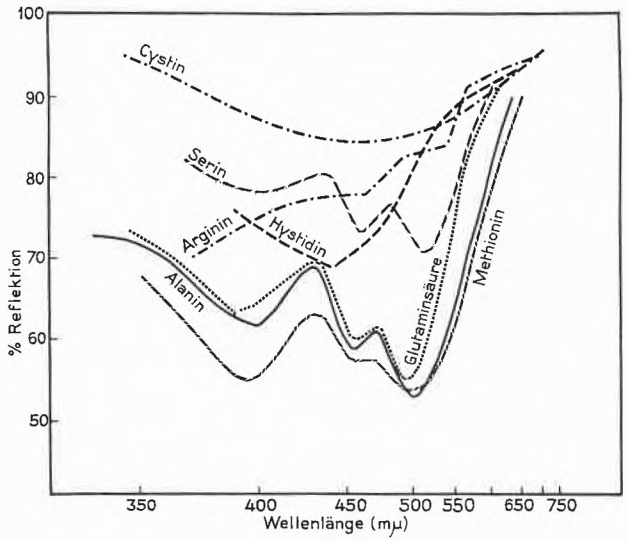


Abb. 2. Reflektionsspektren einiger Aminosäuren von Gruppe II. Konzentration: 5 μg pro Flecken mit Ausnahme von Cystin und Methionin (8 μg pro Flecken)

tionen, die zur Erhaltung eines typischen und reproduzierbaren Reflektionsspektrums benötigt werden. Die Erfassungsgrenzen für das Auge beziehen sich auf die Mindestkonzentrationen, die zur Erkennung der Flecken benötigt werden, und stimmen im großen und ganzen recht gut mit den Werten überein, die von PRATT und AUCLAIR[9] für ein Ninhydrinreagens gleicher Konzentration, aber anderer Zusammensetzung für Aminosäuren auf Papierchromatogrammen ausgearbeitet wurden.

Die Ergebnisse einer Anwendung der ausgearbeiteten Methode für eindimensionelle Chromatographie waren befriedigend und führten meistens zu einer eindeutigen Identifikation aller Komponenten der untersuchten Gruppen von bis zu zehn Aminosäuren.

Um eine vollständige Trennung aller Komponenten zu erzielen und die Anwendungsmöglichkeit dieser Methode zu erweitern, wurde auch zweidimensionelle Chromatographie zugezogen. Als Lösungsmittelsystem wurde hierbei *n*-Propanol : Wasser (64 : 36) für die erste Dimension und das vorher benützte Lösungsmittel für die zweite Dimension verwendet. Die Trennungszeit betrug etwa 8 Stunden im Gegensatz zu 1 bis 2 Stunden für eindimensionelle Chromatographie. Farbe und Reflektionsspektren der Ninhydrinkomplexe blieben unverändert, vorausgesetzt, daß das gleiche *n*-Butanol-Eisessig-Wasser-Gemisch für die zweite Dimension Anwendung fand.

Es wurde ferner festgestellt, daß bei der Anwendung anderer Lösungsmittelsysteme leichte Änderungen in den Farben und Reflektionsspektren der Ninhydrinkomplexe auftreten können. Zudem wurde von den Autoren in einer frühern Arbeit[8] darauf hingewiesen, daß auch

[9] T.T. PRATT und T.L. AUCLAIR, *Science 108* (1948) 213.

die Stabilität der Farbflecken von der Beschaffenheit des Lösungsmittels abhängt.

Schlußfolgerung

Bei der dünnschichtschromatographischen Trennung von Aminosäurengemischen können die einzelnen Aminosäuren mit Hilfe der visuellen und reflektionsspektrophotometrischen Methode identifiziert werden, ohne daß man gänzlich auf die schwer reproduzierbaren R_f-Werte angewiesen ist. Das von MOFFAT und LITTLE für Papierchromatographie und von BRENNER und NIEDERWIESER für Dünnschichtchromatographie empfohlene Reagens hat sich auch für diese Methode als sehr brauchbar erwiesen.

Da bei der Verwendung anderer Lösungsmittelsysteme oft leichte Veränderungen der Farben und Reflektionsspektren sowie auch der Stabilität der Farbflecken auftreten können, empfiehlt es sich, die für das entsprechende Lösungsmittelsystem gültigen Daten von Fall zu Fall festzulegen.

Allgemein kann gesagt werden, daß der Anwendungsbereich und die Zuverlässigkeit der Dünnschichtchromatographie durch die Aufnahme von Reflektionsspektroskopie zur analytischen Auswertung der Chromatogramme stark vergrößert wird. Zudem beschränkt sich diese Methode durchaus nicht nur auf Aminosäuren, sondern kann bei geeigneter Kombination der experimentellen Bedingungen auch auf andere biochemische, organische und auch anorganische Gemische erweitert werden.

Der «National Science Foundation» sei gedankt für die Unterstützung dieser Arbeit mit einem Forschungsstipendium GE-3107.

ROLAND W. FREI
Department of Chemistry, Dalhousie University,
Halifax (Nova Scotia, Canada)

IRIS T. FUKUI, VAN T. LIEU und MICHAEL M. FRODYMA
Department of Chemistry, University of Hawaii
Honolulu (Hawaii, USA)

Complex Formation of Nickel with Carboxymethylmercaptosuccinic Acid*

Renewes interest[1] on nickel complexes with sulphur ligands and also interesting correlations observed between their colour and stereochemistry[2,3] have prompted us to study complex formation between Ni(II) and carboxymethylmercaptosuccinic acid (EA 3CS). Ni(II) forms a greenish blue coloured complex with EA 3CS at *p*H 3 to 10. Spectrophotometric measurements[4] show that only one complex is formed, and the greenish blue complex thus formed absorbs maximum at a wavelenth of 650 mμ. Application of the method of continuous variation[5] shows that the stoichiometry of the complex formed is 1 : 1. Stability constant, 6 log K, of the complex ion comes out to be 3.4 (vide figure), the corresponding free energy of formation ΔF° being -4.726 K cal. at 30 °C. Magnetic susceptibility measurements of the complex in solution, using GOUY's method, shows it to be paramagnetic, with μ_{eff} value equal to 3.15 B.M.

Ni(II) (d^8 configuration) is expected to give a magnetic moment, slightly larger than the spin only value of 2.83 B.M. for two unpaired electrons, possibly because of some mixing-in of upper states via spin-orbit coupling is possible (as cited by NYHOLM[7]). Also for a spin-free d^8 configuration, the crystal-field stabilisation energy favours an octahedral over a tetrahedral complex.[8] PAULING, however, employing a valence bond approach showed that tetrahedral Ni complexes would be paramagnetic.

The complex ion under investigation exists only in solution where the added ligand is always competing with the coordinating agent, H_2O. The value of 3.15 B.M., though slightly higher than 2.83 B.M., does not appear to be high enough for a tetrahedral configuration, and it seems the complex ion would have an octahedral stereochemical configuration ($4s\ 4p^3 4d^2$). The complex shows an anionic nature on passing through an ion-exchange resin. EA 3CS seems to act as a tridentate, ligand. Formula of the complex ion may be represented as $[Ni(EA\ 3CS) \cdot 3H_2O]$.

B. C. NAIR and H. L. NIGAM
Chemical Laboratories, University of Allahabad,
Allahabad (India)

* Received october 30, 1965.

[1] W. HIEBER and R. BRUCK, *Naturwiss. 36* (1949) 312.
[2] L. PAULING, *The Nature of Chemical Bond*, 2nd edition, Cornell University Press, Ithaca (N.Y.) 1940, Chapter 3.
[3] C. FURLANI and G. SARTORI, Proceedings of Symposium on Coordination Chemistry, Rome, 1957, in *J. Inorg. Nucl. Chem. 8* (1958); C. FURLANI, *Gazz. Chem. Ital. 88* (1958) 279.
[4] W. C. VOSBURGH and G. R. COOPER, *J. Amer. Chem. Soc. 63* (1941) 437.
[5] P. JOB, *Ann. Chim. 9* (1928) 113.
[6] R. T. FOLEY and R. C. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc. 71* (1949) 904.
[7] R. S. NYHOLM, *Proc. Chem. Soc. 1961* (August).
[8] L. E. ORGEL, *Introduction to Transition Metal Chemistry*, Methuen, 1960.
[9] L. PAULING, *The Nature of Chemical Bond*, 3rd edition, Cornell University Press, Ithaca (N.Y.) 1960.

Polymerisationskinetischer Nachweis von Radikalen im Redox-System $[Co(dipy)_3]^+/CCl_4/NaBH_4$*

Summary

The redox process by which Co^+ is oxidized to Co^{++} by CCl_4, and reduced back to Co^+ by $NaBH_4$, produces radicals, able to initiate the polymerization of methylmethacrylate.

From the course of the polymerization it can be deduced that the reaction $[Co(dipy)_3]^+$ with CCl_4 goes through an intermediate, which has a certain stability. Thermal decomposition of this intermediate produces radicals, probably $\cdot CCl_3$, and the oxidation product of the cobalt compound. This latter is again reduced by $NaBH_4$ and is thus recycled.

A. Vlček[1] berichtete kürzlich über ein Redox-System, bei welchem $[Co(dipy)_3]^+$** durch Tetrachlorkohlenstoff oxidiert ($Co^+ \rightarrow Co^{++}$) und durch Natriumborhydrid wieder reduziert wurde. Die beobachtbare Auswirkung dieser Reaktion ist die Reduktion von CCl_4 durch $NaBH_4$, wobei der Kobalt-Komplex als Elektronenüberträger dient.

Andererseits konnten wir in vorangehenden Mitteilungen[2,3] zeigen, daß metallisches Kobalt-Kolloid mit CCl_4 in einer Zweistufen-Reaktion ($Co^0 \rightarrow Co^+ \rightarrow Co^{++}$) reagiert, wobei in jeder Stufe ein Radikal, wahrscheinlich $\cdot CCl_3$ entsteht, welches durch polymerisationskinetische Messungen nachgewiesen werden kann. Es konnte ferner wahrscheinlich gemacht werden[3], daß Kobalt dabei als Zwischenstufe einen Komplex mit CCl_4 eingeht, welcher thermisch unter Radikalbildung zerfällt; z. B. formuliert für die erste Stufe:

$$Co^0 + CCl_4 \rightarrow (Co^0 \cdot CCl_4) \rightarrow Co^+ + Cl^- + \cdot CCl_3$$

Die vorliegende Untersuchung wurde unternommen, um festzustellen, ob das Co^+-Ion in oktaedrischer Dipyridylumgebung ebenfalls in derselben Weise zu reagieren vermag, und ferner, ob aufgrund des Redox-Mechanismus (im Gegensatz zum schnell wegreagierenden Co^0) eine über längere Zeit konstante Radikalbildungsgeschwindigkeit erreicht werden kann.

Die erforderliche Ausgangslösung von $[Co(dipy)_3]^+$ wurde in folgender Weise hergestellt: Eine $CoCl_2$-Lösung in Tetrahydrofuran (THF) wurde mit überschüssigem α,α'-Dipyridyl behandelt. Der sofort auftretende, schmutzig rosa-farbene Niederschlag wurde anschließend mit überschüssigem $NaBH_4$ (fest) gerührt. Nach etwa 30 Minuten bei Raumtemperatur ist die Farbe der Reaktionslösung blau. Nach 3 bis 4 Stunden wird die dann dunkelblaue Lösung des $[Co(dipy)_3]^+$ abfiltriert (alle Operationen im Vakuum oder unter Argonschutz). Die Lösung weist eine starke Absorptionsbande bei 600 mμ auf; die Analyse ergibt exakt das stöchiometrische Verhältnis von Co : Cl = 1 (NaCl sowie $[Co(dipy)_3]Cl_2$ sind unlöslich in THF).

Die blaue Lösung reagiert momentan bei Zugabe von CCl_4 (Farbänderung zu hellbraun-rosa, Trübung). In diesem Zustand ist die Reaktionsmischung als Initiator für die Polymerisation zu verwenden. Die blaue Co^+-Lösung allein initiiert die Polymerisation hingegen nicht. Die folgenden Polymerisationsversuche (vgl. Tabelle 1) wurden in zugeschmolzenen Ampullen durchgeführt (die Technik wurde früher beschrieben[4]). Als Monomeres wurde Methylmethacrylat (MM) verwendet.

Tabelle 1. Polymerisation von Methylmethacrylat. [MM] = 2,0 Mol/l; $[CCl_4]$ = 0,2 Mol/l; T = 90 °C; Lösungsmittel: THF

Nr.	$[Co(dipy)_3]^+$ (Mol/l) · 10^3	$NaBH_4$	Zeit (Stunden)	Umsatz (%)
1	0,5	–	1,0	2,9
2	0,5*	–	1,0	1,4
3	1,0	–	1,0	4,3
4	0,5	+	0,33	5,1
5	0,5	+	1,0	12,2
6	1,0	+	1,0	41,0

* Überschüssiges CCl_4 abdestilliert vor Zugabe des MM.

Die ersten drei Versuche betreffen die Polymerisation ohne Zugabe von $NaBH_4$. Interessant ist besonders Versuch Nr. 2, bei welchem der Co-Komplex nach Zugabe des CCl_4 bis zur Trockne im Vakuum eingedampft und 1 Stunde bei 20 °C und 10^{-4} mm Hg abgepumpt wurde. Danach erst wurden MM und THF dazu destilliert, die Ampulle zugeschmolzen und erhitzt. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist zwar etwas geringer als bei dem sonst vergleichbaren Versuch Nr. 1, zeigt aber doch deutlich, daß die die Polymerisation initiierende Substanz eine beträchtliche Lebensdauer hat.

Die Zugabe von $NaBH_4$ erhöht die Polymerisationsgeschwindigkeit wesentlich (Versuche 4 bis 6); die Versuche 4 und 5 zeigen zudem, daß die Radikalbildungsgeschwindigkeit, zumindest im beobachteten Zeitraum, als etwa konstant angesehen werden kann. Genaue kinetische Messungen sind erschwert durch die Tatsache, daß $NaBH_4$ in THF nur sehr wenig löslich ist und daß zwecks Aufrechterhaltung einer etwa konstanten Konzentration (Sättigung) mit überschüssigem, ungelöstem $NaBH_4$ gearbeitet werden muß.

* Vorgetragen beim Symposium für Makromolekulare Chemie (IUPAC), Prag, August 1965. Bei der Redaktion eingegangen am 11. November 1965.

** dipy = α,α'-Dipyridyl.

[1] D. Konrad und A. A. Vlček, *Symposium on Coordinated Chemistry, Tihany, Lake Balaton, Hungary 1964, Collection of Papers*, II, 563.

[2] G. Henrici-Olivé und S. Olivé, *Chimia 19* (1965) 46.

[3] G. Henrici-Olivé und S. Olivé, *Makromol. Chem., 88* (1965) 117.

[4] G. Henrici-Olivé und S. Olivé, *Makromol. Chem. 58* (1962) 188.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß $NaBH_4$ weder allein noch in Gegenwart von $[Co(dipy)_3]^+$ oder $[Co(dipy)_3]^{++}$ die Polymerisation zu initiieren vermag. Ferner ist zu vermerken, daß der radikalische Charakter der Polymerisation wie in früheren Arbeiten[2,3] durch Kopolymerisationsversuche mit Styrol[5] eindeutig nachgewiesen wurde.

Zusammenfassend ist zu sagen: Alle experimentellen Befunde sind in Übereinstimmung mit der Annahme einer schnellen Reaktion des $[Co(dipy)_3]^+$ mit CCl_4 unter Ausbildung einer Zwischenverbindung (Komplex), welche eine gewisse Lebensdauer besitzt. Die räumlichen Gegebenheiten eines oktaedrischen Komplexes lassen dabei vermuten, daß ein Dipyridyl-Molekül durch CCl_4 und eventuell THF verdrängt wird. Der thermische Zerfall des Komplexes liefert einerseits Radikale, welche mittels der Polymerisationstechnik nachgewiesen werden können. In Analogie zu vergleichbaren Reaktionen der Co^0-Kolloide[2,3] und auch der Co-Carbonyle[6] ist anzunehmen, daß es sich um $\cdot CCl_3$-Radikale handelt. Andererseits erhält man das Oxydationsprodukt der Co-Verbindung (vermutlich $[Co(dipy)_3]^{++}$ oder $[Co(dipy)_2]^{++}$). Letzteres wird von $NaBH_4$ wieder reduziert und kann somit erneut in den Zyklus eintreten.

[5] F.R.Mayo und Ch.Walling, *Chem. Rev. 46* (1950) 191.
[6] C.F.Bamford, *J. Polymer Sci. C4* (1964) 1571, und weitere Zitate dort.

G. Henrici-Olivé und S. Olivé
Monsanto Research S.A., Zürich

La phénylacétaldéhyde, un constituant de l'arome de thé noir*

Summary

A gas chromatography investigation of black tea aroma has revealed, besides known components, the presence of *phenylacetaldehyde*, a new substance which seems to be an important constituent of tea aroma.

Au cours d'une recherche systématique sur l'arome de thé noir, nous avons identifié la *phénylacétaldéhyde* parmi d'autres constituants dont la plupart ont été décrits par Yamanishi *et al.*[1] Cette substance présente une odeur rappelant celle de la jacinthe et elle paraît être un constituant important de l'arome de thé noir.

Partie expérimentale

100 kg de thé noir provenant de Ceylan ont été soumis à un entraînement à la vapeur; les 200 kg de distillat aqueux ont été rectifiés dans un appareil en verre. L'arome aqueux ainsi obtenu a été extrait au dichlorométhane; les opérations de séchage et d'évaporation ont donné un concentré qui a été fractionné par chromatographie préparative en phase gazeuse.

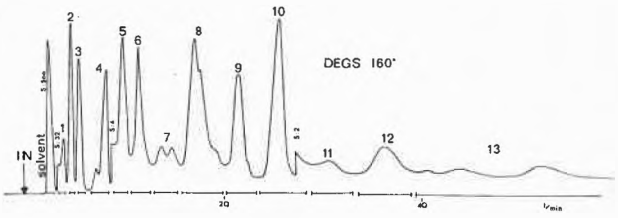


Fig. 1. Chromatogramme de l'arome brut

La figure 1 montre un chromatogramme obtenu au sortir d'une colonne préparative de 3 m contenant du Chromosorb P (60–80 mesh) chargé de 30% de succinate de diéthylèneglycol sous un débit d'hélium de 100 ml/mn et à une température de 150 °C. Le pic 8 de la figure 1 a été tout d'abord purifié sur la même colonne puis on l'a injecté dans une autre colonne préparative de 6 m contenant du Chromosorb P (60–80 mesh) chargé de 30% de «silicon gum rubber» SE-30 sous un débit d'hélium de 150 ml/mn et à une température de 160 °C; on a obtenu de cette manière deux constituants A et B (voir fig. 2). Le spectre infrarouge de B était identique à celui du vinyl-2-triméthyl-2,6,6-hydroxy-5-tétrahydropyran (oxyde de linalol III), substance déjà identifiée par Yamanishi *et al.*[1] dans l'arome de thé vert et que nous avons synthétisée d'après Felix *et al.*[2] La fraction A a été identifiée de la manière suivante:

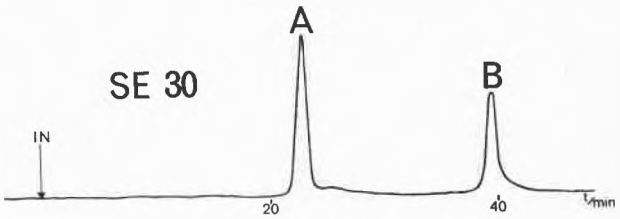


Fig. 2. Purification de la fraction 8

Indices de rétention d'apres Kovats[3]. 1240 sur phase stationnaire UCON-LB-550-X à 150 °C; 1900 sur phase stationnaire Succinate de diéthylèneglycol à 130 °C. Ces indices sont identiques à ceux de la phénylacétaldéhyde.

* Reçu le 17 novembre 1965.
[1] T. Yamanishi, H. Sato et A. Ohmura, *J. Agr. Biol. Chem.* (Japan) *28* (1964) 653.
[2] D. Felix, A. Melera, J. Seibl et E. sz. Kovats, *Helv. Chim. Acta 46* (1963) 1513.
[3] E. Kovats, *Helv. Chim. Acta 41* (1958) 1915.

Spectre infra-rouge. La figure 3 montre que le spectre IR «X» (film liquide) est identique à celui de la phénylacétaldéhyde «R».

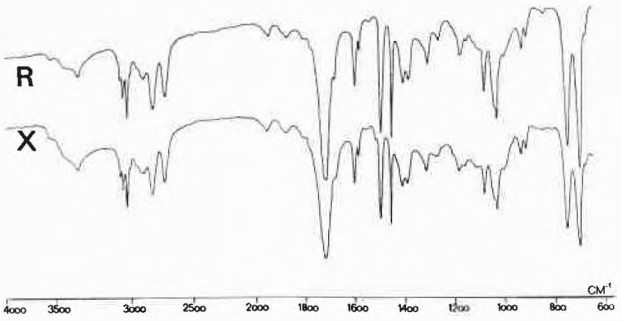


Fig. 3. Spectre infrarouge de la phénylacétaldéhyde: X= isolée du thé
R = réference

Dérivé dinitro-2,4-phénylhydrazone. Le dérivé de A présente le même R_f (0,37) que la dinitro-2,4-phénylhydrazone de la phénylacétaldehyde lorsqu'on le soumet à une chromatographie en couche mince sur gel de silice en utilisant un mélange benzène-éther de pétrole (60–80°) dans la proportion 3 : 1 en volume; les spectres électroniques de ces deux dérivés présentent des maxima identiques à 353 mμ (chloroforme) et à *428 mμ*, 515 mμ en milieu alcalin (éthanol sodique); ces données correspondent à celles de JONES *et al.*[4]

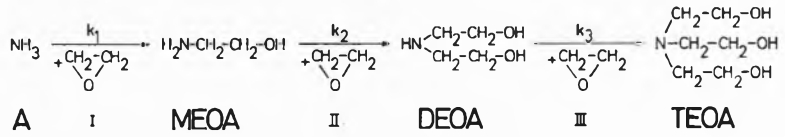
R. VIANI, F. MÜGGLER-CHAVAN, L. VUATAZ,
D. REYMOND et R. H. EGLI

Laboratoire de Recherche des Produits Nestlé, Vevey

[4] L. A. JONES et C. K. HANCOCK, *J. Amer. Chem. Soc. 82* (1960) 105.

Reaktionskinetische Untersuchungen der Synthese von Äthanolaminen*

Die Umsetzung von Äthylenoxid mit Ammoniak zu Mono-, Di- und Triäthanolamin beruht, reaktionskinetisch betrachtet, auf einem System sich konkurrenzierender Folgereaktionen zweiter Ordnung. Abb. 1 zeigt die Reaktionsgleichungen mit den entsprechenden Geschwindigkeitsgesetzen.



$$\text{I.}\quad \frac{d(MEOA)}{dt} = k_1(EO)(A) - k_2(EO)(MEOA)$$

$$\text{II.}\quad \frac{d(DEOA)}{dt} = k_2(EO)(MEOA) - k_3(EO)(DEOA)$$

$$\text{III.}\quad \frac{d(TEOA)}{dt} = k_3(EO)(DEOA)$$

$$\text{IV.}\quad \frac{d(A)}{dt} = -k_1(A)(EO)$$

Abb. 1. Reaktionsgleichungen und Geschwindigkeitsgesetze

Das Ziel war es nun, diese Folgereaktionen durch Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_1, k_2 und k_3 mathematisch zu erfassen. Bekanntlich bestehen hiefür drei Möglichkeiten:

- Man verzichtet darauf, eine Angabe bezüglich der Reaktionszeit zu erhalten, indem der Zeitfaktor aus den Geschwindigkeitsgesetzen eliminiert wird. Es läßt sich so allerdings nur das *Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten* bestimmen, während es auf diese Weise nicht gelingt, deren Absolutwert zu erhalten.
- Als zweite Möglichkeit können die Zeitgesetze mit Hilfe von Näherungsmethoden integriert werden. Nachteilig ist dabei, daß der mathematische Aufwand beim Vorliegen von mehr als zwei Reaktionsschritten sehr groß wird.
- Die dritte Möglichkeit, die für solche Fälle zur Bestimmung der gewünschten Geschwindigkeitskonstanten am zweckmäßigsten angewandt wird, besteht im Einsatz eines Analogrechners. Diese Methode arbeitet nicht nur sehr rasch und genau, sondern es läßt sich auch bei Nichtgenügen des mathematischen Modells vielfach abschätzen, welcher Art eventuell ablaufende Nebenreaktionen sein müssen.

Es wurden nun die Geschwindigkeitskonstanten k_1, k_2 und k_3 im Temperaturbereich von 20 bis 60 °C ermittelt. Hierbei interessierten vor allem drei Probleme:

* Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, 25. September 1965, in Genf.

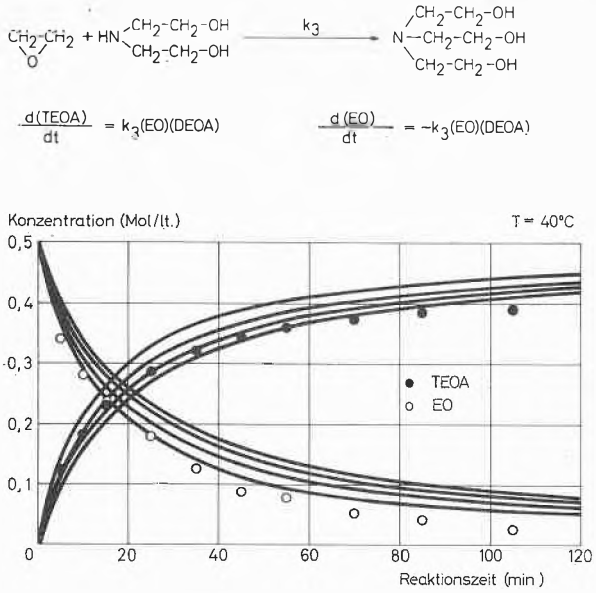


Abb. 2. Umsetzung von Diäthanolamin mit Äthylenoxid. Vergleich der theoretischen mit den experimentell bestimmten Werten (ohne Berücksichtigung einer Nebenreaktion)

1. Läßt sich die vorliegende Reaktion mit dem aufgestellten mathematischen Modell mit genügender Genauigkeit beschreiben?
2. Treten irgendwelche Parallel- oder Folgereaktionen auf, die zum vollständigen Erfassen der Reaktion ebenfalls berücksichtigt werden müßten?
3. Ist die Zusammensetzung der Produkte von der Temperatur abhängig, d. h. wie groß sind die Aktivierungsenergien der einzelnen Reaktionsschritte?

Als erstes wurde die Umsetzung von Diäthanolamin mit Äthylenoxid zu Triäthanolamin untersucht. Abb. 2 zeigt als Beispiel einen Versuch, der bei 40 °C und mit einer Anfangskonzentration der Edukte von je 0,5 Mol/Liter durchgeführt wurde.

Hierbei wurden die theoretischen Zeit/Konzentrations-Funktionen, wie sie sich unter Annahme einer Reaktion zweiter Ordnung ergeben, mit den experimentell gefundenen Werten verglichen. Die Darstellung zeigt einerseits die zeitliche Abnahme der Äthylenoxidkonzentration, andererseits die entsprechende Zunahme des Triäthanolamins. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde darauf verzichtet, auch die Meßwerte der Diäthanolaminkonzentration, die symmetrisch zu denjenigen der Triäthanolaminzunahme liegen, einzutragen.

Wie aus den vom Analogrechner gezeichneten Kurven ersichtlich ist, kann nur durch Veränderung des k_3-Wertes keine Übereinstimmung der theoretischen Kurven mit den experimentell ermittelten Werten erzielt werden. Der tatsächliche Kurvenverlauf kann also nicht mit der aufgestellten einfachen Differentialgleichung beschrieben werden, und es blieb abzuklären, welcher Art eventuell ablaufende Nebenreaktionen sein könnten. Es wurden zwei diesbezügliche Arbeitshypothesen aufgestellt.

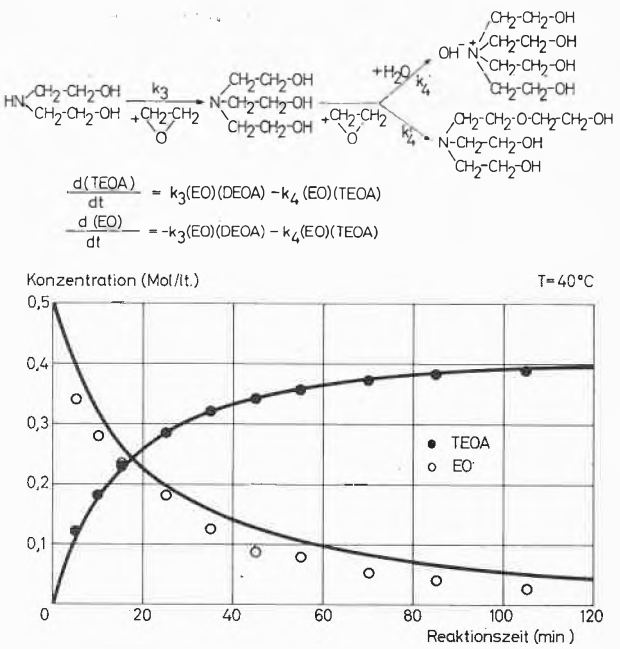
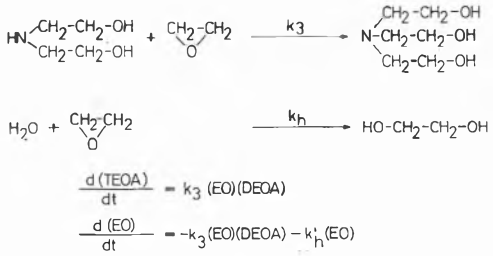


Abb. 3. Umsetzung von Diäthanolamin mit Äthylenoxid. Vergleich der theoretischen mit den experimentell bestimmten Werten (unter Berücksichtigung einer weiteren Folgereaktion zweiter Ordnung)

Einmal könnte das Äthylenoxid mit dem gebildeten Triäthanolamin weiterreagieren, sei es zu Tetraäthanolammoniumhydroxid oder aber unter Ätherbildung zum Monoglykoläther des Triäthanolamins. Letztere Reaktion verläuft aber nur mit vernünftigen Ausbeuten bei der Einwirkung eines Überschusses von Äthylenoxid auf konzentrierte Triäthanolaminlösungen bei erhöhter Temperatur, und es gelang uns auch nicht, die quaternäre Base durch direkte Umsetzung von Triäthanolaminlösungen mit Äthylenoxid und Wasser herzustellen. Kinetisch gesehen müßten sich beide Reaktionen analog beschreiben lassen, indem es sich in beiden Fällen um eine weitere, konkurrenzierende Folgereaktion handelt. Simuliert man diese Folgereaktion mit Hilfe des Analogrechners zusammen mit der als Hauptreaktion vorliegenden Triäthanolaminbildung, so erhält man gute Übereinstimmung der berechneten und der gemessenen Zeit/Konzentrations-Funktion bezüglich des Triäthanolamins. Dagegen liegen die experimentell gefundenen Werte der Äthylenoxidabnahme immer noch beträchtlich unterhalb der theoretischen Kurve.

Anders liegen die Verhältnisse, wie in Abb. 4 dargestellt ist, wenn man annimmt, daß das Äthylenoxid mit dem Wasser zu Äthylenglykol reagiert.

Es handelt sich in diesem Fall um eine Parallelreaktion, die sich, da ja in verdünnter wässeriger Lösung gearbeitet wird, mit einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschreiben lassen sollte. Man erhält in diesem Moment eine sehr gute Übereinstimmung der theoretischen und der experimentellen Zeit/Konzentrations-Funktionen, sowohl bezüglich der Triäthanolaminzunahme wie auch der Äthylenoxidabnahme.



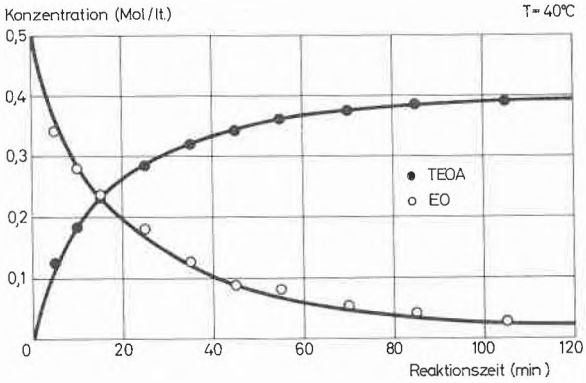


Abb. 4. Umsetzung von Diäthanolamin mit Äthylenoxid. Vergleich der theoretischen mit den experimentell bestimmten Werten (unter Berücksichtigung einer Parallelreaktion erster Ordnung)

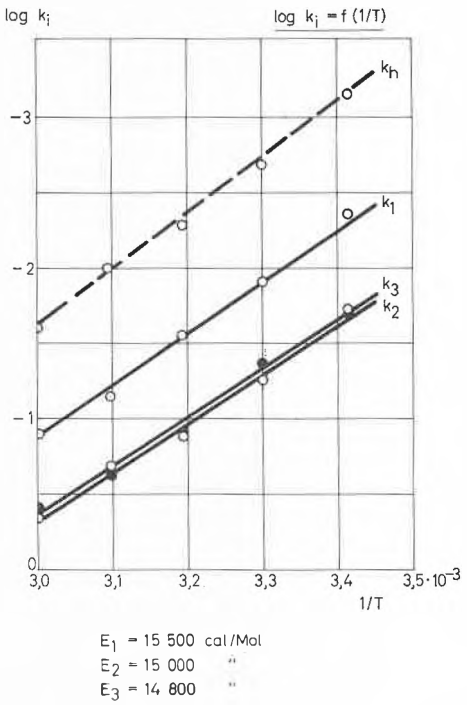


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bei der Äthanolaminsynthese [log $k_i = f\,(1/T)$]

Selbstverständlich stellte dies noch keinen eindeutigen Beweis dafür dar, daß es sich bei der vorliegenden Nebenreaktion wirklich um die Glykolbildung handelt. Zur Verifizierung wurde daher das Äthylenglykol einerseits analytisch nachgewiesen, andererseits die Glykolbildung unter analogen Versuchsbedingungen mit Natriumhydroxid als Katalysator untersucht. Hierbei wurden Geschwindigkeitskonstanten von derselben Größenordnung gefunden, wie sie sich auch bei der Glykolbildung als Nebenreaktion der Äthanolaminsynthese ergeben hatten.

Nachdem nun feststand, daß die Glykolbildung, entgegen den bisherigen Ansichten, eine Nebenreaktion darstellt, die bei der Synthese der Äthanolamine nicht vernachlässigt werden darf, konnte man daran gehen, die Geschwindigkeitskonstanten der Tri-, Di- und Monoäthanolaminbildung im gewünschten Temperaturgebiet zu bestimmen. Durch Untersuchung der Umsetzung von Diäthanolamin mit Äthylenoxid erhielt man die Geschwindigkeitskonstante k_3 der Triäthanolaminbildung. Bei bekanntem k_3-Wert konnte sodann, ausgehend von Monoäthanolamin und Äthylenoxid, die Geschwindigkeitskonstante k_2 der Diäthanolaminbildung bestimmt werden, und in analoger Weise ergab sich dann die Geschwindigkeitskonstante k_1 der Monoäthanolaminbildung. Abb. 5 gibt in der bekannten Darstellung der Arrheniusschen Geraden eine Zusammenstellung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zwischen 20 und 60 °C.

Es zeigt sich, daß die Bildung des Monoäthanolamins aus Ammoniak und Äthylenoxid eindeutig der langsamste Reaktionsschritt ist, während dann die Umsetzungen zu Di- und Triäthanolamin mit praktisch gleicher Geschwindigkeit ablaufen. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten beträgt etwa 1:4:4. Aus der Tatsache, daß die drei Arrheniusschen Geraden praktisch parallel verlaufen, ergibt sich, daß die Aktivierungsenergien der drei Reaktionsschritte von gleicher Größenordnung sind; sie betragen 15,5, 15,0 und 14,8 kcal/Mol für die Mono-, Di- und Triäthanolaminbildung. Damit wird aber auch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten temperaturunabhängig, und die Zusammensetzung der Produkte ist somit nur vom Verhältnis der Edukte und nicht von der Temperatur abhängig.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse von Äthylenoxid, d.h. der Glykolbildung, liegen etwa eine Zehnerpotenz tiefer als diejenigen der Monoäthanolaminbildung. Die Arrheniussche Gerade verläuft ein wenig steiler, und somit wird die Aktivierungsenergie etwas größer. Ein merklicher Einfluß auf die Zusammensetzung der Äthanolamine ergibt sich daher aus dieser Nebenreaktion erst bei bedeutend höheren Temperaturen.

Es ist somit mit Hilfe des aufgestellten mathematischen Modells unter Berücksichtigung der Glykolbildung als Nebenreaktion gelungen, die Äthanolaminsynthese im untersuchten Temperaturbereich kinetisch vollständig zu erfassen.

H. U. Reich, M. Nicolet und P. Guyer
Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

Über die hydrothermale Alterung von Silicagelen*

Silicagele finden in der Technik der Gastrocknung wie auch als Trägermaterialien für Katalysatoren verbreitet Anwendung. Die spezielle Eignung als Adsorptionsmittel und Katalysatorträger basiert insbesondere auf der feinporösen Mikrostruktur ihres Feststoffgerüstes. Silicagele zeichnen sich durch eine große innere Kapillaroberfläche, einen hohen Porositätsgrad wie auch durch ein homogenes Porensystem aus. Diese charakteristischen Strukturkenngrößen lassen sich durch geeignete Wahl der Herstellungsbedingungen in relativ weiten Grenzen variieren. Mitbestimmend für die Eigenschaften von Silicagelen ist sodann ihre chemische Beschaffenheit, die durch oberflächenständige ≡SiOH, d.h. Silanolgruppen, gekennzeichnet ist. Es sind vor allem diese Gruppen, die Silicagel zu einem hydrophilen Adsorptionsmittel stempeln.

Die praktische Verwendbarkeit von Silicagelen setzt voraus, daß die durch die Mikrostruktur bedingten spezifischen Eigenschaften über längere Zeit erhalten bleiben. Diese Forderung ist erfahrungsgemäß nur dann erfüllt, wenn die Mikrostruktur im Dauerbetrieb keine Veränderung erfährt.

Es ist nun aber bekannt, daß die innere Kornstruktur von Silicagelen speziell bei Temperatureinwirkung oberhalb 400 bis 500 °C durch eine Art Sintervorgang erheblich verändert wird. Diese Art von Strukturbeeinflussung wird als thermische Alterung bezeichnet. Verschiedentlich wurde darauf hingewiesen, daß die thermische Alterung in Gegenwart von Feuchtigkeit beschleunigt wird.

Einige anwendungstechnische Probleme haben nun dazu Anlaß gegeben, gerade diese sogenannte *hydrothermale Alterung* eingehender zu studieren. Die Untersuchungen gingen von der Beobachtung aus, daß Silicagele, die bei Temperaturen oberhalb 100 °C während einiger Stunden einer Sattdampfatmosphäre ausgesetzt sind, ihr Adsorptionsvermögen teilweise einbüßen. In der Folge wurde eine Beantwortung der Fragen angestrebt:

- Welche Einflußgrößen sind für die hydrothermale Alterung maßgebend?
- In welchem Ausmaß wirkt sich die Alterung auf die Eigenschaften von Silicagelen aus?
- Welche Konsequenzen ergeben sich für die praktische Anwendung von Silicagelen?

Wie bereits erwähnt, lassen sich die wichtigsten Eigenschaften von Silicagelen einerseits auf Strukturkenngrößen, wie spezifische Oberfläche, Porenvolumen und Porengröße, zurückführen, andererseits auf den Silanolgruppengehalt bzw. den Gehalt an chemisch gebundenem Wasser.

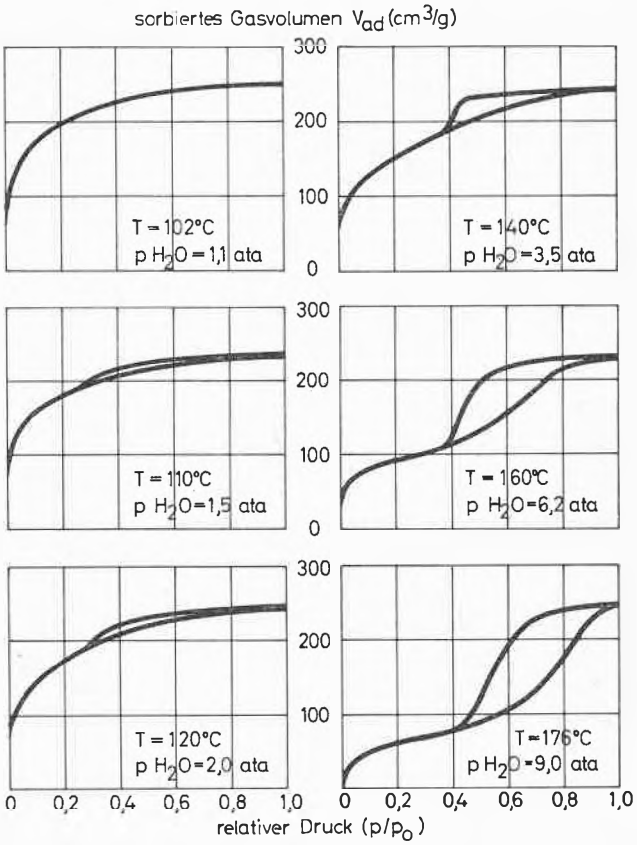


Abb. 1. Stickstoff-Adsorptionsisothermen von hydrothermal gealtertem engporigem Silicagel. Behandlungsdauer 4 Stunden

Diese Kennwerte bildeten denn auch die Grundlage zur Beurteilung des Alterungsvorganges, wobei im wesentlichen folgende Methoden zur Anwendung gelangten:

- Die Ermittlung von spezifischer Oberfläche, mittlerem Porenradius und Porengrößenverteilung erfolgte mittels der Adsorptions- und Desorptionsisotherme von Stickstoff am porösen Feststoff.
- Das Porenvolumen und der Porositätsgrad wurden einerseits mittels der Adsorptionsmethode bestimmt, andererseits aus der scheinbaren und der wahren Dichte des porösen Feststoffes berechnet.
- Der Silanolgruppengehalt ließ sich, mit einigen Einschränkungen allerdings, aus dem Wasserverlust bei der Temperung bei 1000 °C bestimmen.

* Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, 25. September 1965, in Genf.

Das Verhalten der erwähnten Kenngrößen unter dem Einfluß von Temperatur, Wasserdampfdruck und Alterungsdauer kann anhand einiger graphischer Darstellungen veranschaulicht werden; die nachfolgend wiedergegebenen Meßergebnisse beschränken sich auf die Alterung von engporigem Silicagel.

In Abb. 1 sind die Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Stickstoff für einige typische Alterungsprodukte dargestellt. Die Adsorptionsisotherme des bei 102 °C erhaltenen Alterungsproduktes entspricht dabei annähernd derjenigen des Ausgangsproduktes. Es zeigt sich, daß bei konstanter Behandlungsdauer die Desorptionshysteresis mit zunehmender Alterungstemperatur immer deutlicher in Erscheinung tritt. Dies steht vor allem in krassem Gegensatz zu der rein thermischen Alterung von engporigem Silicagel, deren Alterungsprodukte praktisch immer Adsorptionsisothermen vom Langmuir-Typ liefern.

Im weiteren zeigt Abb. 2 die Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von der Behandlungsdauer, wobei die Temperatur als Parameterwert auftritt:

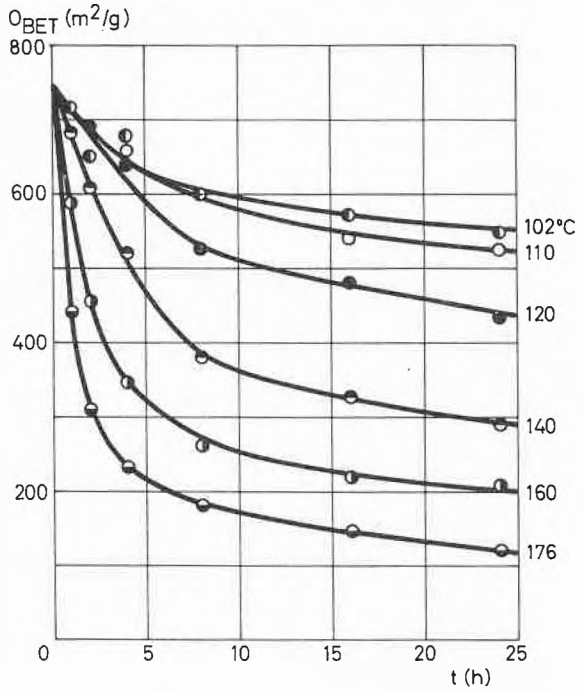


Abb. 2. Spezifische Oberfläche in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer

Da die entsprechenden Versuche unter Sattdampfbedingungen durchgeführt wurden, kann jeder Temperatur ein definierter Wasserdampfdruck zugeordnet werden; dieser beträgt bei 102 °C beispielsweise 1,1 ata, bei 176 °C 9 ata. Entsprechend der graphischen Darstellung erweist sich der Oberflächenabbau sowohl als zeitwie auch als temperatur- oder wasserdampfdruckabhängig. Die Oberflächen streben in allen Fällen einem von der Temperatur abhängigen Endwert zu. Das Ausmaß der Oberflächenverringerung nimmt speziell bei Temperaturen von 160 und 176 °C erhebliche Werte an, weisen doch die entsprechenden Produkte zum Teil Oberflächen von weniger als 200 m^2/g auf, gegenüber einem Anfangswert von 730 m^2/g.

Der Oberflächenabbau ist gleichzeitig von einer Porenerweiterung begleitet, wie dies aus den Abbildungen 3 und 4 ersichtlich wird:

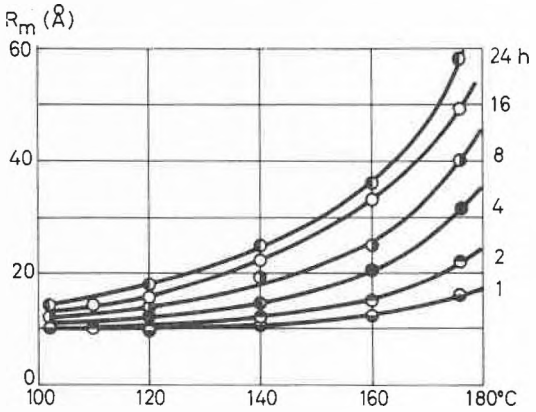


Abb. 3. Mittlerer Porenradius in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur (Sattdampf)

Abb. 3 zeigt den mittleren Porenradius in Abhängigkeit von der Temperatur. In Abb. 4 sind Porengrößenverteilungskurven einiger typischer Alterungsprodukte wiedergegeben. Es geht daraus hervor, daß durch hydrothermale Alterung eines engporigen Silicagels mittel- und weitporige Silicagele erzeugt werden, weisen doch die entsprechenden handelsüblichen Produkte mittlere Porenradien von 20 bis 40 Å auf, während engporige Silicagele durch Porenradien von 8 bis 10 Å gekennzeichnet sind.

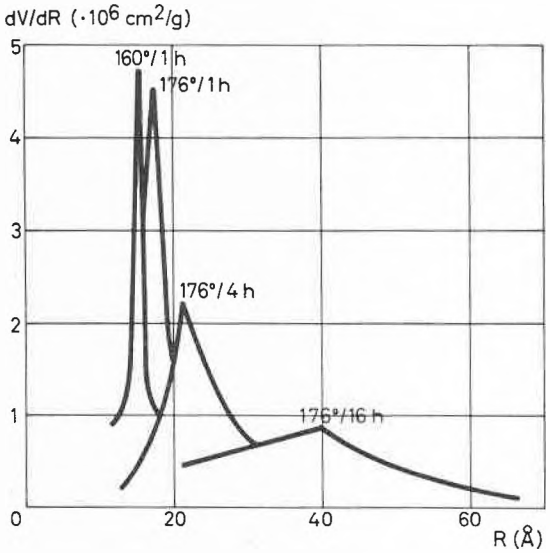


Abb. 4. Veränderung der Porengrößenverteilung bei verschiedenen Alterungsbedingungen

Eine Vergrößerung des mittleren Porenradius durch sekundäre Einflüsse kann einerseits darin bestehen, daß sich das gesamte Porensystem gleichmäßig ausweitet; andererseits kann sie die Folge der Bildung eines neuen Systems größerer Poren sein. Die Porengrößenverteilungen zeigen, daß das erstere Modell Gültigkeit haben muß, indem eine Verschiebung des gesamten Porengrößenspektrums nach größeren Radien hin erfolgt.

Die Bildung zusätzlicher Poren widerspricht auch dem erstaunlichen Befund, wonach das Porenvolumen und damit die Porosität durch die Alterung nicht beeinflußt wird. Für sämtliche Alterungsprodukte von engporigem Silicagel wurde eine Streuung der Volumenmeßwerte von $\pm 4\%$ um einen Mittelwert von 0,364 cm^3/g beobachtet.

Schließlich erwies sich der Silanolgruppengehalt, angegeben in mMol Wasser pro g Silicagel, als linear abhängig von der spezifischen Oberfläche, wie dies aus Abb. 5 ersichtlich ist:

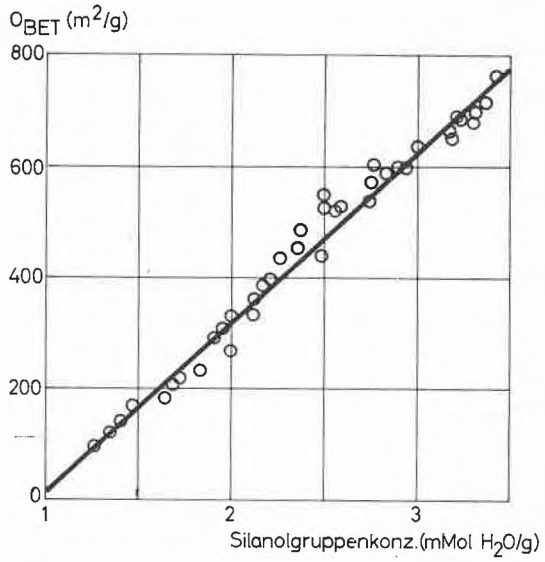


Abb. 5. Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche und Wassergehalt bzw. Silanolgruppenkonzentration

Ein Silanolgruppengehalt von 2 mMol Wasser/g Silicagel entspricht z. B. einer Oberflächenkonzentration von 0,25 OH-Gruppen pro Siliciumatom. Dies bedeutet, daß im entsprechenden Silicagel an jedes vierte Siliciumatom eine Silanolgruppe gebunden ist. Der enge Zusammenhang zwischen Silanolgruppengehalt und spezifischer Oberfläche weist auf eine chemische Ursache der Strukturveränderung hin.

Die Tatsache, wonach die in Abb. 5 dargestellte Gerade bei einer extrapolierten Oberfläche von einigen wenigen m^2/g noch einen Silanolgruppengehalt von etwa 1 mMol Wasser/g aufweist, ist insbesondere durch die Analysenmethode bedingt. Die Produkte wurden vorgängig der Temperung bei 150 °C am Hochvakuum während 24 Stunden getrocknet. Unter diesen Bedingungen enthalten Silicagele stets noch physikalisch adsorbiertes Wasser, das unter Temperungsbedingungen desorbiert, das aber zur Vereinfachung nicht vom chemisch gebundenen Wasser unterschieden wurde.

Die bisher erwähnten Versuchsresultate beziehen sich durchwegs auf die Sattdampfbehandlung von Silicagel. Temperatur und Wasserdampfdruck müssen dabei vorerst als gleich wichtige Einflußfaktoren bei der hydrothermalen Alterung angesehen werden. Zur Beurteilung, welche der beiden Variablen die Strukturveränderung aber maßgeblich beeinflußt, wurden analoge Alterungsversuche mit überhitztem Wasserdampf durchgeführt. Es zeigte sich dabei, daß der Alterungsgrad praktisch nur durch das Ausmaß des Wasserdampfdruckes, nicht aber durch die Temperatur beeinflußt wird, wie dies aus den Abbildungen 6 und 7 hervorgeht:

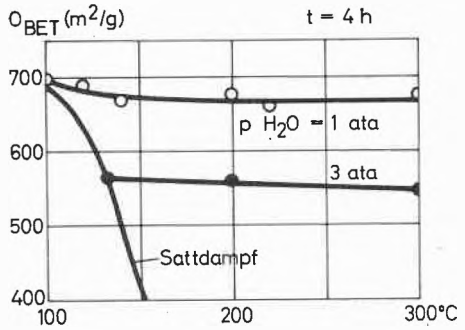
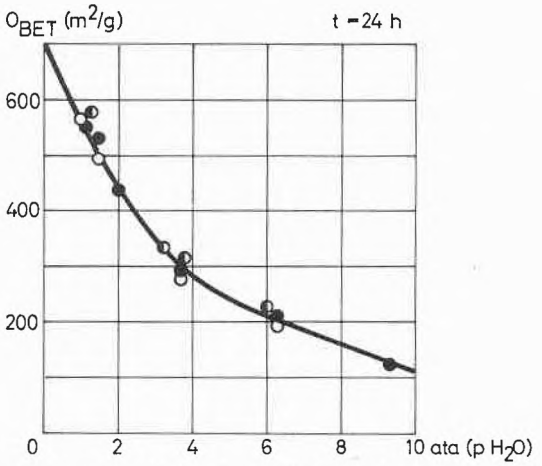


Abb. 6. Spezifische Oberfläche in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur (überhitzter Wasserdampf)

In Abb. 6 gibt die linke Kurve die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Oberfläche unter Sattdampfbedingungen an, während die beiden annähernd horizontalen Kurvenäste dieselbe Abhängigkeit bei überhitztem Wasserdampf darstellen. Werden sodann die



◐ 176°C, p H_2O variabel (Behandlung mit überhitztem H_2O-Dampf)
● T und p H_2O variabel (Sattdampfbehandlung dynamisch)
o T und p H_2O variabel (Sattdampfbehandlung im Autoklaven)

Abb. 7. Spezifische Oberfläche in Abhängigkeit vom Wasserdampfdruck

Oberflächenwerte in Abhängigkeit vom Dampfdruck dargestellt, so lassen sich gemäß Abb. 7 sämtliche Meßwerte durch ein und dieselbe Funktion wiedergeben, und zwar unabhängig davon, ob die Alterung unter Sattdampfbedingungen oder mit überhitztem Wasserdampf durchgeführt wurde.

Diese Ergebnisse besagen, daß für die hydrothermale Alterung von Silicagelen einzig und allein der Wasserdampfdruck als treibende Kraft in Erscheinung tritt.

Wenn sich die vorangehenden Resultate alle auf engporiges Silicagel bezogen, so darf erwähnt werden, daß für mittel- und weitporige Silicagele im wesentlichen dieselben Aussagen Gültigkeit haben.

Die vorliegenden Untersuchungen führten also zum Befund, daß die Strukturumwandlung von Silicagel durch hydrothermale Alterung bestimmten Gesetzmäßigkeiten folgt. Während das Porenvolumen des Ausgangsproduktes erhalten bleibt, wird die spezifische Oberfläche unter dem Einfluß von Wasserdampf verringert, die Poren aber gleichzeitig erweitert. Der Oberflächenabbau ist von einem Silanolgruppenverlust begleitet. Diese Vorgänge können qualitativ anhand des einfachen, in Abb. 8 dargestellten Modells veranschaulicht werden:

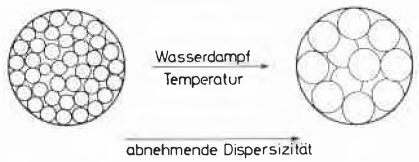


Abb. 8. Modelldarstellung des Alterungsvorganges

Die poröse Grundsubstanz des Silicagels ist als Mischung von Feststoffteilchen und kapillaren Hohlräumen aufzufassen. Durch die hydrothermale Alterung schließen sich einzelne Feststoffpartien zusammen, wobei die äußere Form des Grundkörpers, also z. B. des Silicagelkornes, erhalten bleibt. Die Anteile an Gerüstsubstanz und Hohlräumen bilden nach der Alterung ein gröberdisperses System. Dieses einfache Modell steht vollkommen in Einklang mit den Messergebnissen und findet auch gewisse Parallelen in der Entwässerung von Tonerdehydraten.

Es stellt sich nun noch die Frage, welcher Art die chemischen Vorgänge sein müssen. Es erscheint im ersten Moment paradox, daß unter der Einwirkung von Wasserdampf eine Dehydratisierung des Silicagels stattfindet, wobei dem Wasserdampf gewissermaßen die Rolle eines Katalysators zugewiesen werden kann. Ausgehend von der Herstellung, d.h. der Kondensation von Kieselsäure, ist Silicagel als räumliches Gebilde von Silicium-Sauerstoff-Tetraedern in Form von Ketten oder Schichten aufzufassen. Die Kondensation ist durch Kettenabbrüche gekennzeichnet, die dann eintreten, wenn reaktionsfähige Silanolgruppen in eine räumliche Isolation gelangen. Die Oberfläche des Feststoffgerüsten kann, wie dies in Abb. 9 dargestellt ist, einerseits isolierte Silanolgruppen enthalten, andererseits Siloxangruppen, d.h. Silicium-Sauerstoff-Brücken aufweisen, die durch Kondensation benachbarter Silanolgruppen entstanden sind.

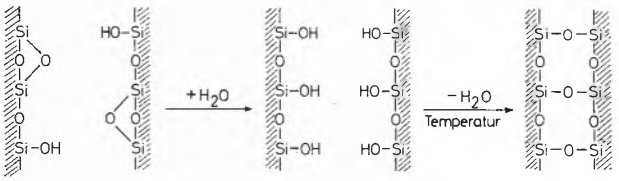


Abb. 9. Reaktionsschema für den Alterungsvorgang

Unter dem Einfluß von Wasserdampf kann eine partielle Rehydratisierung der Siloxangruppen stattfinden, wodurch eine thermodynamisch begünstigte Umgruppierung der Siloxanbindungen resultiert. Dies führt zu einer weiteren Vernetzung bzw. einem Zusammenschluß kleinerer Feststoffpartikel, wie dies im vorangehenden Modell angedeutet wurde.

Abschließend soll noch kurz auf einige wichtige Konsequenzen der hydrothermalen Alterung für die praktische Anwendung von Silicagelen hingewiesen werden:

- Die Untersuchungen zeigen, daß Silicagele sich nur dann für die Trocknung von heißen, feuchten und unter Druck stehenden Gasen eignen, wenn der Feuchtigkeitsgehalt einen Partialdruck von 1 ata nicht übersteigt.
- Silicagele lassen sich mit Wasserdampf von mehr als 1 ata Druck nur unter einem Aktivitätsverlust regenerieren.
- Silicagele eignen sich, selbst wenn alle anderen Voraussetzungen erfüllt sind, nicht als Katalysatorträger, wenn bei der durchzuführenden katalytischen Reaktion Wasserdampf in einem Partialdruck von mehr als 1 ata anfällt. Es gilt dies für einige Oxydationsreaktionen unter Druck.
- Und schließlich ermöglicht es die hydrothermale Alterung, aus handelsüblichen Silicagelen modifizierte Produkte mit definierter Oberfläche, in weiten Grenzen variierender Porengröße und mit verschiedenen adsorptiven Eigenschaften herzustellen.

Diese Studien wurden zum Teil mit Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung ausgeführt; wir möchten dem Forschungsrat unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

B. Böhlen, M. Bühlmann und A. Guyer

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

Chronique Chronik Cronaca

Edgar Crasemann 70jährig

Am 29. Januar vollendet Prof. Dr. EDGAR CRASEMANN, ordentlicher Professor für spezielle Agrikulturchemie (besonders Fütterungslehre) und Vorstand des Institutes für Tierernährung an der Eidgenössischen Technischen Hochschule, sein 70. Lebensjahr.

Professor CRASEMANN wurde in Strättligen (Kanton Bern) geboren. Von 1915 an studierte er an der Abteilung für Landwirtschaft an der ETH und erhielt 1920 das Diplom als dipl. ing. agr. Anschließend war er Assistent und Mitarbeiter bei Professor GEORG WIEGNER am Agrikulturchemischen Institut der ETH und promovierte 1924 mit einer Arbeit über Futterkonservierung. Diese Arbeit war richtungsweisend für den jungen Forscher und war der Ausgangspunkt intensiver Studien über das praktisch wichtige Problem der Futtermittelkonservierung. Das unter WIEGNER neugegründete Institut für Tierernährung bot CRASEMANN die Möglichkeit, diese Untersuchungen auf breiter Basis auszuführen. Die dabei erzielten Ergebnisse, verbunden mit einer zweckmäßigen Beratungstätigkeit in der Praxis, trugen wesentlich zur Einführung und Verbreitung verbesserter Konservierungsverfahren (besonders Silofutterherstellung) in der Schweiz bei.

Nach dem Tode WIEGNERS wurde CRASEMANN 1936 zum außerordentlichen Professor für spezielle Agrikulturchemie (besonders Fütterungslehre) und gleichzeitig zum Vorstand des nun selbständigen Institutes für Haustierernährung gewählt; 1943 erfolgte die Beförderung zum Ordinarius für das gleiche Fachgebiet.

Das Problem der nutzbringenden Verwertung betriebseigener Futtermittel und ihrer wichtigsten Komponenten hat den Jubilar weiterhin stark beschäftigt. Diese Untersuchungen wurden vertieft durch eingehende Respirationsversuche an verschiedenen Tierarten. Langjährige Messungen der Nettoenergien reiner Nährstoffe bezweckten die Erweiterung der Unterlagen für die Futtermittelbewertung nach dem Kellnerschen Stärkewert.

In den letzten Jahren sind im CRASEMANNschen Institut durch die Einführung neuer Arbeitsmethoden insbesondere die Bildung flüchtiger Fettsäuren und die Proteinsynthese im Pansen untersucht worden. Gleichzeitig sind Untersuchungen über den Schwefelstoffwechsel der Ratte und des Schweines sowie über die Zusammenhänge zwischen der Zusammensetzung des Futterfettes und des Körperfettes begonnen worden (SCHÜRCH, LANDIS, PRABUKI u. a.). Auch die Bedeutung und der Einsatz verschiedener Wirkstoffe (Vitamine, Antibiotika usw.) in der Tierernährung ist durch viele eigene Versuche abgeklärt worden.

Diese weitgespannten Arbeitsgebiete konnten nur dank einer gründlichen Sachkenntnis und dem unermüdlichen Interesse für alle Probleme in der Tierernährung bewältigt werden. Viele Fachkommissionen haben aus der großen Erfahrung CRASEMANNS Nutzen gezogen und sind ihm für seine tatkräftige Mitarbeit dankbar. Seine wissenschaftliche Tätigkeit ist im In- und Ausland durch zahlreiche Ehrungen ausgezeichnet worden, von denen lediglich die Verleihung der Ehrendoktorate der Veterinärmedizinischen Fakultät der Universität Zürich (1959) sowie der Landwirtschaftlichen Hochschule Stuttgart-Hohenheim (1963) erwähnt werden sollen.

EDGAR CRASEMANN darf sich auch als Mensch höchster Wertschätzung erfreuen. Kollegen, Mitarbeiter und Studenten schätzen seine offene und gerade Wesensart und seinen gesunden Sinn für echte Gemütlichkeit.

Ein großer Kreis von Freunden, Kollegen und Schülern entbieten Professor CRASEMANN die herzlichsten Glückwünsche zu seinem Geburtstag und wünschen ihm Gesundheit für viele weitere Jahre. *H. Neukom*

Der Dechema-Preis 1964 der Max-Buchner-Forschungsstiftung in der Höhe von DM 10000,– wurde Dipl.-Chem. EWALD KATZSCHMANN, Chemische Werke Witten, zuerkannt für sein Verfahren zur Gewinnung von aromatischen Polycarbonsäuren und deren Ester, insbesondere Terephthalsäure-dimethylester, durch katalytische Oxydation von Alkylaromaten, wie *p*-Xylol, unter Verwendung von Sauerstoff. Mit diesem in zahlreichen Ländern lizenzierten Verfahren wurde ein bedeutender Fortschritt in der Herstellung von Rohstoffen für vollsynthetische Fasern erzielt.

Der Heinrich-Wieland-Preis 1965 wurde Dr. W. STOFFEL, Privatdozent am Physiologisch-Chemischen Institut der Universität Köln, verliehen für seine Arbeiten zum Abbau der Polyensäuren sowie zur Biosynthese dieser Verbindungen.

Die Auer-Medaille des Vereins Österreichischer Chemiker erhielt Prof. Dr. H. KRAINER, Forschungsdirektor der Krupp AG, Essen, für seine Beiträge zur Metallchemie technischer Hartstoffe und Stähle.

Die Carl-Duisberg-Plakette der Gesellschaft Deutscher Chemiker wurde Prof. Dr. C. WURSTER, Vorsitzender des Aufsichtsrates der Badischen Anilin & Soda-Fabrik in Ludwigshafen, an seinem 65. Geburtstag verliehen.

Die American Chemical Society verlieh Prof. Dr. G. FRITZ, Direktor des Instituts für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe, den *Frederic Stanley Kipping Award* in Anerkennung seiner Untersuchungen an Siliciumverbindungen.

Den von der American Society of Mechanical Engineers und dem American Institute of Chemical Engineers gestifteten *Max Jakob Memorial Award* erhielt Prof. Dr. ERNST SCHMIDT, emerit. Ordinarius der Technischen Hochschule München, für seine Leistungen auf dem Gebiete der Wärmeübertragung.

Universität Genf. Die naturwissenschaftliche Fakultät hat Dr. DESIMIR JANJIK, bisher Professeur associé für spezielle anorganische Chemie, zum Extraordinarius befördert.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 27. Januar: Prof. Dr. D. J. CRAM (University of California, Los Angeles), Chemistry of Paracyclophanes. – 10. Februar: Prof. Dr. P. GRASSMANN (ETH, Zürich), Anwendung der Optimierungsverfahren in der chemischen Industrie.

Berner Chemische Gesellschaft. 4. Februar: Prof. Dr. D. J. CRAM (University of California, Los Angeles), Chemistry of Paracyclophanes. – 11. Februar: Prof. Dr. U. HOFMANN (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg), Die Elektronenmikrosonde in ihrer Anwendung auf die antike Keramik.

Chemische Gesellschaft Zürich. 26. Januar: Prof. Dr. D. J. CRAM (University of California, Los Angeles), Chemistry of Paracyclophanes. – 9. Februar: Prof. Dr. G. QUINKERT (Lehrstuhl für theoretische Chemie des Technischen Hochschule Braunschweig), Aus der Chemie der Cyclanone.

Photographisches Kolloquium der ETH, *Zürich.* 27. Januar: Dipl. Ing. K. BERNATH (PTT, Bern), Aus der Praxis des Farbfernsehens (mit Demonstrationen). – 10. Februar: Prof. Dr. O. Süs (Kalle AG, Wiesbaden-Biebrich), Reproduktionsverfahren auf der Basis der Bildung hochmolekularer Verbindungen im Licht durch Photopolymerisation, Dimerisierung, Vernetzung und Zersetzungsreaktionen.

Kolloquium über Makromolekulare Chemie. 3. Februar: Dr. GERRENS (Badische Anilin- & Sodafabrik AG, Ludwigshafen am Rhein), Fällungspolymerisation.

Société Chimique de Genève. 3 février: M. D. J. CRAM (University of California, Los Angeles), Chemistry of Paracyclophanes.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de Chimie. 19. Januar: PD Dr. G. SCHRÖDER (Karlsruhe), Moleküle mit fluktuierenden Bindungen. – 26. Januar: Prof. Dr. H. DIEHL (Basel), Deuteronen – Kernresonanzspektroskopie.

ILMAC *1966.* Die 3. Internationale Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie, die nach dem grundsätzlich angenommenen dreijährigen Turnus eigentlich schon 1965 fällig gewesen wäre, aber mit Rücksicht auf ausländische Veranstaltungen mit verwandter Zielsetzung um ein Jahr hinausverlegt wurde, wird vom 17. bis 22. Oktober 1966 stattfinden. Die Anmeldefrist für Aussteller läuft bis zum 31. Januar 1966. Wie die Veranstaltungen von 1959 und 1962 wird auch die ILMAC 1966 von Fachtagungen begleitet sein. Veranstalter ist der Schweizerische Chemiker-Verband in Verbindung mit der Schweizer Mustermesse in Basel.

Internationale Fördermittelmesse IFM *66.* Vom 8. bis 17. Februar 1966 findet in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel eine Internationale Fördermittelmesse statt, an der die führenden Werke Europas und der USA vertreten sein werden.

8. Didacta. Ebenfalls in der Schweizer Mustermesse Basel findet vom 24. bis 28. Juni 1965 die 8. Didacta, Europäische Lehrmittelmesse, statt.

Internationale Vortragstagung über grenzflächenaktive Stoffe. Das Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften in Berlin veranstaltet gemeinsam mit der Chemischen Gesellschaft der DDR vom 29. bis 31. März 1966 in Berlin die dritte Internationale Vortragstagung über grenzflächenaktive Stoffe. Diese Tagung wird Probleme der Chemie und der physikalischen Chemie grenzflächenaktiver Stoffe sowie die Analyse und ihre Anwendung in den verschiedenen Industriezweigen behandeln. Auskunft erteilt die Deutsche Akademie der Wissenschaften, Institut für Fettchemie, Rudower Chaussee 5, 1199 Berlin-Adlershof.

Technorama. Der Verein für ein Schweizerisches Technisches Museum hat seine 10. Generalversammlung auf den 23. April 1966 festgesetzt. Sie wird nachmittags 15 Uhr im Kongreßhaus Zürich stattfinden. Interessenten wenden sich an Herrn H. C. EGLOFF, Gebrüder Sulzer AG, Winterthur.

Interpack. Vom 12. bis 18. Mai 1966 findet in Düsseldorf eine Internationale Messe für Verpackungsmaschinen, Verpackungsmittel und Süßwarenmaschinen statt. Auskunft: Nordwestdeutsche Ausstellungs- und Messe-Gesellschaft mbH (NOWEA), Messegelände, D-4 Düsseldorf 10.

Die 65. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e. V. findet vom 19. bis 22. Mai 1966 in Freudenstadt (Schwarzwald) statt. Als Hauptthema wurde gewählt: Materie unter hohen Drucken mit besonderer Berücksichtigung fluider Zustände. Anfragen sind zu richten an Dr. L. SIEG, Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, Varrentrappstraße 40–42, D-6 Frankfurt am Main.

4. Kongreß der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieurwesen. Anläßlich der Internationalen Ausstellung für Chemie- und Erdöl-Technik in London findet vom 15. bis 24. Juni 1966 der 4. Kongreß der Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen statt. Er steht unter dem Hauptthema: Technologische und wirtschaftliche Zusammenhänge bei Produktionsanlagen, das in sechs Symposien aufgeteilt wird. Nähere Auskunft: 4. Kongreß der E.F.C.E., The Institution of Chemical Engineers, 16 Belgrave Square, London S.W. 1.

11. Internationales Symposium über Verbrennung. Dieses Symposium findet vom 14. bis 20. August 1966 an der University of California, Berkeley (California, USA), statt. Die Themen lauten: Chemische Kinetik und Energieübertragung in hoch erhitzten Gasen. Heterogene Verbrennung, «supersonic combustion». Auskunft erteilt The Combustion Institute, 986 Union Trust Buildung, Pittsburgh (Pa.) 15219 (USA).

17. Tagung des CITCE. Die 17. Tagung des Comité International de Thérmodynamique et de Cinétique Electrochimique wird vom 5. bis 13. September 1966 in Tokio und Kyoto (Japan) abgehalten. Die Hauptthemen sind: 1. Fundamentalprobleme der Korrosion, der Passivierung, der galvanischen Niederschläge und der Batterien. 2. Organische Elektrochemie. Außerdem werden Sitzungen aller Sektionen des CITCE und zwei allgemeine Diskussionen über «Brennstoffzellen» und «Geschmolzene Salze» stattfinden. Korrespondenzen betreffend Teilnahme an der Tagung oder Anmeldung von Vorträgen sind an Professor S. TAJIMA, National Secretary for Japan, CITCE, Laboratory of Electrochemistry, Department of Industrial Chemistry, Tokyo City University, 1 Fukazawa, Setagaya-ku, Tokyo (Japan), oder an Dr. M. FLEISCHMANN, Secretary General of CITCE, Department of Physical Chemistry, University of Newcastle upon Tyne, Newcastle upon Tyne 1 (England), zu richten. Zusammenfassungen der Vorträge müssen vor dem 1. März und ausführliche Zusammenfassungen vor dem 1. Mai 1966 eintreffen.

Die Deutsche Gesellschaft für Geschichte der Medizin, Naturwissenschaft und Technik und die Hauptgruppe Technikgeschichte im Verein Deutscher Ingenieure halten 1966 ihre gemeinsame Jahrestagung in der Zeit vom 31. August bis 3. September 1966 in Braunschweig ab.

Internationale Konferenz über Koordinationschemie. Vom 5. bis 9. September 1966 veranstaltet die Schweizerische Chemische Gesellschaft in Zusammenarbeit mit der IUPAC in St. Moritz (Schweiz) die 9. Internationale Konferenz über Koordinationschemie. Auskunft erteilt Dr. R. GUT, IX. I. C. C. C., Laboratorium für anorganische Chemie der ETH, Universitätstraße 6, 8006 Zürich.

II. Internationale Chemie-Ausstellung. Vom 7. bis 13. September 1966 veranstalten die Sezione Lombarda der Società Chimica Italiana und die Associazione Italiana d'Ingegneria Chimica in Mailand die II. Internationale Chemie-Ausstellung und den XVIII. Internationalen Kongreß «Tage der Chemie». Die Veranstaltung entspricht etwa der deutschen Achema. Der Kongreß gliedert sich in drei Abschnitte: 1. Tage der Chemie; 2. Europäische Tage des chemischen Ingenieurwesens; 3. Technische Vorträge zu Ausstellungsobjekten. Die Adresse lautet: II. Internationale Chemie-Ausstellung, Generalsekretariat, Piazzale Rudolfo Morandi 2, Mailand (Italien).

Symposium über Gaschromatographie. Das 6. Internationale Symposium über Gaschromatographie der Gas Chromatography Discussion Group des Institute of Petroleum findet an der Katholischen Universität Rom vom 20. bis 23. September 1966 statt. Die Themen: Prinzipien, Technik, neue Anwendungen der Gaschromatographie. Kombination der Gaschromatographie mit andern Methoden zur Lösung analytischer Probleme. Neue Prinzipien und Techniken in Verbindung mit anderen Arten der Chromatographie. Auskunft erteilt Dr. A. B. LITTLEWOOD, School of Chemistry, The University, Newcastle upon Tyne 1 (England).

Internationaler Kunststoffkongreß 1966. Als Auftakt zur 4. Internationalen Kunststoffmesse «macroPlastic», die vom 19. bis 26. Oktober 1966 in Utrecht (Holland) stattfindet, wird am 17., 18. und 19. Oktober 1966 im Internationalen Kongreßzentrum RAI in Amsterdam ein Internationaler Kunststoffkongreß zum Thema «Verarbeitung von Polymeren zu Fertigteilen» veranstaltet. Während der Tagung wird man sich auch mit dem Thema «Gebrauchseigenschaften von Kunststoffprodukten in Abhängigkeit von Materialeigenschaften und Verarbeitungsbedingungen» befassen. Näheres ist zu erfahren durch das Sekretariat, Kongreßbüro, Königliche Niederländische Messe, Vredenburg 49, Utrecht (Holland).

Das Jahrestreffen 1966 der Verfahrens-Ingenieure wird vom 19. bis 21. Oktober 1966 in Hamburg stattfinden. Auskunft erteilt die Verfahrenstechnische Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure, Postfach 10250, 4 Düsseldorf 10.

Kernwissenschaftliche Veröffentlichungen. Die Internationale Atomenergie-Organisation (IAEO) hat einen neuen Katalog aller ihrer im Verkauf befindlichen Veröffentlichungen herausgegeben. Adresse: Auslieferungsstelle für Veröffentlichungen, Internationale Atomenergie-Organisation, Kärntner Ring 11, Wien 1 (Österreich).

Journal of Materials heißt eine neue Zeitschrift, die ab April 1966 von der ASTM (American Society for Testing and Materials) herausgegeben wird. Die Zeitschrift, die Aufsätze über neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Werkstoffprüfung und -technologie veröffentlichen wird, soll vierteljährlich erscheinen. Der Abonnementspreis beträgt $ 15.00.

Eine Dokumentationszentrale für Radiochemie wurde am Strahlenforschungsinstitut der Universität in Notre Dame, Indiana (USA), eingerichtet. Hier soll die gesamte erreichbare Literatur über chemische Reaktionen, die durch Strahlen ausgelöst werden, gesammelt, ausgewertet und an Interessenten in aller Welt vermittelt werden.

Union Carbide Europa S.A. hat seine europäische Vertriebszentrale seit achtzehn Jahren in Genf. Da zurzeit ein umfangreiches petrochemisches Werk in Belgien erbaut wird, soll die Vertriebsleitung für diese Produktengruppe nach Belgien verlegt werden. Die Gruppe «Industrieprodukte» wird in Genf bleiben.

Ionics Inc., Watertown, Massachusetts (USA), gibt bekannt, daß die Firma Liaison S.A. in Genf künftig Interessenten und Kunden in Europa beraten wird über elektrochemische Verfahren der chemischen und Nahrungsmittelindustrie sowie über Ionics' Elektrodialyse und die hiermit zusammenhängenden elektrochemischen Verfahren.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Bericht über die Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1965

Nach der Neuwahl des Vorstandes an der Generalversammlung 1965 mußte er sich auch neu konstituieren. Wie seine Zusammensetzung, ist auch die Verteilung der Chargen mit einer Ausnahme gleich geblieben. Das neue Vorstandsmitglied, Prof. Dr. E. GROB, Universität Bern, hat den Vorsitz der wissenschaftlichen Kommission übernommen. Ihm liegt damit die weitschichtige Aufgabe ob, die wissenschaftliche Tätigkeit unseres Verbandes zu koordinieren und zu fördern. – Die administrativen Arbeiten verliefen im üblichen Rahmen. Erfreuliches mischte sich mit Ärgerlichem, das Gesamtresultat dürfte durchaus positiv sein. Ich möchte wünschen, daß sich alle unsere Mitglieder mit Anregungen und Werbung neuer Mitglieder vermehrt an der Verbandstätigkeit beteiligen. – Der Schweizerische Chemiker-Verband hat einen Versuch unternommen, mit schweizerischen Vereinigungen, die sich wissenschaftlich im engeren oder weiteren Sinne mit Chemie betätigen, Kontakte aufzunehmen und sie zu einem schweizerischen Treffen für Chemie anläßlich der ILMAC 1966 (17. bis 22. Oktober) in Basel einzuladen. An einer Zusammenkunft in Olten im Oktober 1965 zeigte sich erfreuliches Interesse. Die aktive Mitwirkung an dem geplanten Treffen bleibt wegen anderweitiger Inanspruchnahme einiger Gesellschaften vielleicht etwas hinter den Erwartungen zurück. Wir hoffen dennoch, daß sich ein ansehnlicher Patronatskreis bilden wird.

Arbeitstagungen

An der Wintertagung am 6. Februar 1965 in Basel wurde das Thema «Sicherheit in der chemischen Industrie» behandelt. Mit Umsicht hat PD Dr. W. JENNY eine bedeutende Vortragsreihe zusammengestellt (siehe *Chimia 19* [1965] 49), die in weiten Kreisen stark interessierte Aufnahme fand. Fünf Hauptvorträge, die in der Folge in der *Chimia* veröffentlicht wurden, sind noch in einem Sonderdruck zusammengefaßt worden. – Ein ursprünglich im Juni geplanter Besuch der EMPA-Hauptabteilungen A und B in Dübendorf mußte auf den 1. Oktober verschoben werden. So blieb es 1965 bei diesen beiden Anlässen. Unsere Mitglieder erschienen über Erwarten zahlreich in Dübendorf, wo nach einleitenden Worten durch Prof. Dr. E. BRANDENBERGER in kleinen Gruppen sehr instruktive Führungen stattfanden. Mancher Besucher hat wohl neben vielseitigen Orientierungen die Anregung erhalten, gelegentlich Einzelheiten weiter zu verfolgen. Dazu bietet die EMPA jederzeit die Möglichkeit.

Mitgliederbewegungen 1965

Mitgliederbestand am 1. Januar 1965		1143
Eintritte	42	
Austritte	39	
Abgereist	2	
Gestorben	6	
	47	
Abnahme		5
Bestand am 1. Januar 1966		1138

Durch den Tod haben wir folgende Mitglieder verloren:

H. E. Hauswirth. dipl. Chem., Wohlen
Dr. P. Müller, Basel
Prof. Dr. H. Pallmann, Zollikon
D. Pedrioli, dipl. Chem., Basel
Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg im Breisgau
W. Stöckli, dipl. Chem., Thun

Allen diesen Toten gedenken wir in Verehrung. Besonders dankbar wollen wir aber dem Nobelpreisträger Dr. Paul Müller, Basel, dem schweizerischen Schulratspräsidenten Prof. Dr. Hans Pallmann, Zürich, und dem Pionier der makromolekularen Chemie und Nobelpreisträger Prof. Dr. Hermann Staudinger, Freiburg im Breisgau, sein. Ihre hervorragenden Leistungen werden Marksteine bleiben.

Gesellschaftliches

Das Jahresessen nach der Generalversammlung 1965 fand in der «Schlüsselzunft» in Basel statt und dürfte mit etwas zu großer Kelle angerichtet gewesen sein. Die Kostspieligkeit drückte jedenfalls auf die Teilnehmerzahl. Zu einen Imbiß und einem kurzen Kolloquium versammelten sich die Teilnehmer nach der EMPA-Besichtigung.

Auswärtiges

Mit zahlreichen Vereinigungen ähnlicher Zielsetzung pflegten wir den üblichen Austausch unserer Mitteilungen. Ende April 1965 tagten die Vorstände der beiden Europäischen Föderationen für Chemie-Ingenieur-Wesen und Korrosion in Paris. In mühsamen Sitzungen wurden neue Satzungen durchberaten und beschlossen. – Der Schweizerische Chemiker-Verband war an zwei bedeutenden Firmenjubiläen offiziell vertreten. Am 29. Mai 1965 beging die Firma Dr. A. Wander AG in Bern in einer gediegenen Feier ihren 100. Geburtstag, und am 16. September 1965 feierte die Firma Dätwyler AG in Altdorf ihr 50jähriges Bestehen. Beide Unternehmen haben anläßlich ihrer Jubiläen Schriftwerke herausgegeben, die weit von den üblichen Jubiläumsveröffentlichungen abweichen. *Porzellan Sammlung Kocher* heißt die reichillustrierte Schrift bei Wander und *Uri, Land am Gotthard* das Prachtswerk bei Dätwyler.

Es verbleibt mir, allen, die sich um das Gedeihen uud die gefreute Fortentwicklung unseres Verbandes und unserer ins 20. Lebensjahr tretende Monatsschrift verdient gemacht haben, herzlich zu danken. *Lüthi*

Bericht des Sekretariates über das Jahr 1965

Stellenvermittlung

Die Schweizerische Technische Stellenvermittlung (STS), Lutherstraße 14, 8004 Zürich, welcher bekanntlich seit dem Jahre 1957 vom SChV auch die Stellenvermittlung für Chemiker in der Schweiz anvertraut worden ist, hat an der Sitzung ihrer Aufsichtskommission vom 24. Juni 1965 an Stelle des nach fünfjähriger Amtsdauer vom Präsidium zurückgetretenen Architekten Ph. Bridel als neuen Präsidenten Ingenieur G. Wüstemann, Generalsekretär des SIA, gewählt. Zur gleichen Zeit übernahm Ing. Max Lorenz für den nach 33jähriger Tätigkeit altershalber ausscheidenden Ing. E. Hablützel die Geschäftsleitung der STS, für welche er – unterstützt von Aufsichtskommission und Verwaltungskommission – mit bemerkenswerter Initiative unverzüglich eine Reorganisation der STS anhand nahm, welche zum Ziele hat, dieser während Jahrzehnten bewährten Institution auch unter den von der Hochkonjunktur veränderten Verhältnissen auf dem Stellenmarkt für technisches Personal wieder eine ihrer Bedeutung entsprechende, verstärkte Frequenz zu verschaffen. Im Sinne dieser Bestrebungen wurden an einer weiteren Sitzung der Aufsichtskommission, welche am 6. Dezember 1965 stattfand, verschiedene wichtige Neuerungen gutgeheißen, welche als notwendig und geeignet erschienen, um das Interesse von Arbeitgeber- und Arbeitnehmerkreisen an der vermehrten Inanspruchnahme der guten Dienste der STS zu wecken und die Stellenvermittlung rationeller zu gestalten. Auf die Frequenz der STS im Berichtsjahr konnten sich diese Neuerungen begreiflicherweise noch nicht auswirken; so hielten sich die im Stellenbulletin der STS im Jahre 1965 zur Ausschreibung gelangten Chemikerstellen, die wie bisher in verdankenswerter Weise auch in einer speziellen Rubrik der *Chemischen Rundschau* publiziert wurden, mit 48 Ausschreibungen im Rahmen des Vorjahres. Von einer entsprechenden Aufklärung der Fachkreise, für welche die STS vor allem die Fachpresse ihrer Trägerverbände in Anspruch zu nehmen gedenkt, darf jedoch in absehbarer Zeit ein sichtbares Resultat erhofft werden.

Arbeitsmarktlage

Hier hat sich gegenüber dem Vorjahr kaum etwas geändert. Die Nachfrage nach Chemikern übersteigt nach wie vor das Angebot an einheimischen Arbeitskräften, so daß zur Deckung des Bedarfes immer noch auf die ergänzende Einstellung ausländischer Chemiker gegriffen werden muß. Da die bezügliche Statistik des BIGA noch nicht vorliegt, ist bei Niederschrift dieses Berichtes nicht bekannt, ob sich gegenüber den im Vorjahr (1964) erstmals erteilten 286 Aufenthalts- und Arbeitsbewilligungen für ausländische Chemiker für 1965 wesentliche Änderungen ergeben haben.

Diverses

Der Aufgabenbereich des Sekretariates darf im wesentlichen als bekannt vorausgesetzt werden und hat sich im Berichtsjahr auch nicht geändert. Die Beanspruchung durch Vorstand, Mitglieder und Außenwelt hielt sich im gewohnten Rahmen, war wie immer sehr vielfältig und von einem recht umfangreichen Postverkehr begleitet. Von den juristischen Fragen, welche der Sekretär zu bearbeiten hatte, seien hier erwähnt: die Prüfung einer Statutenrevision, der Vorentwurf einer eidgenössischen Expertenkommission zur Revision des Dienstvertragsrechtes im Obligationenrecht sowie im Zusammenhang mit dem Vollzug von Artikel 46 des neuen Berufsbildungsgesetzes der Entwurf des Eidgenössischen Volkswirtschaftsdepartementes für die Titelbezeichnung der Technikumschemiker. Obwohl der SChV wie auch die Vereinigung diplomierter Chemiker Schweizerischer Techniken der vom Eidgenössischen Volkswirtschaftsdepartement vorgeschlagenen Titelregelung zugestimmt hatten, liegt der formelle Erlaß der bezüglichen Departementsverfügung bei Abfassung unseres vorliegenden Berichtes noch nicht vor. Schließlich möchten wir an dieser Stelle mit besonderer Freude und Dank vermerken, daß für die gegen Jahresende erschienene zweite Auflage des vom SChV herausgegebenen Berufsbildes *Der Hochschulchemiker*, für welche Dr. E. Rey, Aarau, als Autor zeichnet, durch großzügige Zeichnung von Freiexemplaren aus der schweizerischen chemischen Industrie eine wirkungsvolle Verbreitung gesichert werden konnte.

E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt

Bericht über die *Chimia* im Jahre 1965

Der Gesamtumfang des Jahrganges 1965 liegt mit 602 Seiten beträchtlich über dem des letzten Jahres (414). Das ist zum guten Teil durch das Heft Nr. 5 bedingt, welches als Festschrift für Professor Henri de Diesbach dank der Hilfe der Basler

Farbstoffindustrie (Ciba, Sandoz, Geigy) fast 160seitig herausgebracht werden konnte. Insgesamt wurden 82 (64) Artikel abgedruckt, von denen 36 (26) Übersichtsartikel und 46 (38) Kurze Mitteilungen waren. Die Sprachanteile waren: deutsch 66 (44), französisch 8 (11), englisch 8 (22). 34 (22) Artikel stammten von Autoren mit Wohnsitz im Ausland. Von 35 (19) in der Schweiz gehaltenen Vorträgen wurden Autoreferate abgedruckt. Ferner wurde über folgende Tagungen durch Publikation von Autoreferaten berichtet: Schweizerische Chemische Gesellschaft (2 Versammlungen), Schweizerische Gesellschaft für angewandte und analytische Chemie.

Der *Chimia* sind über den Zeitschriftenfonds des Verbandes auch dieses Jahr wieder namhafte Beiträge zugegangen. Verbandsleitung und Redaktion sprechen den Gönnerfirmen (Ciba AG, J.R.Geigy AG, Sandoz AG, F.Hoffmann-La Roche & Co. AG, Mosse AG, Lonza AG, Gebrüder Sulzer AG, Dr. A. Wander AG, Alusuisse) auch an dieser Stelle den besten Dank aus. Ohne diese Unterstützung hätte die Zeitschrift nicht in diesem Umfang herausgebracht werden können. Bei weiter ansteigenden Druckkosten wird die Finanzierung, wenn der Umfang der Zeitschrift nicht gesenkt werden soll, in der Zukunft ernste Sorgen bereiten.

Dem Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie gehört unser Dank für die monatliche Überlassung des Materials für die Rubrik «Wirtschaft».

Druck und Gestaltung der *Chimia* wurden vom Verlag Sauerländer AG, in der gewohnten sorgfältigen und zuverlässigen Weise ausgeführt. Das Jahresregister ist wieder von A. Steinmann zusammengestellt worden. Der Redaktor dankt Herrn Heinz Sauerländer und seinen Mitarbeitern, besonders Herrn Steinmann, für ihre Einsatzfreudigkeit bei der gemeinsamen Arbeit.

Das Redaktionssekretariat wurde auch in diesem Jahr von Frau Therese Buser betreut. Chronik und Informationen wurden von ihr zusammengestellt. Für ihre zuverlässige, kundige und speditive Mitarbeit gebührt ihr der ganz besondere Dank des Redaktors.

Der Redaktor dankt schließlich allen Autoren, die das Wesentlichste, nämlich die Substanz, für den Jahrgang 1965 geliefert haben. *H. Nitschmann*

Neue Mitglieder

Baud Michel, stud. chem., Scharnachtalstraße 2, 3006 Bern
Bill Roland, stud. chem., Lerchenweg 6, 3400 Burgdorf
Braendle Ed., Chemische Produkte, Seestraße 1001, 8706 Meilen
Erne Hans Georg Dr., Burgstraße 177, 4707 Deitingen
Fricker Hans Ruedi, stud. chem., Pestalozzistraße 25, 3400 Burgdorf
Gerber Herbert, stud. chem., Haldenstraße, 4950 Huttwil
Gerhard Alfred, dipl. Chemiker, St. Jakobstraße 39, Pratteln
Gröninger Kurt G., dipl. Ing. ETH, Grubenstraße 6, 5430 Wettingen
Hänni Werner, stud. chem., Polygonstraße 73, 3014 Bern
Huber Walter, stud. chem., Technikumstraße 31, 3400 Burgdorf
Krieg Bruno, stud. chem., Arlesheimerstraße 50, 4000 Basel
Liechti Dietrich, stud. chem., beim Schulhaus, 3078 Richigen
Patschorke Joachim Dr., Gotthardstraße, 6438 Ibach
Pécorini Roger, stud. chem., Oberburgstraße 19f, 3400 Burgdorf
Rohner Hans Ruedi, stud. chem., Schmiedengasse 13, 3400 Burgdorf
Roth Peter, stud. chem., Eschenweg 6, 3400 Burgdorf
Schweizer Bernard, stud. chem., Mittelstraße 23, 3000 Bern
Schweizer François, dipl. Chemiker, Dittingerstraße 35, 4000 Basel
Stäheli Jörg, dipl. Chemiker, Elsässerstraße 24, 4000 Basel
Stettler Jürg, stud. chem., Postgebäude, 3510 Konolfingen
Tardent Jean Louis, stud. chem., Rumiweg 27, 4900 Langenthal
Tschopp Paul, stud. chem., Sustenweg 10, 3014 Bern
Uebersax Heinz, stud. chem., Lerchenbühl, 3400 Burgdorf
UNICAM Instruments Ltd. Cambridge, Filiale Basel, Bernoullistraße 20, 4000 Basel
Wälti Bruno, stud. chem., Kellerstraße 29, 6000 Luzern
Zenhäusern Franz, stud. chem., Schönauweg 3, 3400 Burgdorf

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 9 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunuoni, Congressi

Berner Chemische Gesellschaft

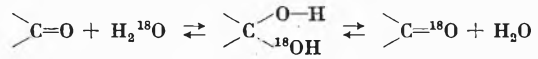
Sitzung vom 12. November 1965

Prof. Dr. Hans Dahn (Université de Lausanne), *Sauerstoffisotope in der organischen Chemie*

Da die radioaktiven Sauerstoffisotopen sehr kurzlebig sind, ist man genötigt, zu Markierungszwecken die stabilen natürlichen Isotopen ^{18}O und ^{17}O zu verwenden (natürliche Häufigkeit: 0,2% bzw. 0,04%). Die Isotopen werden durch Destillation von Wasser angereichert (^{18}O bis nahezu 100%; ^{17}O bis etwa 15%) und sind heute im Handel erhältlich.

Zur Isotopenanalyse dient in der Regel die Massenspektrometrie. O-markierte organische Substanzen werden vorher meist abgebaut, häufig durch Pyrolyse, die, je nach Bedingungen, CO oder CO_2 liefert. – Man kann aber auch aus vielen organischen Substanzen den Sauerstoff durch Reaktion mit *o*-Phenylendiamin-monohydrochlorid als H_2O abspalten; hiezu gehören Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren und ihre Derivate sowie gewisse Phenole. Das freigesetzte markierte Wasser wird mit unmarkiertem CO_2 äquilibriert; letzteres wird im Massenspektrometer analysiert.

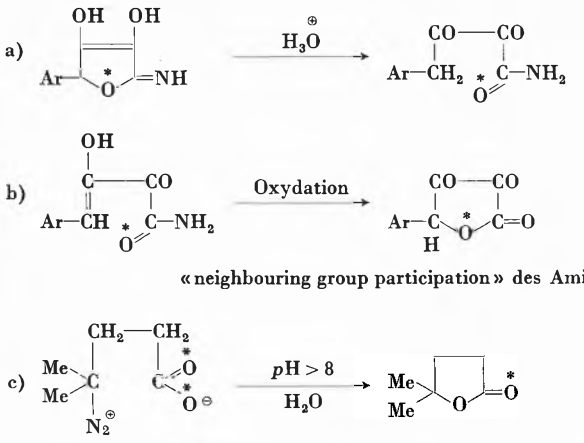
Die Synthese O-markierter organischer Verbindungen muß vom Wasser ausgehen. Aldehyd- und Ketogruppen können durch Austausch markiert werden, der über die unbeständige Hydratform verläuft:



Zur Markierung von Carboxylgruppen kann man die Hydrolyse von Säurehalogeniden, Nitrilen o.ä. verwenden. Markierte Alkohole werden durch Reduktion von Aldehyden, Ketonen, Säuren usw. oder durch Hydrolyse von Alkylhalogeniden gewonnen.

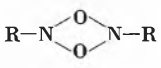
Mit Hilfe der O-Markierung kann man bestimmen, welche O-Bindungen in Hydrolysereaktion, z.B. von Estern, gelöst werden (siehe Formeln auf nächster Seite). Aus dem letzten der gezeigten Beispiele kann man auf Abwesenheit von «neighbouring group participation» bei der (alkalischen) Desaminierung von γ-Aminosäuren schließen.

Im Gegensatz zu Carbonylverbindungen tauschen Nitrosoverbindungen ihren Sauerstoff nicht mit dem des Wassers aus.



«neighbouring group participation» des Amid-O

Ebenfalls kein O-Austausch fand sich zwischen zwei Nitrosogruppen im dimeren Nitrosobenzol, ein Zeichen, daß dieses nie (auch nicht in geringer Gleichgewichtskonzentration) eine symmetrische Vierringform einnimmt.



Sauerstoff 17 zeigt als einziges der stabilen O-Isotopen kernmagnetische Resonanz; die Messungen sind schwierig. Es wurde eine Liste von etwa 150 Chemical shifts aufgestellt; eine physikalische Theorie ließ sich bisher nicht begründen, dagegen zeigte sich dem Chemiker der überwiegende Einfluß des mesomeren Effekts.

Die Intensität der NMR-Signale wurde erstmals herangezogen, um die Kinetik des O-Austausches zwischen Aceton und Wasser zu messen. *Autoreferat*

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Oktober 1965, verglichen mit Oktober des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Oktober 1965	Total Jan.-Okt. 1965	Oktober 1964	Total Jan.-Okt. 1964	Oktober 1965	Total Jan.-Okt. 1965	Oktober 1964	Total Jan.-Okt. 1964
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	2845	33086	3427	30621	13237	145554	14402	132157
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	60591	643536	68344	569546	42247	439365	44519	397924
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	51480	473653	53314	414975	9016	76299	8294	69125
Düngemittel	*31a*	675	3093	235	3213	2453	38139	2900	38211
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	53097	519433	53171	512214	9303	112558	13338	104908
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	8607	92564	8399	77924	5021	50494	5062	46142
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	4962	46650	5112	45370	3720	36046	3571	32372
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	648	5604	745	6655	1088	13006	1171	12022
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	190	2334	341	2081	286	3797	535	3759
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	*37c*	18	207	9	120	415	4052	322	4040
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	12249	125056	8848	105369	9311	81176	8380	68743
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	11369	116574	10932	100536	24376	238922	22355	206290
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div.*e*	3739	33310	3343	33872	15980	164471	16323	160832
Total		210470	2095100	216220	1902496	136453	1403879	141172	1276525
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:		– 2,6 %	+ 10,1 %			– 3,3 %	+ 10,0 %		

Zur Beachtung. Die Ergebnisse der Monatsstatistik, die noch Abänderungen erfahren können, sind als provisorisch zu betrachten. Die endgültigen Resultate erfolgen in der Jahresstatistik.

a Ohne Position 3101. – *b* Ohne Position 3607.10 – *c* Nur Position 3708.01. – *d* Ohne Position 3907. – *e* 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* 2705.01, 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – *40* 4006.10/20/30. – *48* 4812.01. – *59* 5910.01.

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Oktober 1965, kumulativ für Januar – Oktober 1965, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Oktober 1965	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Okt. 1965	Oktober 1964	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Okt. 1964
Maschinen und Apparate	246 451	20,6	2 275 927	246 620	21,8	2 123 322
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	63 760	5,3	604 793	54 803	4,9	520 296
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	50 842	4,2	447 845	45 807	4,0	395 869
Diverse Fahrzeuge	8 568	0,7	66 884	5 011	0,4	49 814
Diverse Metalle	72 599	6,1	636 205	61 465	5,4	515 226
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	58 189	4,8	416 460	46 625	4,1	309 233
Uhren	198 455	16,6	1 425 896	185 513	16,4	1 299 138
Chemische Erzeugnisse	210 470	17,6	2 095 100	216 220	19,1	1 902 496
Textilien*	120 165	10.0	1 056 025	115 212	10,2	1 011 608
Erzeugnisse übriger Industrien	168 702	14,1	1 339 846	154 620	13,7	1 212 150
Total	1 198 201	100,0	10 364 981	1 131 896	100,0	9 339 152

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres: + 5,9 % + 11,0 %
* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Oktober 1965	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Okt. 1965	Oktober 1964	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Okt. 1964
Maschinen und Apparate	128 217	9,4	1 358 873	143 695	10,5	1 446 115
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	68 235	5,0	601 647	69 082	5,1	561 513
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	28 272	2,1	254 270	23 890	1,8	224 137
Diverse Fahrzeuge	111 616	8,2	1 198 894	97 354	7,1	1 236 659
Diverse Metalle	162 782	12,0	1 613 393	172 872	12,7	1 461 873
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	56 551	4,2	421 224	66 180	4,9	390 256
Uhren	7 189	0,5	60 650	5 796	0,4	48 330
Chemische Erzeugnisse	136 453	10,0	1 403 879	141 172	10,3	1 276 525
Textilien*	128 542	9,5	1 211 026	130 021	9,5	1 251 208
Erzeugnisse übriger Industrien	531 826	39,1	4 975 896	514 971	37,7	5 004 785
Total	1 359 683	100,0	13 099 752	1 365 033	100,0	12 901 401

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres: — 0,4 % + 1,5 %
* Ohne Position 5910.01

Rhodesien

Die Regierung Rhodesiens hat mit Wirkung ab 4. November 1965 eine Importkontrolle für alle Einfuhrwaren verfügt. Wie verlautet, soll es sich um eine zeitlich begrenzte Maßnahme handeln, um die Devisenreserven, die durch große Vorratskäufe stark beansprucht wurden, wieder zu festigen.

Singapur

Singapur hat mit Wirkung ab 11. Oktober 1965 einen neuen Zoll- und Verbrauchssteuertarif in Kraft gesetzt. Der Tarif sieht für viele bis anhin zollfreie Erzeugnisse Einfuhrzölle vor.

Malaysia

Für das Gebiet der ehemaligen Föderation Malaya, einschließlich Penang, Sabah und Sarawak, sind unter anderen folgende Waren der Einfuhrlizenzpflicht unterworfen worden: Glutaminsäure, verschiedene Salze und Derivate der Glutaminsäure, Insektizide, Desinfektions- und Seuchenbekämpfungsmittel.

Kolumbien

Die Junta Monetaria hat am 27. Oktober 1965 eine Resolution betreffend die Bezahlung von Einfuhren, die mit Hilfe von Auslandskrediten langfristig finanziert werden, erlassen. Darnach entfällt für solche Einfuhren bei der Beantragung der Zahlungsgenehmigung das vorherige Depot in Landeswährung.

Finnland

Ab 1. Januar 1966 wird die Verzollungsfrist einheitlich 15 Tage betragen. Wird eine Einfuhrware verspätet zur Verzollung gebracht, so wird für die ersten 30 Tage eine Strafgebühr erhoben. Nach Ablauf dieser Frist kann die Ware öffentlich versteigert werden.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Die friedliche Anwendung von nuklearen Explosionen. Von TH. GINSBURG. Ein Bericht über das Forschungsprogramm Plowshare. XVI + 239 Seiten. Thiemig-Taschenbücher, Band 21. Verlag Thiemig, München 1965. Broschiert DM 14,80. – Währenddem die friedliche Verwendung der Atomenergie in kontrollierter Kettenreaktion heute schon fast selbstverständlich ist, sind die Anwendungsmöglichkeiten nuclearer Explosionen für friedliche Zwecke noch kaum bekannt. Das vorliegende Taschenbuch vermittelt eine allgemeinverständliche Übersicht über die diesbezüglich veröffentlichten Forschungsergebnisse und die sich stellenden Probleme. Nach einer kurzen Einleitung mit Betrachtungen über den zukünftigen weltweiten Energiehaushalt folgt ein Kapitel über die Phänomenologie unterirdischer Nuclearexplosionen, das auf dem Versuchsprogramm Plowshare der amerikanischen Atomenergiekommission basiert. Die verbleibenden drei Viertel des Buches sind den Studien über die vielfältigen friedlichen Anwendungsmöglichkeiten nuclearer Explosionen gewidmet: Energielieferung für thermische Kraftwerke, große Sprengungen zum Bau von Häfen, Kanälen, Staudämmen und Verkehrswegen, Erschließung von Grundwasser und Rohstoffen. Am Schlusse dieses Teils wird die Verwendung von Nuclearexplosionen bei wissenschaftlichen Forschungsprojekten diskutiert, so bei kernphysikalischen Experimenten, in der seismologischen und meteorologischen Forschung. Das letzte Kapitel behandelt summarisch die 1964 im dritten Plowshare-Symposium bekanntgegebenen Resultate und die in naher Zukunft geplanten Experimente im Rahmen des Projektes Plowshare. Literatur- und Sachverzeichnis beschließen den Band, bei dessen Lektüre man eine Ahnung erhält, was sich hinter den von Zeit zu Zeit in der Presse erscheinenden lakonischen Meldungen über unterirdische Atombombenexplosionen verbirgt. *Hj. Buser*

Fused Salts. Herausgegeben von B.R.SUNDHEIM. McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry. X + 435 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/San Francisco/Toronto/London 1964. Gebunden £7 8s 6d. – Die im vorliegenden Sammelband vereinigten sieben Monographien behandeln Teilgebiete der physikalischen Chemie der Salzschmelzen, bei denen nach Auffassung der Autoren und des Herausgebers der gegenwärtige Stand der Kenntnis den Versuch einer zusammenfassenden Darstellung rechtfertigt. Das Werk ist als kritisches Review konzipiert, wobei in erster Linie auf die Präsentation und Auswertung bisheriger Resultate, weniger hingegen auf methodische Probleme Wert gelegt wird. Einzelne Kapitel verwerten unpublizierte Ergebnisse der jeweiligen Verfasser. Niveau und Qualität der Beiträge sind am besten durch die Autorenliste zu charakterisieren, die sich wie ein «who is who» der Salzschmelzenchemie liest. Druck und Ausstattung können als angemessen bezeichnet werden. – Inhalt: 1. Structural Aspects of Ionic Liquids (HARRY BLOOM und JOHN O'M. BOCKRIS, 2. Thermodynamic Properties of Fused-salt Systems (TORMOD FØRLAND, 3. Transport Properties of Liquid Electrolytes (BENSON ROSS SUNDHEIM), 4. Electrochemistry in Molten Salts (HERBERT A. LAITINEN und ROBERT A. OSTERYOUNG), 5. Spectroscopy of Transition Metal Ions in Fused Salts (DIETER M. GRUEN), 6. The Solution of Metals in Their Molten Salts (JOHN D. CORBETT), 7. Reaction Kinetics in Fused Salts (FREDERICK R. DUKE).
E. Schmidt

Progress in Nucleic Acid Research and Molecular Biology, Vol. 3. Herausgegeben von J.N. DAVIDSON und W.E. COHN. XIV + 363 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden $ 11,50. – Der dritte Band dieser Serie setzt die Tradition vom hohen Standard der früheren zwei Bände fort. Er enthält Beiträge von K.S. KIRBY (Isolation and fractionation of Nucleie Acids), D.M. PRESCOTT (Cellular sites of RNA synthesis), F. EGAMI, K. TAKAHASHI und T. UCHIDA (Ribonucleases in Taka-diastase: properties, Chemical Nature and applications), J.J. WEISS (Chemical effects of ionizing radiations on nucleic acids and related compounds), F.C. NEIDHARDT (The regulation of RNA synthesis in bacteria), E. REICH und I.H. GOLDBERG (Actinomycin and nucleic acid function), B. NISMAN und J. PELMONT (De novo protein synthesis in vitro), P. MANDEL (Free nucleotides in animal tissues). – Die Beiträge sind freilich recht verschieden nicht nur im Gehalt, sondern auch im Stil. Einige sind vor allem Übersichtreferate, andere haben das Ziel, neue Ideen oder Interpretationen vorzuschlagen und eine Diskussion anzuregen. Alle sind jedoch gut, interessant, und tragen bei, dieses Buch für den Molekularbiologen und den Biochemikern unentbehrlich zu machen. *G. Semenza*

Symmetry in Chemistry. Von H.H. JAFFÉ und M. ORCHIN. X + 191 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 42 s. – In sechs Kapiteln (mit den Überschriften: Introduction; Symmetry elements and symmetry operations; Multiple symmetry operations, Multiplication tables and point groups; Group theory; Applications; Crystal symmetry) wird die Bedeutung der Lehre insbesondere der Punktsymmetriegruppen für die Struktur, Elektronenkonstitution und die Spektroskopie der Moleküle sehr klar und anschaulich auseinandergesetzt. Die gruppentheoretischen Begriffe werden anhand vieler konkreter Beispiele (Moleküle) entwickelt, so daß dann die Durcharbeitung der Anwendungen auf Orbitale, optische Aktivität, Normalschwingungen u.a.m. dem Leser keine Schwierigkeiten bereiten sollte. Bei den Kristallen werden hauptsächlich die ebenen Symmetrien erläutert, mit kurzen Hinweisen auf die 14 Bravais-Gitter und die 230 Raumgruppen. – Das Buch eignet sich für den theoretisch interessierten Chemiker als gute Einführung.
W. Nowacki

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Industrial Chemicals. Von W.L. FAITH, D.B. KEYES und R.L. CLARK. 3rd Edition. VIII + 852 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 190s.

Quantum Organic Chemistry. Von K. HIGASI, H. BABA und A. REMBAUM. VIII + 358 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 98s.

Advances in Chemical Physics, Vol. IX. Von I. PRIGOGINE. X + 416 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London 1965. Gebunden 105s.

Glas im Laboratorium. Eine Einführung für den Laborpraktiker. Von E. DEEG und H. RICHTER. Der Pharmazeutische Betrieb, Band 6. 160 Seiten. Editio Cantor, Aulendorf 1965. Gebunden DM 36,–.

Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes. Von J.J. KIPLING. XII + 328 Seiten. Academic Press, London/New York 1965. Gebunden 73s.

Introduction à la chimie. Propriétés générales des molécules et ions. Structure et réactivité des molécules organiques. Par J. JULLIEN. Collection enseignement de la chimie. XII + 332 Seiten. Gauthier-Villars, Paris 1965. Broschiert 28 F.

The Radiochemistry of Radium. Von H. W. KIRBY und M. L. SALUTSKY. Nuclear Science Series, No. 3057. VI + 205 Seiten. National Academy of Sciences, National Research Council, Washington 1965. Broschiert $ 2.25.

Dynamics of Chromatography, Vol. I: *Principles and Theory.* Herausgegeben von J.C. GIDDINGS. XII + 323 Seiten. Verlag Dekker, New York 1965. Gebunden $ 11.50.

Recent Developments in the Chemistry of Natural Carbon Compounds, Vol. I. Herausgegeben von R. BOGNÁR, V. BRUCKNER und G. FODOR. 319 Seiten. Akadémiai Kiadó, Budapest 1965. Gebunden Fr. 64.–.

Oscillometry and Conductometry. Von E. PUNGOR. International Series of Monographs in Analytical Chemistry, Vol. 21. XVI + 239 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1965. Gebunden 70s.

Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. IV: *Miscellaneous Reactions.* Herausgegeben von G.A. OLAH. XVIII + 1191 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 340s.

Transactions of the Society of Rheology, Vol. 9, Part 1, 1965. Herausgegeben von R.R. MYERS. 462 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Broschiert 105s.

Das Plasticaeum. Über Kunststoffe und ihre Wegrichtung. Von K. MIENES. 43 Seiten. Verlag Girardet, Essen 1965. Gebunden Fr. 9.40.

Crystal Structures of Minerals. Von L. BRAGG und G.F. CLARINGBULL. The Crystalline State, Vol. 4. X + 409 Seiten. Verlag Bell, London 1965. Gebunden 70s.

Analytische Chemie in der industriellen Praxis. Von W. LEITHE. Methoden der Analyse in der Chemie, Band 2. XVI + 412 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1964. Gebunden DM 54,–.

Treatise on Analytical Chemistry, Vol 11, Part II: *Analytical Chemistry of Inorganic and Organic Compounds.* Von I.M. KOLTHOFF und

P. J. ELVING. XXII + 573 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 150 s.

Praktikum der organisch-präparativen pharmazeutischen Chemie und Lehrbuch der organisch-chemischen Arzneimittelanalyse. Von K. WINTERFELD. 6., umgearbeitete und erweiterte Auflage. XIV + 636 Seiten. Verlag Steinkopff, Dresden/Leipzig 1965. Gebunden.

Fortschritte der chemischen Forschung, Band 5, Heft 1: *Organische Synthesen.* Herausgegeben von E. HEILBRONNER, U. HOFMANN, K. SCHÄFER und G. WITTIG. Schriftleitung: F. BOSCHKE. 211 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1965. Steif geheftet DM 40,–.

Mises au point de chimie analytique, organique, pharmaceutique et bromatologique, quatorzième série. Publiées sous la direction de J. A. GAUTIER et P. MALANGEAU. 358 pages. Masson, Paris 1965. Brochée 110 F.

Quantitative Electron Microprobe Analysis. Von R. THEISEN. IV + 170 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1965. Gebunden DM 24,–.

Mixtura Mirabilis. Allerlei Ergötzliches, zuweilen auch Boshaftes, stets aber Wahres entnommen den «Nachrichten aus Chemie und Technik». 2., neu zusammengestellte Auflage. 80 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1965. Gebunden DM 10,–.

Investigations in the Field of Organolead Chemistry. Von L. C. WILLEMSENS und G. J. M. VAN DER KERK. 133 Seiten. Herausgegeben von der International Lead Zinc Research Organization, New York 1965. Broschiert.

Nickelhaltige Kupfer-Knetlegierungen. Herausgegeben von der International Nickel Ltd., London. 20 Seiten. Kostenloser Bezug bei: International Nickel AG, Dreikönigstraße 21, 8002 Zürich.

Schweißen und Löten von austenitischen Chrom-Nickel-Stählen. Herausgegeben von der International Nickel Ltd., London. 67 Seiten. Kostenlos erhältlich bei: International Nickel AG, Dreikönigstraße 21, 8002 Zürich.

Kupfer-Nickel-Legierungen für Meerwasserleitungen. Herausgegeben von der International Nickel Ltd., London. 16 Seiten. Kostenlos erhältlich bei: International Nickel AG, Dreikönigstraße 21, 8002 Zürich.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

Brillantalizarinwalkblau FRL/®Nylosanblau F-RL**

Mit dem neuen, einheitlichen, anthrachinoiden Farbstoff ergänzt die SANDOZ AG, Basel, ihr Walkfarbstoffsortiment zum Färben und Bedrucken von Wolle, Seide und Polyamidfasern. In Brillantalizarinwalkblau FRL*/Nylosanblau F-RL* ist eine außerordentlich brillante Nuance mit hohen Licht-, Naß- und Fabrikationsechtheiten vereint. Es kann auf Wolle nach dem für Walkfarbstoffe üblichen Verfahren angewendet werden und zieht aus neutralem bis schwach saurem Bad aus. Auf Polyamidfasern wird Nylosanblau F-RL* vorzugsweise als Selbstfarbstoff nach der ®Lyogen-P-Methode eingesetzt. Streifig färbendes Material läßt sich nach diesem Verfahren bei 120 °C einwandfrei egal färben.

Mit seiner ausgezeichneten sauren Walkechtheit ist der neue Farbstoff auch für die Hutfärberei bestens geeignet.

Im Polyamiddruck ist Nylosanblau F-RL* seiner vorzüglichen Naßechtheiten wegen besonders für Badeartikel aus texturiertem Nylon zu empfehlen. Seine reine, rotstichige Nuance wird gerade hier von Interesse sein. Zirkular 4192; Musterkartennachtrag 4195; Musterkarte 1466, Nylosanfarbstoffe.

® Sandocrylmarineblau B-RL

Mit Sandocrylmarineblau B-RL hat die SANDOZ AG, Basel, ihrem neuen Sortiment basischer Farbstoffe ein blumiges Marineblau zum Färben nichtmodifizierter Polyacrylnitrilfasern hinzugefügt. Der neue Farbstoff verfügt über ein ausgeglichenes Ziehvermögen auf den meisten nichtmodifizierten Polyacrylnitrilfasern und baut kräftig auf. Seine Färbungen sind gut licht- und überdurchschnittlich gut dämpfecht. Sandocrylmarineblau B-RL wird vorwiegend als Selbstfarbstoff eingesetzt werden, läßt sich aber auch leicht nuancieren, ohne blockiert zu werden oder auf andere Farbstoffe blockierend zu wirken. Der Farbstoff ist *p*H-stabil und unempfindlich gegen Hartwasser.

Sandocrylmarineblau B-RL ist auch zum Bedrucken von Polyacrylnitrilfasern geeignet; es bildet hier eine wertvolle Grundlage für Schwarznuancen. Musterkarte 1470, Sandocryl-B-Farbstoffe.

® Forongelb SE-FL Granulat / ® Artisilgelb FL Granulat

Als Ergänzung ihrer Foronreihe zum Färben und Bedrucken von Polyesterfasern sowie ihres Artisilsortiments für Acetat und Triacetat brachte die SANDOZ AG, Basel, einen neuen Dispersionsfarbstoff auf den Markt. Mit seiner neutralen, reinen Nuance eignet sich Forongelb SE-FL/Artisilgelb FL Granulat insbesondere für Grünkombinationen. Es zeigt kein *catalytic fading*, so daß es ohne Einbuße in der Lichtechtheit mit allen übrigen Farbstoffen dieser beiden Reihen kombiniert werden kann. Das neue Produkt ist beständig im alkalischen Medium und besitzt eine sehr gute Dispersionsstabilität. Es kann daher zum Färben in kurzen Flotten sehr gut verwendet werden. Forongelb SE-FL Granulat egalisiert gut und vermag Materialunterschiede, wie sie bei Stücken aus endlosem Polyestergarn auftreten, gut auszugleichen. Es ist für Carrier- und HT-Färbungen verwendbar. Wie in der Färberei liefert es auch in der Druckerei gut licht- und naßechte Nuancen. Die Druckpasten sind gut haltbar.

Forongelb SE-FL/Artisilgelb FL ist außer in der Granulat- auch in Teigform lieferbar. Musterkartennachträge 4229, 4256, 4257 und 4259.

® Telasolgelb RLSN

Die Telasolfarbstoffe der SANDOZ AG, Basel, sind speziell für das Spinnfärben von Acetylcellulose geeignete Produkte. Mit ihnen gefärbte Massen sind ohne Schwierigkeiten auf die übliche Weise verspinnbar. Telasolgelb RLSN, ein neuer metallhaltiger Azofarbstoff, ermöglicht die Herstellung von Färbungen, die in Echtheiten und Eigenschaften denjenigen der übrigen Telasolfarbstoffe entsprechen. Zu erwähnen sind insbesondere die hohe Lichtechtheit sowie die sehr guten Naßechtheiten, darunter die Beständigkeit der Nuance in der Hypochlorit-, Chlorit- und Peroxydbleiche. Telasolgelb RLSN ist in Aceton gut löslich, ebenso in alkoholhaltigem Methylenchlorid. Der Farbstoff kann deshalb auch zum Färben von Triacetatmassen empfohlen werden. Nachtrag 4337 zur Musterkarte 1286, Telasolfarbstoffe.

® Savinylgelb RLSN

Mit Savinylgelb RLSN stellt die SANDOZ AG, Basel, einen neuen 1 : 2-Metallkomplexfarbstoff ihrer Savinylreihe vor. Im Lack- und Druckfarbensektor eignet sich das neue, farbstarke Produkt besonders für transparente Einfärbungen von Nitro-, Vinylfolien- und Spritlacken, ferner für Gummi- und Tiefdruckfarben und schließlich auch für ofentrocknende Kunstharzlacke. Für Holzbeizen wird es ebenfalls von großem Interesse sein.

Savinylgelb RLSN ist in Alkoholen, Estern, Ketonen und Glykolen sehr gut löslich. In den obenerwähnten Bindemitteln sowie in metallisierten Lacken zeigt der Farbstoff eine hervorragende Lichtechtheit. Das Produkt widersteht Einbrenntemperaturen von 200 °C und ist gut überlackierbar. Nachtrag 4335 zur Musterkarte 1290 (Savinylfarbstoffe für Foliendrucklacke), Nachtrag 4336 zur Musterkarte 1386 (Savinylfarbstoffe für Transparentlacke).

® Cibacronbrillantgelb 3G-E, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein brillantes, grünstichiges Gelb. Diese neue Marke schließt eine Lücke im Gelbsektor des *Cibacron-E-Ausziehsortiments*. Cibacronbrillantgelb 3G-E ist speziell für das Ausziehverfahren geeignet und kann zum Färben von nativen und regenerierten Cellulosefasern in allen Verarbeitungsstadien eingesetzt werden.

Echtheiten: Gute Licht-, Wasser-, Wasch- und Schweißechtheit.

Trockenreinigungsbeständig sowie für PVC-Beschichtung, Gummierung und Kunstharzappretur geeignet.

Eigenschaften: Gute Löslichkeit; sehr gute Ausgiebigkeit; mittlere bis hohe Substantivität; gute Auswaschbarkeit; gute Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität.

* Patentrechtlich geschützt.

® Registrierte Marke.

CHIMIA

Volumen 20 Fasc. 2 1966 Pag. 45–72

High Polymer Chelates—V. Structure and Physico-Chemical Properties of Polymeric Chelates*

By P. Teyssié

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison (S. et O., France)

Summary

There are two important classes of polymeric chelates. Those formed by reaction of heavy metals cations with a preformed chelating polymer offer many interesting examples of highly selective ion-exchangers; on the other hand, the chelation may promote important and reversible modifications of the macromolecular shape.

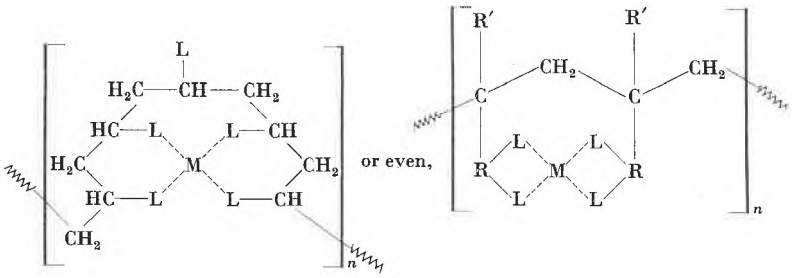
When a polychelate is formed by a reaction between a multivalent heavy metal cation and a bis-bidentate ligand, chains are formed which enjoy new physical properties; the most interesting one is the semiconductivity of the polychelates having a conjugated structure: their amazing electronic properties are discussed.

Introduction

During the past decade, a very abundant although sometimes confusing literature appeared, dealing with the synthesis of polymers containing chelated metal atoms. Excellent reviews[1–3] were devoted to the covering of these investigations, which were mostly exploratory in character, and the present discussion would by no means pretend to be a new additional exhaustive compilation of this type: its aim is to present, on the basis of several recent experimental results, a tentative analysis of the most interesting outcomes and prospects of the chemistry of these polymeric chelates.

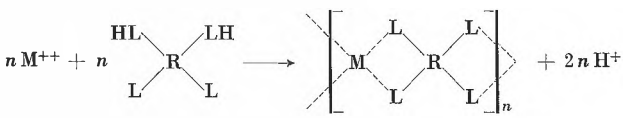
Under the name of "polymeric chelates", one could include every type of a polymeric chain containing chemically bonded chelate rings, which are the well-known coordination complexes formed by a metal ion and two (ore more) electron-donor groups of a single "chelating" molecule, or ligand: the resulting ring formation imparts to the chelate a high stability and remarkable properties.

It is possible to conceive, and prepare, two fundamentally different classes of polymeric chelates. The first one is generally obtained by reacting a metal ion with a preformed ligand polymer: the metal atom is not an essential part of the polymer backbone, and as a consequence can be exchanged without modification of the chain's chemical structure; these polymeric chelates may be schematized f.i. by the following formulae, where L denotes an electron-donating group:



and wherein the aliphatic backbone could be replaced by any kind of structure, such as aromatic rings, heteroatomic backbone ...

The second class polymers are prepared by a "polychelation" reaction between a multivalent metal atom and a bis-bidentate ligand, f.i.



which is a peculiar type of a polycondensation reaction. In this case however the metal atom is an essential part of the polymeric chain (which is in fact an heteroatomic one) and its exchange or removal brings about the breaking of this chain; these polymers are very often referred to as "polychelates".

* Lecture presented at the seminar of the Department of Industrial and Engineering Chemistry of the E.T.H., Zürich, January 1965.

These two types of polymers have very different properties, owing to their different chemical structures. As already indicated, the chelating polymers where the metal ion is bound on the outside of the chain, are able to undergo ion-exchange, in a selective manner depending on the relative stabilities of the formed complexes: this behaviour gives rise to interesting analytical applications; on the other hand, the chelation process induces very important modifications of the chain's shape, and we could presume interesting applications of this chemical-to-mechanical energy conversion; f. i. under the form of a "chelating muscle".

The "polychelates", where the metal is a vital part of the polymeric chain, have a structure which prevents their use as ion-exchangers; but insofar as they have a conjugated structure (this point will be discussed later in detail) they exhibit a bulk of very interesting properties that could be referred to under the name of "quantum properties": many of these products are resistent to high temperatures (200 to 300 °C), have a catalytic effect on several chemical reactions, and enjoy some electric and electronic properties which were gathered under the rather misleading appellation of "semiconducting properties".

Examples of these different properties are presented below in more detail, so as a discussion of the structural requirements needed to obtain interesting comparative and useful results.

I. Chelating Polymers, Containing Metal Atoms on the Outside of the Polymeric Backbone

A. Selective Ion-exchange

This was for a long time the most studied application of the chelating polymers, and we will discuss these phenomena in the light of the results obtained in the investigations carried out on two different ligand polymers, namely polymethacroylacetone and polyvinylamine: however the reasons of this choice are worth to be explained previously in some detail. It is true that since the original work of SKOGSEID, many publications appeared describing the synthesis and the properties of polymers able to form chelate complexes with metallic ions (see f.i. the literature mentioned in references 13 and 14); many of the earlier studies however failed to give really conclusive results, and there seem to be two main reasons for this situation.

First of all, many workers have investigated polymers whose structure was poorly defined and certainly not homogeneous; f.i. the preparation of these chelating resins was very often carried out by performing a classical organic reaction on a preformed polymeric chain: in fact this is not a safe procedure since SMETS and coworkers have shown[4-7] that most of these reactions performed on high polymers give rise to important and often determining secondary processes due to intramolecular cyclization, highly favoured by the short distance between two vicinal reactive units. Such mixed structures are highly unfavourable for chelation studies, and these remarks can be extended to many polycondensation process. Therefore, it seems more advisable to consider the preparation of new monomers carrying a well known chelating group, monomer which is subsequently polymerized under mild enough conditions to yield a pure polymer, whose chelating properties can be studied by classical physico-chemical methods.

A second reason for many disappointing results is that the study of these chelating resins was often carried out in a medium with which they are not well compatible; many chelating ligands are very weak acids or bases, showing an hydrophobic character which decreases very much the absorption rate in aqueous medium; therefore it is important either to device hydrophilic polymers to get water compatible chelates to be studied in aqueous medium, or to test the hydrophobic products in such mixed media as water-alcohol, -dioxane, or -dimethyl formamide, where they have a satisfactory solubility; it is worthwhile to mention at this point that the lypophilic character of an ion-exchange polymer can be controlled by insertion of long aliphatic side chains into the resin[8]. It must be admitted that these difficulties have too often prevented a study of a really selective separation, such as that of vicinal transition metal cations like cobalt, nickel, copper and zinc in aqueous solution; it will be shown below that the two polymers selected, which correspond to the criteria discussed above, allow such studies to be made, so as an accurate comparison of the physico-chemical properties of these chelates to those of their low molecular weight analogues.

1° Polymethacroylacetone

Methacroylacetone was synthesized from acetone and methyl methacrylate[9,10]: this monomeric β-diketone can be easily homopolymerized, or copolymerized with hydrophilic comonomers, and the obtained polymers give the usual neutral chelates with divalent metal ions; it must be pointed out however, that a small fraction of the metal ion is presumably bound by intermolecular chelation, since the polymer obtained is often insoluble: this phenomenon, which is reversible, has to be expected for steric and statistical reasons.

Both the polyligand and its chelate were of high purity (more than 99% for the free ligand, and about 98% for the copper chelate, calculated as a 2 to 1 chelate), as checked by elementary and functional group analysis. A more detailed study of the polymer structure was performed[11] by comparing the infrared spectra of the polymeric ligand and chelates, and those of low molecular weight models having a similar structure, namely pivaloylacetone and its chelates; the spectra are very similar when comparing the ligands or the chelates of the same metal, but moreover one finds the same shift of the carbonyl absorption frequency (1605 cm^{-1}) upon

chelation, both for the polymers and their model compounds: this shift should be expected from the nature of the dative bond between the oxygen and the metal atoms[12], and it is rewarding to verify experimentally that it is indeed a function of the metal electro-negativity and the stability of the chelate.

The fact that such chelated polymers had exactly the same structure as their low molecular weight models, promoted a more detailed study of their physico-chemical properties, and more precisely of their formation (or stability) constants. As a matter of fact, many data are now available about the stability of low molecular weight chelates since the publication of tables of formation constants by BJERRUM and SCHWARZENBACH; if an accurate parallelism is found between the thermodynamic properties of these chelates and those of the corresponding polymers, one would dispose there of a very convenient and useful method to design tailored-made resins for specific separation problems, since it is obvious that the metal yielding the most stable chelate would also be the one preferentially adsorbed.

These ideas were checked first on the polymeric diketone described in this section; to do that, potentiometric titration curves were measured in a mixed medium (dioxane-water) following a method described by FERNELIUS, and the corresponding BJERRUM plots calculated as previously reported[13]; from these data, the relative stability of the different chelates were estimated, and the results are gathered in Table 1, which however deserves a special comment:

Table 1. Formation Constants of the Polymethacroylacetone chelates

M^{++}	Polymethacroylacetone		Pivaloylacetone	
	log B_P	log K_f	log B_M	log K_f
UO_2	— 5,7	23,1	— 4,8	22,2
Cu	— 6,0	22,8	— 5,0	22,0
Ni	—11,4	17,4	—10,8	16,2
Zn	—11,3	17,5	—11,2	15,8
Co	—11,7	17,1	—11,2	15,8
Mn	—13,7	15,1	—13,6	13,4
Mg	—15,6	13,2	—15,3	11,7
Ba	—20,0	8,8	–	–

For each compound, a formation constant $K_f = \frac{[ML_2]}{[M]\,[L]^2}$ can be calculated, corresponding to a two steps formation of a chelate containing two diketones for each metal; however, when the ligand is a polymer, the reaction may proceed in one step since there is most of the time a free ligand group in the vicinity of the first chelated species formed, if these equilibria are studied in the presence of an excess ligand; practically, it seems more advisable to compare displacement constants, corresponding to a reaction: $2\,LH + M^{++} \leftrightharpoons [ML_2] + 2\,H^+$, and for the polymeric ligands, its best expression corresponds probably to $B_P = \frac{[ML_2]\,[H^+]^2}{[LH]\,[M^{++}]}$.

It may be seen in the table that there is not only a very good parallelism between the polymer and the low molecular weight model, but that even the absolute values of the constants are in a very close agreement if one takes in account the polymeric nature of the ligand as discussed above, by comparing the log B_P for polymethacroylacetone and the log B_M for pivaloylacetone.

This comparison may be drawn still further by plotting the logarithm of the different chelates formation constants versus a function of the electronegativity of the involved metal ion: a direct correlation is obtained (except for the uranyl ion, known to have a collinear polymeric structure), which is completely similar to that obtained with other low molecular weight diketone chelates.

These ideas could be checked for application purposes, assuming that a difference of two units in the logarithms of the formation constants insures a good separation of the corresponding cations when this polymer is used as a selective ion exchanger: table 1 shows the possibility of performing many interesting separations on these bases, and this was proved to be the case with a mixture of copper and nickel ions in aqueous solution; therefore it was necessary to prepare a sample of finely divided polymer (to insure a satisfactory rate of adsorption, despite the rather hydrophobic character of this polymer), and this sample was shaken with a buffered solution of the two ions; it was found that the selectivity is indeed very high: an important fraction of the copper is retained on the polymer but no nickel; the recovery (by a dilute acid solution) is quantitative and the resin may be reused for many cycles. The theoretical capacity of the resin is not fully used, due probably to steric or uncompatibility factors, but it is worthwhile to remind that this capacity is rather high: around 8 meq. per gram of dry resin[14].

Similar results were obtained[15] with polymers of trifluoroacroylacetone, and they could probably be extended to liquid-liquid systems, the polymer being dissolved in the water unmiscible organic phase. At the present time, it seems probable that the most interesting application of this type of polymer would be the recovery of expensive metals dissolved in a mixture of other salts in aqueous solution.

2° Polyvinylamine

A further extension of these ideas and results was sought in the study of a polymer able to perform a selective separation of a complex mixture like that of copper, nickel, cobalt and zinc ions in aqueous solution, which is a problem arising in some hydrometallurgical treatments. From data published for low molecular weight substances[16,17] it appears that such a separation could be achieved with a polyamine resin: therefore it seemed interesting to study the chelation behaviour of pure polyvinylamine, whose synthesis was described by HART[18], since this polymer was water soluble and

should allow a rapid metal binding in aqueous solution; moreover the corresponding chelates, which have a highly favourable steric configuration, are water soluble over a wide range of *p*H and ionic strenghts values.

The relative stabilities of these chelates were also studied by potentiometric measurements in the presence of the different metal ions; again they follow the same order as that indicated for low molecular weight models, i. e. Cu $\gg$ Ni > Zn > Co, and this situation should allow to perform some separations which are still a challenge in this field, f.i. the removal of zinc traces from cobalt solutions. It was difficult to achieve a calculation of the corresponding formation constants from potentiometric data, since the basicity of the polyamine is a complex function of a strong neighbour-neighbour interaction which does not obey the HENDERSON-HASSELBACH equation, as shown by KATCHALSKY; only a very empirical estimation of these values, was reached by a graphical method[19].

However the selectivities indicated by the potentiometric titrations could be confirmed by dialysis experiments, the polyamine being enclosed in a little cellulose casing bag; the results, as reported earlier[14], show the possibility to catch successively, by a proper adjustment of the *p*H values, the different cations of a mixture of copper, nickel, zinc and cobalt; increasing the *p*H value over 8 led to a decrease of the binding, owing probably to a competitive hydroxide formation. These results confirm the interest of such a chelating polymer, interest which is mostly based on two different properties: the capacity is high, about 80% of the theoretical one (6,3 meq. per gram of dry resin hydrochloride), and the binding is fast in aqueous medium, which is very useful for the applications. Since it is easy to cross-link this polyamine by a reaction with difunctional alkyl halides or isocyanates, the polymer is valuable to be applied to specific separation problems, at least on a laboratory scale.

B. Other physico-chemical properties; polymer shape modifications

The chelates formed by polyvinylamine are water soluble, at least in dilute solutions of low ionic strenght, over a broad range of *p*H values (up to 9–10): this solubility, so as the correlated polyelectrolyte nature of these compounds, induced an investigation[20] of their properties in aqueous solution by classical methods, in order to detect the eventual chelation features corresponding to a specific polymeric behaviour. Copper chelate was choosen as the most stable and simple of these compounds.

A spectrophotometrical study, combined with the results obtained from potentiometric and dialysis experiments, confirmed the preferential formation of a 1-to-4 copper-amine chelate, in which 1 to 2 amine groups over six remain unchelated: this is to be expected, owing to the steric hindrance due to the chelate rings formation and it corresponds to the fact that only 70 to 80% of the complexing groups in the polymer are chelated.

The solubility of this copper chelate corroborates the intramolecular character of the chelation process; however this intramolecular chelation corresponds to the formation of successive tricyclic chelate rings and must be accompanied by a very important contraction of the polymeric chain: therefore, attempts to show this variation of the shape of the macromolecule were carried out by measurements (mostly viscometric) performed on both free and chelated polymers.

To allow a sound interpretation of the data, it is important to exclude any other factor of shape modification, and therefore to perform the experiments under a constant ionic strenght, high enough to ensure an efficient shielding of the intermolecular electrostatic effects; under these conditions, the variation of the chains shape in function of the *p*H or the degree of charge, are due only to intramolecular electrostatic repulsion forces. However, even these variations are negligible, compared to those measured in the presence of transition metal cations: f.i., the dramatic drop in viscosity (more than 10 times) found out upon chelation of the polyvinylamine seems to be effectively due to an important shrinkage of the polymer chain: in this respect, it is interesting to see that for a given metal ion, the *p*H value needed to reduce the initial viscosity of the free ligand polymer by a factor around 10 is exactly the same as the *p*H value corresponding to the half-chelation reaction as determined by potentiometric measurements; this significant parallelism corroborates very well the above conclusions.

This contraction of the polymer chains upon chelation suggests also several applications in the field of the conversion of chemical to mechanical energy, similar to the "synthetic muscles" described by KUHN[21]: one could consider a study of the contraction at constant *p*H, and an evaluation of the energy involved in the chelation process.

These investigations on the polyvinylamine chelate structure were extended by conductometric measurements, which confirmed the formation of a tetracoordinated copper complex, but revealed moreover interesting changes in the macromolecules properties: it was found that the variation of conductance of the free polyamine as well as that of its chelates changed abruptly when the decrease in the degree of charge reached 33%, this change corresponding accurately to a maximum in the viscosity of these products. This unexpected behaviour suggests a still more sensitive structural modification of the chain, and deserves probably a more detailed investigation.

C. Prospects of these polymers

The above discussed examples show that many useful and interesting data can be gained from investigations

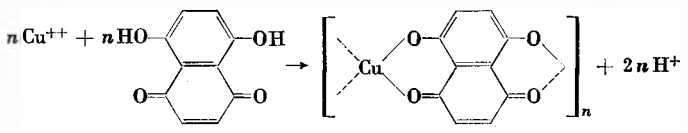
performed on pure polymers, whose structure is well known and above all homogeneous: these data allow a more precise evaluation of the possibilities of such chelating polymers for different types of applications, even when they are less pure than those used for the basic investigations.

In this respect, a great deal of work remains to be done, which may be rewarding. Even a chemical transformation of a polymer chain may be of interest, if it is performed carefully to completion; an example of this is the synthesis of polysalicylidenevinylamine[22], starting from salicylaldehyde and polyvinylamine itself, first in aqueous medium, and thereafter in a mixed organic medium (dioxane-aldehyde): the reaction yields a very pure and completely soluble SCHIFF's base (99% pure) which is also an interesting polymeric chelating agent: the chelates formed by this ligand have a stability which follows the usual MELLOR's series, as indicated by the shift of the C=N stretching vibration frequency: in the presence of water they undergo an hydrolysis reaction whose rate was found to be inversely proportional to their stability, which corresponds very well to the weakening (by electron donation of the metal) or the basicity of the nitrogen atom which undergoes the protonic attack[23]. It seems also that the cobalt (and eventually iron) chelate could deserve a more careful investigation as a model for some biochemical reactions, f.i. as a polymeric oxygen carrier: this direction is still practically unexplored.

II. Polychelates, Containing Metal Atoms in the Main Polymeric Chains

In this section are discussed the properties of the second family of polymeric chelates, namely those where the metal atom in an essential part of the polymeric backbone.

Although this class of products includes many types of structural arrangements, the most interesting and specific properties appear when a conjugated structure is established throughout the polymeric chain: therefore a bis-bidentate conjugated ligand molecule and a metal atom able to form $d\pi - p\pi$ bonds to both adjacent ligands are required, f.i. copper ion and naphthazarin:



CALVIN already mentioned the possibility of contribution of a conjugated structure involving double-bond character of the metal-to-ligand bond, predicting for the β-diketone chelate rings some aromatic character which is by now chemically confirmed[24]; such effects were also put in evidence by spectrophotometric measurements[25].

In this context, it must be possible to prepare macromolecules in which there is a real conjugation along the chain, through the recurrent metal atoms.

This conjugation gives rise to specific properties, the first one being a stabilization of the macromolecule; that should be reflected by the thermal stability of the products, and it is found in fact that many of these polychelates are resistant to an increase in temperature up to 250, sometimes 350 °C, at least under a non-oxidant atmosphere.

However it must be admitted that their potentialities in the field of thermostable polymers are not very promising, for several reasons: although thermally resistant, they are not very stable against chemicals such as oxidizing, and principally hydrolizing agents promoting a very severe degradation of the main chain; on the other hand their mechanical properties are rather poor and they could not fulfil, in their present state, the strict requirements imposed to the thermostable replacement materials, the more as they face the competition of the extremely satisfactory materials derived from the polyheterocyclic polymers of the general type proposed by MARVEL[26].

A new and interesting set of properties of these polymers was discovered and investigated during the last years, which could be referred to under the name of "quantum properties".

It is generally admitted that conjugation lets promote a good level of conductivity throughout a single macromolecule by its π-electrons: indeed, experiments have shown that many of these polychelates have interesting quantum properties, and among these, conducting properties. The bulk conduction through a conjugated polymer sample requires however an important electronic interaction between the macromolecules: it may be speculated that increasing the degree of conjugation in the chain promotes also an increase of the importance of the π-electrons cloud and consequently a better intermolecular coupling: this should become apparent by a direct correlation between the degree of conjugation in the macromolecule and the bulk conductivity of the polymer sample.

On these grounds, the properties of three types of diketone polychelates were investigated[27], to elucidate the influence of an increasing degree of conjugation and intermolecular coupling on the electrical properties: these properties are gathered in Table 2.

When the polymer chain is a completely saturated one like in the case of the polymethacroylacetone copper chelate (PMA-Cu), the product behaves like an insulator. In the polytetraacetylethane-copper chelate (PTAE-Cu), the polymer is continuously conjugated and a certain conductivity does appear, characterized by the usual straight-line relationship between the logarithm of the conductivity and the reciprocal of the absolute

Table 2. Electrical properties of bis-diketone polychelates

Chelate		σ 348 °K (mho · cm^{-1})	$E_A^{(a)}$ (eV)	σ_0 (mho · cm^{-1})
PMA – Cu^{2+}		$< 2 \cdot 10^{-17}$ (b)	–	–
PTAE – Cu^{2+}		$4{,}7 \cdot 10^{-16}$	0,83	$5 \cdot 10^{-4}$
PNTZ – Cu^{2+}	I	$3{,}2 \cdot 10^{-12}$	0,95	$3 \cdot 10^{2}$
	II	$2{,}6 \cdot 10^{-12}$	0,84	2,3
PTAE – Fe^{3+}		$3{,}3 \cdot 10^{-11}$	0,77	2,3
PNTZ – Fe^{3+}		$1{,}1 \cdot 10^{-7}$	0,49	1,4

(a) A plot of log σ in function of the reciprocal of the absolute temperature gives a straight-line relationship between 300 and 400 °K; the measurements were effected under vacuum on carefully purified samples.
(b) Limit of sensitivity of the electrical measurement apparatus.

temperature. In the polynaphthazarine copper chelate (PNTZ-Cu) the same type of conjugation is present, but more effective because the good coplanarity of the ligand-metal system, imposed by the rigidity of the aromatic ligand molecule and the usual square planar structure of the copper chelates: the conductivity increases by four orders of magnitude, the activation energy remaining unchanged; it is worthwhile to point out that these results are reproducible even on samples synthesized independently (I and II).

However the conductivity of these chelates remains relatively low, which indicates a too weak electronic coupling to insure a good probability of intermolecular electron jumping. This difficulty should be overcome by the creation of a conjugated network: therefore polychelates of trivalent metal cations were prepared which would yield (by the binding of three difunctional ligands around each metal atom) the desired cross-linked structure, except that resonance is probably less favoured through an octahedrally coordinated metal site than through a square planar chelate: despite this limitation it is rewarding to verify that for both conjugated ligands, chelation with a trivalent cation enhances the conductibility by five orders of magnitude.

These compounds show also other interesting properties[27]: they have a continuous absorption spectrum extending to the near infrared, they are photoconducting to a variable extent, they exhibit an important SEEBECK effect which gives an indication of the type of the predominating current carriers (*n*-type), and they show also catalytic properties for the decomposition of N_2O and the chain-oxidation of unsaturated hydrocarbons.

But one of the most amazing effects evidenced in this work is the very important influence of an external gas on the bulk conductivity of a polymer sample: a gas like oxygen (or even iodine) decreases this conductivity by three to four orders of magnitude (10.000 times), even when present in such low amounts as about 1% of the total metal content (in moles) of the product under investigation: this result is a good confirmation of the existence of a delocalized electronic structure. On the other hand, electron donating molecules like NH_3, are able to increase the conductivity of the same chelate by a comparable factor of 10^3 to 10^4, yielding for instance ferric chelates having a resistance of 1.000 ohms per centimeter.

Conclusion

Judging from the results published in the last ten years literature, it could be said that after a first wave of exploratory work, there is still much to be done in the field of polymeric chelates.

A little bit paradoxically, it seems that the effort must be focused more on the methods for the preparation of these polymers than on an elaborate study of their properties: there is a great need for products whose structure is homogeneous and exactly known, and also whose molecular weight can be controlled; moreover, for eventual applications, it would be necessary to develop certain specific properties: it would be very interesting to get soluble polymers, whose mechanical properties would be good (i.e. of high molecular weight), and a control of the cristallinity of the samples is also of the utmost importance.

None of these goals has been achieved till now, but they are not beyond the capabilities of interested workers in the field.

References

[1] I. KHAJDUK, *Uspekhi Khim. 30* (1961) 1124; *ibid. 32* (1963) 1488.
[2] N. G. MATVEEVA, *Khim. Prom. 1962*, 39.
[3] F. G. A. STONE and W. A. G. GRAHAM, *Inorganic Polymers*, Academic Press, 1962, p. 447.
[4] M. VRANCKEN and G. SMETS, *J. Polymer Sci. 14* (1954) 521.
[5] M. MULLIER and G. SMETS, *J. Polymer Sci. 23* (1957) 915.
[6] P. TEYSSIÉ and G. SMETS, *J. Polymer Sci. 20* (1956) 351; *ibid. 27* (1958) 441.
[7] W. DELOECKER and G. SMETS, *J. Polymer Sci. 40* (1959) 203.
[8] H. P. GREGOR *et al.*, *Chicago A.C.S., Polymer Preprints 5* (1964) 873.
[9] P. TEYSSIÉ and G. SMETS, *Makromol. Chem. 26* (1958) 245.
[10] A. R. DESPIĆ and D. KOSANOVIĆ, *Makromol. Chem. 29* (1959) 151.
[11] J. CHARETTE and P. TEYSSIÉ, *Spectrochim. Acta 16* (1960) 689.
[12] L. J. BELLAMY, *Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen & Co. Ltd., 1960, p. 146.
[13] M. T. TEYSSIÉ and P. TEYSSIÉ, *J. Polymer Sci. 50* (1961) 253.
[14] P. TEYSSIÉ, *Makromol. Chem. 66* (1963) 133.
[15] G. SMETS, personal communication.
[16] G. D. HARES, Diss., Pennsylvania State College, 1952.
[17] G. ANDEREGG, P. TEYSSIÉ and G. SCHWARZENBACH, *Bull. Soc. Chim. Belg. 71* (1962) 177.
[18] R. HART, *Makromol. Chem. 32* (1959) 51.
[19] R. BASTIAN, Thesis, Polytechnic Institute of Brooklyn, 1956.
[20] P. TEYSSIÉ, C. DECOENE and M. T. TEYSSIÉ, *Makromol. Chem. 84* (1965) 51.
[21] W. KUHN, *Size and Shape of Contractile Polymers*, Pergamon Press, 1960, p. 41.
[22] C. DECOENE and P. TEYSSIÉ, *J. Polymer Sci. 57* (1962) 121.
[23] J. CHARETTE, unpublished results.
[24] J. P. COLLMAN, *Advances in Chemistry Series 37* (1963) 78.
[25] J. CHARETTE, G. NEIRYNCK and P. TEYSSIÉ, *J. Physic. Chem. 65* (1961) 735.
[26] H. VOGEL and C. S. MARVEL, *J. Polymer Sci. 50* (1961) 511.
[27] F. X. DE CHARENTENAY, A. KORN-GIRARD and P. TEYSSIÉ, *Abstract 182, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague 1965.*

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

Reaktivität von Koordinationsverbindungen XVI[1] Hydrolyse von Vanadium(IV)-Chelaten*

Summary

Various Vanadium(IV)-chelates have been studied in their tendency to hydrolyse and the potentiometrically determined *p*K-values are discussed. The structure of a partially hydrolysed complex with picolinic acid is thoroughly investigated. Spectrophotometric evidence leads to the conclusion that OH^- is in *trans*-position to the VO-group.

In der Reihe unserer Untersuchungen über den Mechanismus der Autoxydation von Metallkomplexen[2] ist das Vanadylion VO^{2+} aus zwei Gründen besonders interessant: (1) In der Partikel $VO(H_2O)_5^{2+}$ ist im Gegensatz zu den meisten anderen, sechsfach koordinierten Metallionen durch die stabile VO-Doppelbindung eine Richtung ausgezeichnet. Dadurch ist sowohl die Elektronenverteilung im Molekülion VO^{2+} [3] als auch die Stereochemie seiner Chelate weitgehend festgelegt. Die bisher untersuchten Komplexe weisen entweder eine pyramidal quadratische mit Koordinationszahl 5 oder eine oktaedrisch verzerrte Struktur mit Koordinationszahl 6 auf[4]. (2) Einige Vorversuche haben gezeigt, daß die Geschwindigkeit der Oxydation von Vanadyl-Komplexen durch molekularen Sauerstoff nur dann merklich ist, wenn die Komplexe wenigstens teilweise hydrolysiert sind. Diese Tatsache ließ vermuten, daß der Oxydation nicht ein Elektronen-Transfer-, sondern eher ein Wasserstoff-Transfer-Mechanismus zugrunde liegt. Die Hypothese war der Anlaß zu einem genaueren Studium der Komplexbildungsreaktionen des Vanadylions mit verschiedenen Liganden, speziell aber der Struktur und der Zusammensetzung der in Lösung vorliegenden, teilweise hydrolysierten Partikeln.

Zur Bestimmung der durch Chelatbildung freigesetzten H^+ sowie der entsprechenden *p*K-Werte bedienten wir uns der potentiometrischen *p*H-Titration. Bei der Untersuchung des uns besonders interessierenden Chelats mit Pikolinsäure (PS) kamen überdies spektrophotometrische Methoden zur Anwendung. Aus den Absorptionsspektren des sichtbaren und IR-Bereiches ließen sich Hinweise auf die Stereochemie einer komplexen Partikel von der Zusammensetzung $[VO(PS)_2OH]^-$ gewinnen.

Folgende Substanzen wurden verwendet: Pikolinsäure (Fluka, purum) wurde zuerst mit Tierkohle entfärbt und dann aus Wasser/Äthanol umkristallisiert, bis der Smp. 136–137 °C betrug; $VOSO_4$ (Merck) wurde in 10^{-1} bis 10^{-2}-M $HClO_4$ (Fluka, puriss. p.a.) aufgelöst und nach dem Rücktitrationsverfahren von KINNUNEN und WENNERSTRAND[5] eingestellt[6]. Nitrilotriessigsäure (Siegfried), Iminodiessigsäure (BDH), 8-Hydroxychinolin (Merck, p.a.), Oxalsäure (Siegfried), Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan (TRIS) (Fluka, purum), $NaClO_4$ (Fluka, puriss. p.a.) und eingestellte NaOH (Merck, Titrisol) wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Zur potentiometrischen Untersuchung der Komplexbildungsgleichgewichte wurden Ligand und $VOSO_4$ in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen mit 0,1-M NaOH titriert. Durch Zugabe einer berechneten Menge $NaClO_4$ wurde die Ionenstärke auf $I = 0{,}1$ gehalten, so daß die Aktivitäten in guter Näherung den Konzentrationen proportional gesetzt werden können. Zur Verhinderung der Autoxydation des vierwertigen Vanadiums, die im neutralen und alkalischen Milieu in störendem Ausmaß auftritt[7], arbeiteten wir stets unter reinstem Stickstoff[8]. Das Titrationsgefäß wurde auf $25 \pm 0{,}02$ °C thermostatisiert. Die Messungen wurden teilweise mit einem Metrohm-Potentiometer E 353 mit kombinierter Glaselektrode UX und teilweise mit einem Metrohm-Potentiographen E 336 durchgeführt. Die Auswertung geschah nach üblichen Methoden[9] und ergab für Reaktion (1) die in Tabelle 1 zusammengefaßten *p*K-Werte, denen zu Vergleichszwecken noch einige Literaturwerte beigefügt wurden.

$$VOL(H_2O)^{n+} \rightleftharpoons VOL(OH)^{(n-1)+} + H^+ \qquad (1)$$

Die bei Überschuß an Pikolinsäure erhaltene Titrationskurve läßt zwei Puffergebiete erkennen, wovon das nied-

* Eingegangen am 13. Januar 1966.

[1] XV: B. ERDEM und S. FALLAB, *Chimia 19* (1965) 463.

[2] S. FALLAB, *Z. naturw. med. Grundlagenforsch. 2* (1965) 220.

[3] C. J. BALLHAUSEN und H. B. GRAY, *Inorg. Chem. 1* (1962) 111.

[4] M. M. JONES, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 5995 und *Z. Naturforsch. 12B* (1957) 595.

[5] J. KINNUNEN und B. WENNERSTRAND, *Chemist-Analyst 46* (1957) 92.

[6] Nicht angesäuerte Lösungen von $VOSO_4$ autoxydieren sehr rasch, vgl. z. B. J. SELBIN, *Chem. Rev. 65* (1965) 153 und dort zitierte Literatur.

[7] G. A. DEAN und H. HERRINGSHAW, *Talanta 10* (1963) 793.

[8] 99,99prozentiges N_2 wurde zur vollständigen Entfernung von O_2 noch durch zwei eine saure Lösung von VCl_2 enthaltende Waschflaschen geleitet.

[9] Die Puffergebiete der Hydrolyse überlappen in den meisten Fällen nicht mit anderen Puffergebieten, und die Auswertung geschieht daher wie die *p*K-Bestimmung einer einbasischen Säure.

rigere eindeutig der Reaktion (2) mit $pK = 6{,}95 \pm 0{,}05$ zugeordnet werden kann.

$$VO(PS)_2(H_2O) \rightleftharpoons VO(PS)_2(OH^-) + H^+ \quad (2)$$

Die oberhalb pH 8 liegende Pufferzone ist von der [PS] abhängig. Eine quantitative Auswertung dieses zweiten Hydrolysenschrittes gestaltet sich aber schwierig, da hier, wie an der trägen pH-Anzeige zu erkennen war, die Gleichgewichtseinstellung offenbar langsam erfolgt.

Das Spektrum der uns speziell interessierenden Vanadium(IV)-Pikolinsäurekomplexe wurde im sichtbaren Bereich in wäßriger Lösung mit Hilfe eines Beckman-DB-Spektrophotometers eingehend untersucht. In Lösungen vom pH 5, in denen praktisch nur die Partikel $VO(PS)_2$ vorliegt, fanden wir zwei schwächere $d-d^*$-Übergänge bei 13680 cm^{-1} (732 nm, $\varepsilon = 34$ l Mol^{-1} cm^{-1}) und 18250 cm^{-1} (548 nm, $\varepsilon = 19$ l Mol^{-1} cm^{-1}) und eine relativ starke Charge-Transferbande bei 28000 cm^{-1} (357 nm, $\varepsilon = 460$ l Mol^{-1} cm^{-1}). Das Spektrum des Komplexes $VO(PS)_2OH^-$ bei pH 8,5 zeigt wiederum drei Banden. Bei 12500 cm^{-1} (800 nm, $\varepsilon = 23$ l Mol^{-1} cm^{-1}) erscheint die durch die Anlagerung des Hydroxidions stark verschobene erste Bande. Der zweite Übergang ist noch als Schulter bei etwa 19000 cm^{-1} (526 nm, $\varepsilon \simeq 20$ l Mol^{-1} cm^{-1}) erkennbar, während die Charge-Transferbande etwas intensiver geworden ist ($\varepsilon = 510$ l Mol^{-1} cm^{-1}) und bei 26200 cm^{-1} (382 nm) liegt.

Tabelle 1

$VO(H_2O)^{2+}$	5,36	[10]
$VO(H_2O)^{2+}$	4,77	$I \rightarrow 0$ [11]
$VO(H_2O)^{2+}$	6,0	3-M $NaClO_4$ [12]
$VO(DTPA)^{3-}$	$\geqslant 10{,}0$	DTPA = Diäthylentriaminpentaessigsäure [13]
$VO(EDTA)^{2-}$	$\geqslant 10{,}0$	EDTA = Äthylendiamintetraessigsäure [14]
$VO(NTE)^-$	$7{,}38 \pm 0{,}05$	$I = 0{,}1$, NTE = Nitrilotriessigsäure
VO(PIDE)	$6{,}45 \pm 0{,}05$	$I = 0{,}1$, PIDE = N-α-Pikolyliminodiessigsäure
VO(IDE)	$5{,}50 \pm 0{,}05$	$I = 0{,}1$, IDE = Iminodiessigsäure
VO(TIR) [18]	5,5	TIR = 3,5-Disulfobrenzcatechin (TIRON) [15]
$VO(TIR)_2^{2-}$ [18]	$\geqslant 10{,}0$	
VO(SSS) [18]	5,7	SSS = 5-Sulfosalicylsäure [15]
VO(CTS) [18]	6,0	CTS = Chromotropsäure [15]
VO(OX)	$5{,}7 \pm 0{,}1$	OX = Oxalsäure
VO(HCH)	$5{,}3 \pm 0{,}1$	HCH = 8-Hydroxychinolin
$VO(PS)^+$	$5{,}03 \pm 0{,}05$	$I = 0{,}1$, PS = Pikolinsäure
$VO(PS)_2$	$6{,}95 \pm 0{,}05$	$I = 0{,}1$

Bei den IR-Messungen, die wir mit einem Beckman IR-8 in wäßriger Lösung in Irtran-Zellen vornahmen, beschränkten wir uns auf die für die VO-Streckschwingung charakteristische Bande bei etwa 1000 cm^{-1}. Die Bande von $VO(PS)_2$ liegt bei pH 2–4 bei 967 cm^{-1} und verschiebt sich mit steigendem pH-Wert bis auf 952 cm^{-1}. Über pH 8 bleibt die Bande konstant. Die quantitative Auswertung der Spektren im sichtbaren Bereich nahmen wir bei 382 nm vor. Im Konzentrationsbereich $5 \cdot 10^{-5} - 10^{-3}$ Mol/l war für die Partikel $VO(PS)_2OH^-$ das Beer-Lambertsche Gesetz erfüllt. Der pH-Wert dieser Meßlösungen wurde durch Zugabe von TRIS-Puffer auf pH 8,5 konstant gehalten. Aus der Steigung der Eichkurve ergibt sich der molare Extinktionskoeffizient ε_2 bei 382 nm zu 510 l Mol^{-1} cm^{-1}. In Lösungen vom pH 5,5, in denen die Partikel $VO(PS)_2$ voll ausgebildet ist, berechneten wir bei der gleichen Wellenlänge ε_1 zu 302 l Mol^{-1} cm^{-1}.

Bei der spektrophotometrischen Untersuchung des Gleichgewichts (2) wurde die Ionenstärke ebenfalls durch Zugabe von $NaClO_4$ auf $I = 0{,}1$ und die Temperatur auf $25 \pm 0{,}02$ °C konstant gehalten. Die bei 382 nm gemessenene Extinktion setzt sich nach (3) zusammen, so daß sich mit Hilfe der Stoffbilanz (4), worin die Partikeln $VO(OH)^+$ und VO^{2+} vernachlässigt werden dürfen, die Gleichgewichtskonstante von (2) unter Benutzung verschiedener Wertepaare E_{382}, $[H^+]$ leicht errechnen läßt: $pK = 6{,}98 \pm 0{,}05$.

$$E_{382} = \varepsilon_1[VO(PS)_2] + \varepsilon_2[VO(PS)_2OH^-] \quad (3)$$

$$[VO^{2+}]_{tot} = [VO(PS)_2] + [VO(PS)_2OH^-] \quad (4)$$

Die Zusammensetzung des Komplexes $VO(PS)_2OH^-$ wurde überdies nach der Job-Methode der kontinuierlichen Variationen bei pH 7,5 in TRIS-Puffer überprüft. Die Spektren der einen Überschuß an VO^{2+} enthaltenden Lösungen gehen durch einen isosbestischen Punkt bei 344 nm. Lösungen mit $x > 0{,}8$ werden infolge Ausfällung von $VO(OH)_2$ leicht trüb. Nach Asmus, Bull und Wellsdorf [17] wird die Extinktion beim isosbestischen Punkt E_{344} gegen den Molenbruch x aufgetragen. Aus dem Verlauf dieser Funktion läßt sich bei $x = 0{,}36$ ein Äquivalenzpunkt feststellen, was auf einen Komplex mit dem Komponentenverhältnis 1 : 2 deutet.

Bei der Deutung der in Tabelle 1 zusammengestellten pK-Werte müssen im Prinzip sowohl Bindungseffekte als auch sterische Faktoren berücksichtigt werden. Auf die interessante Tatsache, daß die Konstanten des Gleichgewichts (1) für ganz verschiedenartige Liganden L in einem relativ engen Bereich liegen, hat bereits Martell [15] hingewiesen. Unsere Messungen, die diese Beobachtung bestätigen, erlauben darüber hinaus den Schluß, daß bei der Hydrolysentendenz ein rein elektrostatischer Effekt von ausschlaggebender Bedeutung ist.

[10] L. Meites, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 6059.
[11] L. P. Ducret, *Ann. Chim.* (France) *6* (1951) 705.
[12] F. C. J. Rossotti und H. S. Rossotti, *Acta Chem. Scand. 9* (1955) 1177.
[13] K. Wüthrich, private Mitteilung.
[14] G. Schwarzenbach und J. Sandera, *Helv. Chim. Acta 36* (1953) 1089.
[15] S. Chaberek, R. L. Gustafson, R. C. Courtney und A. E. Martell, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 515.
[16] P. Job, *Ann. Chim. Physique 9* (1928) 113.
[17] E. Asmus, A. Bull und F. Wallsdorf, *Z. anal. Chem. 193* (1963) 81.
[18] Die negative Ladung der Sulfogruppen ist hier nicht berücksichtigt.

So scheint, wie die Beispiele VO(EDTA)$^{2-}$, VO(DTPA)$^{3-}$ und VO(TIR)$^{2-}$ [18] belegen, die negative Ionenladung die Dissoziation (1) stark zu hemmen. Auch der NTE-Komplex mit der Ladung −1 weist einen anomal hohen *p*K-Wert auf. Zur Struktur der übrigen Komplexe mit *p*K-Werten zwischen 5 und 6 können wir mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die Hydroxogruppe in *cis*-Stellung zum Vanadylsauerstoff gebunden wird, während der relativ hohe *p*K-Wert für $VO(PS)_2$ dadurch zustande kommt, daß ein Hydroxokomplex mit *trans*-ständiger OH-Gruppe ausgebildet wird.

Über die Hydrolyse des Pikolinsäurekomplexes $VO(PS)_2$ ist bereits in einer früheren Arbeit von PÂRIS und MERLIN[19] berichtet worden. Die Autoren geben die auf potentiometrischem und spektrophotometrischem Wege bestimmte Komplexzerfallskonstante $K^{VO}_{VO(PS)_2} = 1{,}26 \cdot 10^{-12}$ an und deuten das bei *p*H 7 liegende Puffergebiet als Austausch eines Liganden PS$^-$ gegen OH$^-$. Die Unabhängigkeit der bei einem Komponentenverhältnis $10 \geqslant [PS]/[VO^{2+}] \geqslant 2{,}5$ erhaltenen Titrationskurven von der [PS], beweist aber, daß sie durch die von PÂRIS und MERLIN getroffenen Auswahl von Partikeln $VO(PS)_2$ und VO(PS)OH nicht gedeutet werden können, und die ausgezeichnete Übereinstimmung unserer mit Hilfe potentiometrischer und spektrophotometrischer Methoden erhaltenen *p*K-Werte spricht eindeutig für das Gleichgewicht (2). Das sich über *p*H 8 abzeichnende Puffergebiet ist hingegen von der [PS] abhängig, und es muß daher angenommen werden, daß der zweite Hydrolysenschritt mit dem Austritt von mindestens einem Liganden PS$^-$ aus dem Koordinationsverband verknüpft ist (5)[20]. Die langsame Gleichgewichtseinstellung verhindert eine genaue Auswertung, und es muß angenommen werden, daß dem Hydrolysenschritt (5) Kondensationsreaktionen folgen.

$$VO(PS)_2OH^- + OH^- \rightleftharpoons VO(PS)(OH)_2^- + PS^- \qquad (5)$$

Die Zusammensetzung des Komplexes $VO(PS)_2OH^-$ läßt im Prinzip zwei mögliche Strukturen noch offen: Die Hydroxidgruppe kann entweder *cis*- oder *trans*-ständig zum Vanadylsauerstoff gebunden sein. Für die *trans*-Konfiguration spricht eine Analyse der Absorptionsspektren auf Grund des Modells von BALLHAUSEN und GRAY[3]. Unter Berücksichtigung der $3d$-, $4s$- und $4p$-Orbitale des Metalls und der $2s$- und $2p$-Orbitale der sechs O-Ligandatome lassen sich die in Abb. 1 schematisch skizzierten Energieniveaus berechnen. Zwischen Vanadium $3d_{z^2} + 4s$- und dem sp_σ-Hybridorbital des Vanadylsauerstoffs entsteht eine starke, lokalisierte σ-Bindung der Symmetrie a_1. Die Kombination der Vanadylsauerstoff-$2p_x$- und $2p_y$- mit den $3d_{xz}$- und $3d_{yz}$-Orbitalen des Vanadiums erlaubt eine zusätzliche π-Bindung (e_π). Durch Überlappung der Gruppenorbitale aus den *sp*-Hybriden der vier gleichwertigen Wassermolekeln und den $4s - 3d_{z^2}$-, $4p_x$-, $4p_y$- und $3d_{x^2-y^2}$-Orbitalen des Vanadiums entstehen vier σ-Bindungen. Das $3d_{xy}$-Orbital des Vanadiums bleibt im wesentlichen nicht bindend.

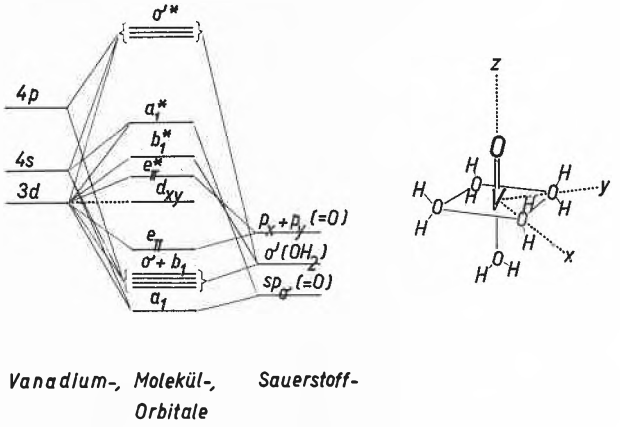


Abb. 1

Alle Molekülorbitale bis hinauf zum bindenden e_π sind mit Elektronen voll besetzt. Das unpaarige Elektron befindet sich im nichtbindenden $3d_{xy}$-Orbital und kann nun in einen der drei antibindenden Zustände e_π^*, b_1^* oder a_1^* angeregt werden. b_1 bzw. b_1^* sind die Molekülorbitale, die aus $3d_{x^2-y^2}$ und der passenden Linearkombination der Sauerstoff-*sp*-Hybridorbitale gebildet werden. Die bei 732 nm liegende Bande entspricht einem $d_{xy} \rightarrow e_\pi^*$-Übergang. Sie stimmt praktisch mit derjenigen von $VO(H_2O)_5^{2+}$ überein, wird aber durch die Anlagerung einer Hydroxidgruppe stark verschoben (800 nm). Die zweite schwache Bande bei 548 nm erscheint in $VO(PS)_2OH^-$ nur wenig verschoben bei etwa 525 nm und entspricht einem $d_{xy} \rightarrow b_1^*$-Übergang. Die im nahen UV gelegene Absorption ist, wie schon erwähnt, eine Charge-Transfer-Bande, die den dritten möglichen d–d^*-Übergang $d_{xy} \rightarrow a_1^*$ vollständig überdeckt. Da nun der e_π^*-Zustand besonders empfindlich auf Veränderungen in der Koordinationssphäre entlang der z-Achse reagiert, während die Liganden in der xy-Ebene vorwiegend auf den $d_{xy} \rightarrow b_1^*$-Übergang wirken, kann aus dem Vergleich der Spektren von $VO(PS)_2$ und $VO(PS)_2OH^-$ geschlossen werden, daß die Hydroxidgruppe in *trans*-Stellung zum Vandylsauerstoff eindringt. Damit in Übereinstimmung ist auch die starke Verschiebung der VO-Streckschwingung von 967 cm^{-1} in $VO(PS)_2$ auf 951 cm^{-1} in $VO(PS)_2OH^-$. Substitution in *trans*-Stellung zur VO-Doppelbindung vermindert deren Kraftkonstanten und verschiebt damit die Absorptionsfrequenz nach kleineren Werten[18].

Der Ciba-Stiftung danken wir für einen Beitrag an die Kosten dieser Arbeit.

TH. KADEN und S. FALLAB

Institut für anorganische Chemie der Universität Basel

[19] M. PÂRIS und J. C. MERLIN, *Bull. Soc. Chim. France 1962*, 800.

[20] PÂRIS und MERLIN[19] deuten das zweite Puffergebiet als Austitration des überschüssigen Liganden, was aber sicher unzutreffend ist, da der höhere *p*K-Wert von Pikolinsäure bei 5,3 liegt.

[21] J. SELBIN, H. R. MANNING und G. CESSAC, *J. Inorg. Nucl. Chem. 25* (1963) 1253.

Chronique Chronik Cronaca

Ernst Brandenberger
60 Jahre alt

Am 28. Februar 1966 vollendet Prof. Dr. E. BRANDENBERGER, Direktor der Hauptabteilung B der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA) in Dübendorf und Dozent an der ETH, sein sechzigstes Lebensjahr.

Professor BRANDENBERGER wurde 1906 in Flaach (Kanton Zürich) geboren. Nach dem Besuch der Primarschule und des Realgymnasiums Zürich reifte in ihm der Entschluß zum Studium der Naturwissenschaften. An der Abteilung für Fachlehrer in Naturwissenschaften der ETH spezialisierte er sich auf die Gebiete der Geologie und vor allem der Mineralogie, doktorierte 1930 und entwickelte sich unter Prof. Dr. P. NIGGLI schließlich zum international bekannten Fachmann für Kristallographie und Kristallstrukturanalyse.

Zahlreiche tiefschürfende, wertvolle Publikationen, u. a. auch sein gemeinsam mit W. EPPRECHT herausgegebenes Werk *Röntgenographische Chemie* (Verlag Birkhäuser, Basel 1960), zeugen von seiner fruchtbaren Forschertätigkeit auf diesen Gebieten. 1933 bis 1943 als Privatdozent der ETH wirkend, wurde er 1943 zum Titularprofessor und 1947 zum außerordentlichen Professor der ETH ernannt.

Als besonderer Glücksfall muß es bezeichnet werden, daß der Jubilar durch seine Untersuchungen auf dem Gebiete der Feinstruktur von Werkstoffen sich mehr und mehr vom Gebiete der praktischen Materialprüfung angezogen fühlte. So war er bereits von 1932 an als Mitarbeiter der EMPA Zürich tätig. Dieser sich auch zur physikalisch-chemischen Seite des Materialprüfungswesens erstreckende Schritt wurde ihm nicht zuletzt deswegen sehr erleichtert, als er seit jeher über ein ungewöhnlich vertieftes physikalisch-chemisches Wissen verfügte, das vor allem in seinem bekannten, 1958 im Springer-Verlag erstmals erschienenen Werk *Chemie des Ingenieurs* in eindrucksvollster Weise zum Ausdruck kam, bereits aber auch im Werk *Allgemeine Metallkunde* (Verlag E. Reinhardt, Basel 1952).

Der Schweizerische Schulrat war denn auch vorzüglich beraten, daß die Wahl für den Nachfolger des 1949 aus dem Bundesdienst ausscheidenden früheren Direktors der Hauptabteilung B der EMPA, Professor P. SCHLÄPFER, auf Professor BRANDENBERGER fiel. Das aus seiner brillanten militärischen Karriere (er kommandierte während sieben Jahren eine Grenzbrigade) erworbene Organisationstalent, verbunden mit einer seltenen Menschenkenntnis und Gabe zur Menschenführung, prädestinierte ihn geradezu für diese Aufgabe.

Schließlich ist noch seines initiativen Wirkens zu gedenken, das er als Präsident des vom Bundesrat eingesetzten Fachausschusses für Rüstungsfragen, sodann als Präsident der Schweizerischen Kriegstechnischen Gesellschaft sowie der Aufsichtskommission der Schweizerischen Technischen Uhrenkontrolle entfaltet.

In den Beginn seiner Tätigkeit als Direktor der Hauptabteilung B der EMPA fiel auch die Neukonzeption der früheren Pläne für den Neubau der EMPA, welche den Anforderungen der Nachkriegszeit keineswegs mehr genügten. Auch daran hat er wesentlichen Anteil wie auch bei der Zielsetzung und Durchführung der weitausgreifenden Prüf- und Versuchstätigkeit der EMPA. Dafür sind ihm seine Kollegen und Mitarbeiter, die ihm alle noch viele Jahre fruchtbarer Tätigkeit wünschen, stetsfort zu größtem Dank verpflichtet.

M. Brunner

Carl Martius 60jährig

Lieber Herr Professor Martius,

Zu Ihrem sechzigsten Geburtstag am 1. März möchten wir Ihnen unsere herzlichsten Glückwünsche entbieten und Ihnen für alles danken, was Sie als Forscher und Lehrer geleistet haben.

Nach Ihrem Chemiestudium führten Ihre Wanderjahre Sie über Breslau, München und Stockholm nach Tübingen, wo Sie sich habilitierten und sehr bald zum Lehrbeauftragten und später zum außerplanmäßigen Professor für physiologische Chemie aufrückten. 1953 folgten Sie einem Ruf als ordentlicher Professor für physiologische Chemie an die Universität Würzburg: 1965 wurden Sie an den neugeschaffenen Lehrstuhl für Biochemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule nach Zürich berufen. Zur Zeit, da Sie Ihre akademische Laufbahn begannen, war es für einen jungen Chemiker nicht selbstverständlich, daß er sich der physiologischen Chemie zuwandte. Die junge Wissenschaft hatte mit vielen Schwierigkeiten zu kämpfen. Sie gehörten zu den Forschern, welche die Bedeutung der Biochemie frühzeitig erkannt und zu ihrer Entwicklung und Anerkennung Wesentliches beigetragen haben.

Sie können heute auf ein reiches wissenschaftliches Werk zurückblicken, auf das wir hier nur wenig Hinweise geben können. Sie haben sich besonders für zwei grundlegende Probleme des Intermediärstoffwechsels interessiert: die Reaktionen des Citronensäurezyklus und die Bedeutung der fettlöslichen Vitamine. Zusammen mit KNOOP haben Sie als erster die chemische Bildung der Citronensäure aus Oxalessigsäure und Brenztraubensäure beschrieben, eine Entdeckung, welche die Grundlage für die Aufstellung des Citronensäurezyklus bildete. Als einer der ersten haben Sie in Ihren Arbeiten darauf hingewiesen, daß bei verschiedenen Reaktionen des Intermediärstoffwechsels eine reaktionsfähige «aktivierte» Form der Essigsäure auftritt, eine Hypothese, welche später durch

die Entdeckung des Coenzyms A und seiner Funktionen eine glänzende Bestätigung gefunden hat. Aus dem Zürcher Laboratorium gingen Ihre grundlegenden Arbeiten über das Vitamin K hervor, über dessen Funktionen man vorher nur sehr unklare Vorstellungen hatte. Es gelang Ihnen, die Vitamin-K-Reduktase zu isolieren; Sie konnten ihre Stellung in der Atmungskette und ihren Zusammenhang mit der oxydativen Phosphorylierung aufzeigen und haben damit einen wesentlichen Beitrag zur Kenntnis einer der grundlegenden Reaktionen des Zellstoffwechsels geleistet.

Sie sind nun seit bald einem Jahrzehnt an der ETH tätig. Es ist Ihnen gelungen, Ihr Institut zu einem international anerkannten Zentrum biochemischer Forschung zu entwikkeln. Darüber hinaus haben Sie in Ihren Vorlesungen und im Laboratorium zahlreiche junge Chemiker in dem kritischen Geist, der alle Ihre Arbeiten auszeichnet, in die Biochemie eingeführt und in ihnen die Freude an unserer Wissenschaft erweckt. Wir möchten Ihnen heute vor allem auch dafür danken, daß Sie trotz ehrenvoller Berufungen ins Ausland der Schweiz und der Eidgenössischen Technischen Hochschule treu geblieben sind. Wir hoffen, daß Ihnen hier in Zürich noch lange Jahre fruchtbarer wissenschaftlicher Arbeit, daneben aber auch viele glückliche Stunden der Muße auf Ihrem schönen Sitz hoch über dem Zürichsee beschieden sein mögen. *F. L.*

Universität Basel. Unter Verleihung von Titel und Rechten eines außerordentlichen Professors wurde Dr. BRUNO SCARPELLINI zum Inhaber eines Lehrauftrages für Mathematische Logik gewählt.

Universität Zürich. Als ordentlicher Professor für anorganische Chemie wurde PD Dr. HANS-RUDOLF OSWALD, zurzeit Oberassistent am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bern, gewählt.

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat wählte auf den 1. April 1966 Dr. sc. techn. ALFRED SCHÜRCH, zurzeit Assistenzprofessor für spezielle Agrikulturchemie an der ETH, zum ordentlichen Professor für Tierernährung. – Es haben sich als Privatdozenten habilitiert: Dr. sc. nat. FABIAN GERSON für ESR-Spektroskopie organischer Radikale, und Frau Dr. GISELA HENRICI-OLIVÉ für Makromolekulare Chemie.

F. Hoffmann-La Roche. In einer außerordentlichen Generalversammlung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG wurde der Verwaltungsrat auf sieben Mitglieder erhöht und Dr. JAKOB OERI und Dr. BEAT A. SARASIN zu neuen Verwaltungsräten gewählt. Ferner wurde die vor Ende des abgelaufenen Jahres erfolgte Ernennung von Dr. RENÉ VON GRAFFENRIED zum Generaldirektor bekanntgegeben.

Ehrungen

Dr. rer. nat. M. EIGEN, Direktor am Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie in Göttingen und Honorarprofessor für Biophysikalische Chemie an der Technischen Hochschule Braunschweig, und Professor ANDREW D. WRIGHT, Cornell University (USA), erhielten den Harrison Howe Award der American Chemical Society.

Der Wolfgang-Ostwald-Preis 1965 der Deutschen Kolloid-Gesellschaft wurde Prof. Dr. U. HOFMANN, Direktor des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg, verliehen, in Anerkennung seiner Untersuchungen über die innerkristalline Quellung der Schichtsilicate vom Montmirillonit-Typ, der Polyphosphate sowie des Kollagens.

Die Joachim-Jungius-Gesellschaft der Wissenschaften e. V. hat Prof. Dr. F. ARNDT, Universität Hamburg, bekannt durch seine Arbeiten zur präparativen und theoretischen Chemie, mit der Joachim-Jungius-Medaille ausgezeichnet.

Prof. Dr. R. BRILL, Direktor des Fritz-Haber-Instituts, Berlin, erhielt die Prechtl-Medaille der Technischen Hochschule Wien.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 24. Februar: Prof. Dr. G. SCHOFFA (Technische Hochschule, Karlsruhe), Anwendung der Elektronen-Spin-Resonanz in der Biochemie.

Berner Chemische Gesellschaft. 25. Februar: Besichtigung mit Kurzvorträgen der chemischen Abteilung der Eidgenösschischen landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Liebefeld.

Chemische Gesellschaft Zürich. 23. Februar: Prof. Dr. E. LÜSCHER (Theodor-Kocher-Institut, Bern), Biochemie der Blutplättchen.

Section de Chimie des Sociétés Vaudoises des Sciences Naturelles. 23 février: Prof. Dr. T. POSTERNAK (Université de Genève), Biochimie des cyclitols. – 9 mars: Prof. Dr. E. GIOVANNINI (Université de Fribourg), Titre encore inconnu.

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich. 24. Februar: Prof. Dr. J. EGGERT (Zollikon/Zürich), Zur Gelegenheit des 250. Kolloquiums: BUNSEN, SCHWARZSCHILD und die photochemische Reziprozität.

Société Chimique de Genève. Cours de perfectionnement sur la méthode de la zone fondue, 23 au 25 février: Dr P. ALBERT (Directeur scientifique au CNRS, Vitry-sur-Seine, France), Principes et appareillage. Applications en chimie minérale et métallurgie. – Dr R. PERRIN (Maître assistant au Laboratoire de chimie générale de l'Université de Lyon), Applications aux composés organiques. – 11 mars: Professeur A. CHRÉTIEN (Faculté des Sciences, Université de Paris), Les dernières recherches faites au laboratoire de chimie minérale de la Sorbonne: Solubilité – solvants non aqueux – état solide.

50. Schweizer Mustermesse. Als eine der ältesten unter den modernen Industriemessen kann die Schweizer Mustermesse in Basel im Jahre 1966 ihr fünfzigjähriges Bestehen feiern. Die Jubiläumsmesse wird vom 16. bis 26. April stattfinden. Sie wird in festlichem Rahmen durchgeführt werden und durch eine hervorragende Beteiligung von über 2600 Ausstellern gekennzeichnet sein.

Veranstaltungen der Gesellschaft Deutscher Chemiker im Jahre 1966. 4. und 5. April in Berlin: Symposium «Präparative und kinetische Aspekte der Strahlenchemie» (chemische Wirkung energiereicher Strahlen). – 13. bis 15. April in Lindau (Bodensee): Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe «Analytische Chemie» gemeinsam mit der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie und Analytische Chemie im Verein Österreichischer Chemiker und der Schweizerischen Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie. – 21. bis 23. April in Bad Nauheim: Vortragstagung «Neue Erkenntnisse auf dem Gebiet der Kopolymeren und Polymergemische». – 7. bis 9. September in Aachen: Vortragstagung «Beeinflussung der Lebensmittel durch Kunststoffe und Schädlingsbekämpfungsmittel». – 12. bis 16. September in Jülich: Vortragstagung über Reaktorchemie. – 13./14. Oktober in Leverkusen: Vortragstagung «Chlorid-Elektrolyse». – 17. bis 21. Oktober in Frankfurt am Main: Tagung «Korrosion und andere Alterungserscheinungen von Kunststoffen». – 24. bis 28. Oktober auf Schloß Elmau bei Mittenwald: Euchem-Konferenz über «Synthese und Charakterisierung organischer Radikale» (Teilnahme nur auf besondere Einladung möglich). – 31. Oktober bis 4. November in Frankfurt am Main: Vortragstagung «Geschichte chemischer

Verfahren». – Unterlagen über die genannten Veranstaltungen können nach Erscheinen bei der GDCh-Geschäftsstelle, Postfach 9075, 6000 Frankfurt am Main, angefordert werden.

Vakuumtechnik. Zusammen mit der Deutschen Arbeitsgemeinschaft Vakuum veranstaltet das VDI-Bildungswerk des Vereins Deutscher Ingenieure vom 28. Februar bis 4. März 1966 in Frankfurt am Main, Dechema-Haus, einen Lehrgang «Vakuumtechnik». Er richtet sich an Chemiker, Physiker und Ingenieure in Betrieben, die mit vakuumtechnischen Einrichtungen zu tun haben, wie auch an junge Wissenschafter, die beim Studium wenig Gelegenheit hatten, die praktische Anwendung der Vakuumtechnik kennenzulernen. Auskunft erteilt der Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Bildungswerk, Postfach 10250, 4 Düsseldorf 10.

Charter-Flugreise nach Brasilien. Die Föderation Europäischer Aerosol-Verbände wird im April/Mai 1966 anläßlich des 1. Lateinamerikanischen Aerosol-Kongresses (mit Ausstellung) in São Paulo eine Charter-Flugreise nach Brasilien durchführen. Es stehen je nach Bedarf zwei bis drei Flugzeuge zur Verfügung. Die Brasilienreise ist so geplant, daß die Kongreßteilnahme nicht Bedingung ist. Zwecks Auslastung der Langstreckenflugzeuge sollen auch weiteren an der Aerosol-Industrie interessierten Personen die Gelegenheit zu einer Studien- oder Urlaubsreise zu preislich ungewöhnlich günstigen Bedingungen gegeben werden. Die Anmeldefrist läuft bis Ende Februar 1966. Die Anmeldungen werden in der Reihenfolge des Einganges berücksichtigt. Das Reiseprogramm mit allen nötigen Angaben ist erhältlich bei der Geschäftsstelle der Föderation Europäischer Aerosol-Verbände, Waisenhausstraße 2, 8001 Zürich.

Kolloquium über die Bestrahlung von Lebensmitteln. Die Internationale Atomenergie-Organisation veranstaltet vom 6. bis 10. Juni 1966 in Karlsruhe ein Kolloquium über die Bestrahlung von Lebensmitteln. Die Unterlagen für die Anmeldung können beim Büro des Eidgenössischen Delegierten für Fragen der Atomenergie, Effingerstraße 55, 3003 Bern, bezogen werden. Anmeldeschluß: 15. April 1966.

Eine Internationale Ausstellung für Wäscherei und Trockenreinigung findet vom 14. bis 23. Juli 1966 in Olympia, London, statt. Auskunft durch Industrial & Trade Fairs Ltd., Commonwealth House, 1–19 New Oxford Street, London W.C.1.

2. Europäisches Symposium «Zerkleinern». Vom 20. bis 23. September 1966 findet in Amsterdam ein zweites europäisches Symposium «Zerkleinern» als 67. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen statt. Es werden zwei Themengruppen behandelt: 1. Physikalische und theoretische Grundlagen des Zerkleinerns. 2. Wissenschaftliche Untersuchungen und neuere Entwicklungen des maschinellen Zerkleinerns. Adresse: 2nd European Congress on Comminution, Congress Bureau, 4 Sint Agnietenstraat, Amsterdam-C (Holland).

XVII. Kongreß «Tage der Chemie 1966». Dieser Kongreß, der zusammen mit der II. Internationalen Chemieausstellung vom 10. bis 13. Oktober 1966 in Mailand stattfindet, gliedert sich in drei Teile. Im 1. Teil (10./11. Oktober) wird das allgemeine Thema «Die chemischen Düngemittel» behandelt. Der 2. Teil steht als «Europäische Tage des Chemie-Ingenieur-Wesens» unter der Schirmherrschaft der Europäischen Föderation des Chemie-Ingenieur-Wesens und befaßt sich mit dem allgemeinen Thema «Die Grenzbedingungen von Temperatur und Druck in der chemischen Industrie». Als 3. Teil werden während der Ausstellung technische Vorträge abgehalten. Auskunft erteilt 2ª Rassegna Internazionale della Chimica, Via Marcona, 49, Milano.

Kongreß über physikalische Trennungsmethoden in der analytischen Chemie. Die Sektion «Analytische Chemie» der Koninklijke Nederlandse Chemische Vereiniging wird diesen internationalen Kongreß vom 10. bis 14. April 1967 in Amsterdam organisieren. Interessenten wenden sich an Dr. C. L. DE LIGNY, Laboratorium für analytische Chemie, Rijksuniversiteit, Croesestraat 77ª, Utrecht (Niederlande).

12. Deutsche Kunststofftagung. Das Organisationskomitee «Kunststofftagung» hat beschlossen, die 12. Deutsche Kunststofftagung in der Woche vom 10. bis 15. April 1967 in München abzuhalten.

Das 2. Europäische Symposium «Süßwasser aus dem Meer» wird in der Zeit vom 17. bis 22. Mai 1967 in Athen stattfinden. Es wird von der Arbeitsgruppe «Süßwasser aus dem Meer», die von der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen geschaffen worden ist, in Zusammenarbeit mit der Union des Chimistes Hellènes und der Chambre Technique de Grèce, Section des Ingénieurs Chimistes, durchgeführt. Folgende Themen werden behandelt: Gruppe 1: Destillationsverfahren, Krustenbildung und deren Verhütung, Korrosion, Anwendung von Kernenergie. Gruppe 2: Membranverfahren wie Elektrodialyse, umgekehrte Osmose und Anwendung von Ionenaustauschern. Gruppe 3: Gefrierverfahren und Hydratverfahren. Gruppe 4: Sonnendestillation und Verdunstungsverfahren. Gruppe 5: Wirtschaftlichkeit der Verfahren. Die erste Mitteilung (deutsch, englisch, französisch) ist soeben erschienen und wird auf Anforderung vom Sekretariat der Arbeitsgruppe «Süßwasser aus dem Meer», Postfach 1199, Athen-Omonia (Griechenland), zugestellt.

Die 5. Internationale Kunststoffmesse findet vom 5. bis 12. Oktober 1967 in Düsseldorf statt.

Neuer Atomfilm-Katalog. Seit im Jahre 1961 der 1. Katalog der in der Schweiz vorhandenen Atomfilme veröffentlicht wurde, sind zahlreiche neue Filme hinzugekommen. Die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie hat daher eine Neuausgabe zusammengestellt, die bei der Geschäftsstelle der Vereinigung, Postfach 2613, 3001 Bern, bezogen werden kann.

Der Jahresbericht 1964 der Europäischen Föderation Korrosion ist als Vervielfältigungsdruck im Umfang von 206 Seiten erschienen. Er kann nicht durch den Buchhandel bezogen werden, sondern ist beim Generalsekretariat der Europäischen Föderation Korrosion, Büro Frankfurt am Main, Postfach 7746, 6 Frankfurt am Main 7, anzufordern. Der Kostenbeitrag beträgt für Mitglieder der der Föderation angeschlossenen Vereine DM 25,– (Bestellung über den Mitgliedsverein), für Nichtmitglieder DM 40,– zuzüglich Versandkosten.

Recueil des Conférences Plénères du XXXIVe Congrès International de Chimie Industrielle, 22 au 29 Septembre 1963 à Belgrade. Diese Publikation kann zum Preise von $ 7.00 bezogen werden bei der Fédération de Chimistes et Technologistes de Yougoslavie, Ul. Kneza Milosa No. 7/III, Belgrad (Jugoslawien).

Das Destillat. So heißt eine seit 1965 in zwangloser Folge erscheinende Hauszeitschrift des Verlags Chemie, Weinheim/Bergstraße. *Das Destillat* wurde begründet, um Interessenten für die Verlagsarbeit auch über Dinge zu informieren, die sie in Buchbesprechungen, Anzeigen und Prospekten kaum finden können. Es gibt dem Leser nicht nur einen Überblick über die letzten neuen Bücher mit Leseproben und Wissenswertes über die Zeitschriften des Verlags, sondern auch Informationen über neue verlegerische Vorhaben. Ferner werden darin einzelne Autoren knapp porträtiert. *Das Destillat* wird vom Verlag Chemie GmbH, Werbeabteilung, Postfach 129/149, D-694 Weinheim/Bergstraße (Deutschland), an alle Interessenten kostenlos abgegeben.

Heraeus Hochvakuum GmbH. Die Firma Heraeus in Hanau gibt bekannt, daß das starke Anwachsen ihrer Werksgruppe Hochvakuum und die Verschiedenartigkeit ihrer Produkte von den Geschäftszweigen Edelmetalle, Elektrowärme und Quarzglas sie veranlaßt haben, die bisherige Abteilung Hochvakuum in eine neugegründete Tochterfirma, die Heraeus Hochvakuum GmbH, Hanau, zu überführen. Die Anteile dieser Gesellschaft sind voll im Besitze des Stammhauses. Vertreter für die Schweiz ist Wismer AG, Oerlikonerstraße 88, 8057 Zürich.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Schweizerische Technische Stellenvermittlung (STS)

Lutherstraße 14, beim Stauffacherplatz, 8004 Zürich

Neuer Tarif für Stellensuchende
gültig ab 1. Januar 1966

Einschreibegebühr: Fr. 10.– (für Bewerber im Ausland Fr. 20.–) für drei Monate, inkl. Abonnement auf «Liste offener Stellen» und sechsmalige Publikation der Bewerbung unter Chiffre in der neuen «Liste der Stellensuchenden». Kostenlose Anmeldung für Aktivmitglieder des SChV mit Schweizer Wohnsitz.

Vermittlungsgebühr: a) *Für Stellen in der Schweiz:* Kostenlose Vermittlung für Schweizer Bürger und Ausländer mit schweizerischer Niederlassungsbewilligung (7% des ersten Monatsgehalts für kontrollpflichtige Ausländer). b) *Für Stellen im Ausland:* Je nach Land und Aufwendungen, im Minimum 14% des ersten Monatsgehalts.

Verlangen Sie bitte unser neues Anmelde- bzw. Bewerbungsformular, das nur noch einmal auszufüllen ist.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

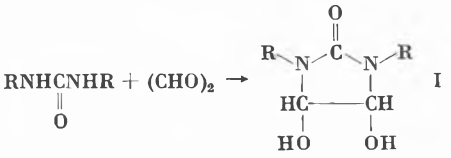
Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH

Kolloquiumsvortrag vom 26. Oktober 1965

SIDNEY L. VAIL* (Southern Regional Research Laboratory**, New Orleans, Louisiana), *Recent Research on Crosslinking Agents for Cotton*

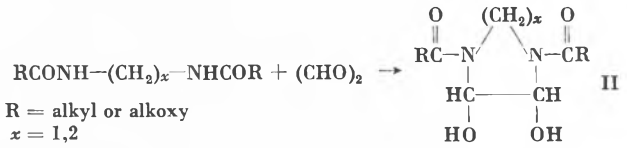
The purpose of this summary is to review some of the recent work on crosslinking agents for cotton at the Southern Regional Research Laboratory. Particular emphasis is placed on the use of glyoxal rather than formaldehyde in reaction with selected amides in the preparation of finishing agents for cotton. Glyoxal, as a difunctional aldehyde, theoretically offers a wider variety of monomeric an/or polymeric products in addition reactions with mono- and diamides. However, little has been published on this subject until very recently.

Imidazolidinones of structure I have long been suggested as intermediates in the acid-catalyzed synthesis of glycolurils and hydantoins:



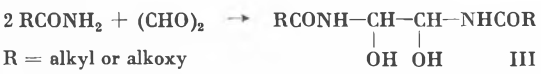
However, it was not until 1930[1] that significant evidence was published to substantiate this suggestion. The addition of N,N′-dimethylurea to glyoxal under both acidic and basic conditions to form I has been studied[2] using nuclear magnetic resonance to follow the course of the reaction. Rates for formation of *cis*- and *trans*-I (R = CH_3) and for conversion of the pure isomers to an equilibrium mixture at various *p*H's were examined. For example, at a *p*H of two the addition of N,N′-dimethylurea to glyoxal to form I was essentially complete in two hours. At a *p*H of 8.3 the addition took about three hours. It was concluded that equimolar amounts of the *cis* and *trans* isomers were formed initially by a nonstereospecific addition, but the less stable *cis* isomer was rapidly converted to the *trans* configuration under the conditions of the reaction. The conversion of *cis* to *trans* isomer was very rapid at a *p*H of two, but much slower under alkaline conditions. The resulting equilibrium mixture of products contained predominately the *trans* isomer. Therefore, isolation of the *cis* isomer can only be achieved from a base-catalyzed synthesis. In the urea-glyoxal addition only the *trans* isomer was isolated.

The additions of N,N′-alkylenebisamides to glyoxal to form II were limited[3]. The imidazolidines and piperazines of structure II isolated thus far existed in the *trans* configuration[4] only.



Attempts to prepare other than five- and six-membered ring systems by this reaction have failed. The reaction was best carried out under basic conditions; formation of II under acidic conditions was very slow. Preliminary attempts to isolate I from the addition of other selected substituted ureas to glyoxal have failed. Thus, cyclization with glyoxal does not appear to be a generally applicable reaction.

The addition of monoamides, i.e., monocarboxylic acid amides and carbamates, to glyoxal to form linear N,N′-dihydroxyethylenebisamides (III) was also favored by basic conditions[3].



Acetamide, methyl carbamate, ethyl carbamate, isopropyl carbamate, benzamide, acrylamide, formamide, 2-pyrrolidone, and N-methylformamide were all added to aqueous glyoxal to

* An exchange scientist, Shirley Institute, Didsbury, Manchester 20 (September 1965–June 1966).

** One of the laboratories of the Southern Utilization Research and Development Division, Agricultural Research Service, U.S. Department of Agriculture.

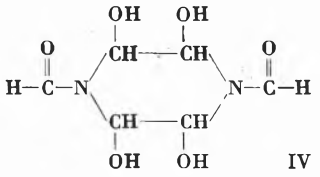
[1] H. PAULY and H. SAUTER, *Ber. dtsch. chem. Ges. 63 B* (1930) 2063.

[2] S. L. VAIL, R. H. BARKER and P. G. MENNITT, *J. Org. Chem. 30* (1965) 2179.

[3] S. L. VAIL, C. M. MORAN and R. H. BARKER, *J. Org. Chem. 30* (1965) 1195.

[4] Unpublished data, Southern Regional Research Laboratory.

produce III. On the other hand, N-methylacetamide, N-methyl ethyl carbamate and N-isopropylacrylamide were found to be unreactive. Yields from some of the successful additions were low, indicating that the addition of amides to glyoxal is not as general as the addition of amides to formaldehyde. Although III (R = H) was isolated from the formamide-glyoxal addition, the main product was 1,4-diformyl-2,3,5,6-tetrahydroxypiperazine (IV).



IV

Attempts to prepare other tetrahydroxypiperazines from III and glyoxal were unsuccessful. IV was a water-insoluble product which darkened on standing. It was noticed that glyoxal-amide adducts generally possess only limited solubility in water; they usually crystallized very slowly from their aqueous reaction mixtures. If further reaction of III with formaldehyde occurred, it produced a more soluble agent.

One of the crosslinking agents in wide use at present is an adduct of glyoxal, urea, and two moles of formaldehyde (I, $R = CH_2OH$). The N-methylol groups and the ring hydroxyls (regardless of configuration) are known[5] to be reactive to cotton cellulose during curing. Compounds of structure II were prepared to provide an acid resistant, chlorine resistant finish. These agents achieved this goal but were found to be of low reactivity in etherification reactions with methanol[3] or cellulose[6].

Compounds of structure III have been used as is[4,6,7] or with added formaldehyde[4,6] as crosslinking agents. The acetamide derivative ($R = CH_3$) with 0.5 to 2.0 moles of formaldehyde appears to be the most promising of this group for either delayed cure or the conventional finishing procedures. This finish was quite resistant to acidic hydrolysis but was susceptible to damage from chlorine bleaches. Susceptibility to chlorine bleaches was not as large a problem with the carbamates of structure III (R = alkoxyl). However, these carbamates, even with added formaldehyde, produced fabrics of low resistance to wrinkling.

The commercial use of the methylol derivatives of alkyl carbamates[8] and hydroxyalkyl carbamates[9] represented the first large scale use of methylolamides for crosslinking cotton to produce wash-wear properties wherein the amide was not a urea or melamine derivative. Methyl and ethyl carbamate are recommended for use with white goods, whereas hydroxyethyl carbamate has been shown to have little adverse effect on color fastness of dyed fabric to light. These finishes are very durable. With proper catalyst and careful application of these agents (particularly with hydroxyethyl carbamate), fabrics which are not susceptible to chlorine damage can be obtained.

A summary of other work dealing with stretch cottons, preferential crosslinking of cotton, delayed cure, length of the formaldehyde crosslinks, and miscellaneous crosslinking systems was also presented.

Summarized by the Author

[5] S. L. Vail, P. J. Murphy, J. G. Frick jr. and J. D. Reid, *Amer. Dyestuff Rep. 50* (1961) 550.
[6] S. L. Vail and C. M. Moran, *Amer. Dyestuff Rep. 53* (1964) 282.
[7] R. K. Madison and W. J. Van Loo (to American Cyanamid Co.), Belg. Pat. 615,320, September 20, 1962.
[8] J. D. Reid, R. M. Reinhardt and J. S. Bruno, *Amer. Dyestuff Rep. 54* (1965) 485.
[9] R. M. H. Kullman, J. G. Frick jr., R. M. Reinhardt and J. D. Reid, presented at the AATCC National Convention, Chicago (Illinois), October 13–15, 1965.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles et Basler Chemische Gesellschaft

3 et 4 novembre 1965

I. Pasquon (Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano), *Cinétique et mécanisme de la polymérisation stéréospécifique des α-oléfines*

Les α-oléfines peuvent être polymérisées d'une façon stéréorégulière en donnant lieu à des polymères isotactiques et, dans le cas du propylène, même à des polymères syndiotactiques.

Les systèmes catalytiques qui sont actifs dans ces polymérisations sont préparés en général à partir d'un composé d'un métal de transition avec l'addition – parfois – d'un composé organométallique d'un métal léger.

Polymérisation à polymères isotactiques

De nombreuses études – surtout cinétiques[1] – ont été effectuées avec les systèmes catalytiques hétérogènes: $TiCl_3$ violet-Aluminium-alcoyle, qui sont parmi les plus stéréospécifiques et les plus actifs dans la polymérisation des α-oléfines à polymères isotactiques.

Un premier groupe de résultats obtenus dans ces études, fait retenir que la polymérisation est anionique coordonnée c'est-à-dire que la polymérisation a lieu par coordination du monomère sur le métal de transition contenu dans le complexe catalytique, suivie par l'insertion de l'unité monomérique sur une liaison métal carbone, polarisée de façon telle que l'atome de carbone ait une charge partielle négative.

Il n'est pas encore bien établi si le métal de cette liaison est le métal de transition ou bien l'aluminium. Mais il a été observé récemment[2] que dans ces systèmes catalytiques la vitesse de croissance des chaînes polymériques stéréorégulières dépend de la nature du métal de transition, tandis qu'elle ne dépend pas de la nature du composé organométallique, même si la vitesse globale de polymérisation varie remarquablement en passant d'un système à l'autre; cela fait retenir que la liaison active dans les complexes catalytiques stéréospécifiques doit être une liaison: métal de transition-carbone.

Cette hypothèse s'accorde d'ailleurs avec le fait que certains systèmes ne contenant que des composés d'un métal de transition (Ti) sont actifs (même si ce n'est que peu ou d'une façon peu stéréospécifique) dans la polymérisation des α-oléfines à polymères isotactiques[3].

Une série d'études effectuées à l'EPR sur des systèmes VCl_3-métal alcoyle[4] a montré que les liaisons V–C qui se forment lorsque l'on contacte le métal alcoyle avec le VCl_3, ne sont pas toutes actives dans la polymérisation. Il est probable que dans les systèmes de ce type, les complexes catalytiques stéréospécifiques soient constitués par des composés bimetalliques de surface, contenant c'est-à-dire soit le métal de transition, soit le métal léger du métal alcoyle. Cette hypothèse permet de rendre compte de l'influence de la nature du composé du métal alcoyle sur la stéréospécificité et sur l'activité des systèmes catalytiques. Les études effectuées à l'EPR font aussi retenir

[1] G. Natta et I. Pasquon, *Advances in Catalysis 11* (1959) 1. Pour une citation plus complète de ces travaux voir C. E. H. Bawn et A. Ledwith, *Quart. Rev. 16* (1962) 361.
[2] I. Pasquon, G. Natta, A. Zambelli, A. Marinangeli et A. Surico, *Communication présentée au Congrès International de Chimie Macromoléculaire, Prague, 1965.*
[3] A. S. Matlack et D. S. Breslow, *J. Polymer Sci. A 3* (1965) 2853; J. Boor et E. A. Joungman, *J. Polymer Sci. B 2* (1964) 265.
[4] A. Zambelli, I. Pasquon, A. Marinangeli, G. Lanzi et E. R. Mognaschi, *Chim. e Ind. 46* (1964) 1464.

que dans les complexes catalytiques contenus par exemple dans les systèmes $TiCl_3$–AlR_3, le métal de transition soit à l'état de $TiCl_2R$.

En ce qui concerne la stéréospécificité de ces complexes catalytiques, on pense qu'elle soit surtout due à des raisons géométriques liées à la nature du substrat cristallin à la surface duquel se trouvent tels complexes[5,6]. Par exemple, les systèmes à base de $TiCl_3$ violet et d'un composé organométallique donné, ont tous la même stéréospécificité indépendemment de la modification du $TiCl_3$ (α, γ ou δ)[7].

La régularité stérique des polymères pourraient être due à une coordination stéréorégulière du monomère sur le métal de transition de chaque complexe catalytique, suivie par l'insertion de l'unité monomérique, ainsi préorienté, sur la liaison métal-carbone du complexe actif[6]. On peut ainsi retenir que sur la surface du catalyseur il y ait des complexes actifs entre eux enantiomorphes[5].

Récemment il a été demontré par analyse NMR que certains polypropylènes isotactiques bruts obtenus avec les systèmes surmentionnés contiennent des macromolécules constituées par des successions de blocs à enchaînement isotactique et respectivement syndiotactique[2]. D'après ce résultat, on doit penser que ce n'est pas la dernière unité monomérique polymérisée qui conditionne le type d'enchaînement de l'unité successive, mais plutôt la nature même du centre actif.

Polymérisation du propylène à polymère syndiotactique

Les meilleurs systèmes connus jusqu'à ce jour pour la polymérisation du propylène à polymère syndiotactique sont à base d'un composé de V (par exemple VCl_4, VAc_3) plus un composé organométallique de Al (par exemple AlR_2Cl) et éventuellement une base faible de LEWIS (par exemple anisole)[8]. Ces systèmes sont actifs à basse température (par exemple $-70°$) et dans ces conditions ils sont homogènes. La polymérisation est encore du type anionique coordonnée.

L'étude chimique et par analyse EPR des systèmes homogènes à base de V[9] a montré que les complexes catalytiquement actifs contiennent du VCl_2R. Le pouvoir complexant du composé du métal alcoyle présent dans le système joue un rôle important. Par exemple, les systèmes à base de AlR_2Cl peuvent être très stéréospécifiques, tandis que ceux à base de GaR_3 (qui est beaucoup moins complexant que AlR_2Cl) ne donnent lieu qu'à des polymères amorphes complètement atactiques comme on peut le démontrer par l'analyse NMR.

Nous pensons donc que, même dans ce cas, les complexes catalytiques stéréospécifiques sont bimétalliques.

L'étude de la cinétique de ces processus de polymérisation montre que leur mécanisme cinétique est très complexe[10].

Les résultats obtenus dans cet ensemble d'études montrent que les processus de polymérisation des α-oléfines à polymères isotactiques et respectivement syndiotactiques présentent, sous plusieurs aspects, de très étroites analogies surtout en ce qui concerne la constitution chimique des complexes catalytiques stéréospécifiques.

[5] G. NATTA, Suppl. *Ricerca Sci. 28* (1958) 1.
[6] E. J. ARLMAN et P. COSSEE, *J. Catalysis 3* (1964) 99.
[7] G. NATTA, I. PASQUON, A. ZAMBELLI et G. GATTI, *J. Polymer Sci. 51* (1961) 387.
[8] A. ZAMBELLI, G. NATTA et I. PASQUON, *J. Polymer Sci. C 4* (1963) 411.
[9] G. NATTA, A. ZAMBELLI, G. LANZI, I. PASQUON, E. R. MOGNASCHI, A. L. SEGRE et P. CENTOLA, *Makromol. Chem. 81* (1965) 161.
[10] A. ZAMBELLI, G. NATTA, I. PASQUON et R. SIGNORINI, *Communication présentée au Congrès International de Chimie Macromoléculaire, Prague, 1965.*

Autoréféré

Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Chemische Gesellschaft Zürich
Basler Chemische Gesellschaft

Sitzungen vom 16., 17. und 18. November 1965

C. H. KRAUCH* (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr), *Neuartige strahlenchemische und -biologische Reaktionen von Furocumarinen und deren Lenkung*

Die photodynamisch aktiven Furocumarine werden seit Jahrtausenden zur Behandlung der Vitiligo angewandt, weil sie der durch sie photosensibilisierten Lichtentzündung eine Hyperpigmentierung folgen lassen.

Während die anderen photodynamisch aktiven Farbstoffe ihre Wirkung nur in Gegenwart von molekularem Sauerstoff entfalten (sie sind gute Sensibilisatoren der photosensibilisierten O_2-Übertragungen) und außerdem unterhalb $+5°$ weitgehend inaktiv sind, konnte von uns gezeigt werden, daß die photodynamisch aktiven Furocumarine die O_2-Übertragung auf Dimethylfuran, Dimethylsulfoxyd, Ascorbinsäure und Cyclohexylamin nicht zu photosensibilisieren vermögen, sie sind auch keine O_2-Akzeptoren der photosensibilisierten O_2-Übertragung. Die photodynamische Wirkung bleibt auch im erstarrten biologischen System bis $-80°$ erhalten. Während die O_2-abhängig photodynamisch aktiven Farbstoffe in der DNS Guanin oxydativ zerstören, verändern die Furocumarine bei gleicher induzierter Licht-Tod-Rate das Guanin in der DNS nicht meßbar.

Durch die Temperatur- und O_2-Unabhängigkeit ihrer Wirkung unterscheiden sich die Furocumarine hinsichtlich ihres Wirkungsmechanismus grundlegend von den anderen photodynamisch aktiven Farbstoffen. Eine physikalische Selektion via unterschiedlicher Absorption bzw. Emission von Licht kann als unwahrscheinlich angesehen werden, da die entsprechenden Spektren keine Korrelation zur photodynamischen Aktivität zeigen. Vergleichende photochemische Untersuchungen mit photodynamisch aktiven und inaktiven Furocumarinen und Modellsubstanzen wurden durchgeführt.

Bei der Untersuchung der Photoaddition von 1,2-Dicarbonylverbindungen an die 4′,5′-Doppelbindung der Furocumarine wurde die bisher übersehene C_3O-Cycloaddition einzelner Carbonylgruppen von *o*-Chinonen zu Oxetanen mit α-ständigen Ketogruppen entdeckt. Phenanthrenchinon-(9,10) reagiert so beim Belichten mit Furocumarinen, Furochromonen und anderen benzozyklischen Olefinen, wie Cumaron und Isocumarin. Bei *o*-Chinonen konkurriert die Bildung von Oxetanen mit der bisher allein gefundenen 1,4-Addition der chinoiden Sauerstoff-Funktionen zu 1,4-Dioxenen, die bei Furanen und Vinyläthern in den Vordergrund tritt. Mit 2-Phenyl-cumaron, 3-Phenyl-isocumarin, Inden und 2,2-Dimethyl-chromen-(3) reagiert Phenanthrenchinon unter gleichzeitiger Bildung beider Arten von Cycloaddukten, Benzil benimmt sich wie Phenanthrenchinon; mit Xanthotoxin und Visnagin entstehen α-Keto-oxetane.

Die Belichtung des Cumarons in Gegenwart von Carbonylverbindungen führt zu Homo-C_4-, Co-C_4- und C_3O-Cycloaddukten. Der eingeschlagene Reaktionsweg wird von der jeweilig eingesetzten Carbonylverbindung bestimmt und kann zu den jeweiligen Phosphoreszenzenergien der Carbonylverbindungen in Beziehung gesetzt werden. Die C_3O-Cycloaddukte können entsprechend der Bildungsachse und senkrecht zu dieser hydrolytisch gespalten werden.

Als Modell zur Photodimerisation der Furocumarine wurde die unsensibilisierte Photo-C_4-Cyclodimerisation des Cumarins

* Mitarbeiter: S. FARID, W. METZNER, D. HESS und H.-J. PIEK.

untersucht. Nach Angaben in der Literatur sollte dabei das *syn*-Kopf-Kopf-Cyclobutadimere (I) als Hauptprodukt neben geringen Mengen des *anti*-Kopf-Kopf-Isomeren (II) entstehen. Bei der sensibilisierten Photodimerisation des Cumarins hatten wir früher II und das *anti*-Kopf-Schwanz-Dimere (III) gefunden. Wir fanden jetzt, daß sich bei der Belichtung cumarinhaltiger Lösungen jeweils I, II und das bisher übersehene *syn*-Kopf-Schwanz-Dimere (IV) nebeneinander bilden. Das Produktspektrum ist von der Natur des jeweils verwendeten Lösungsmittels, der Cumarin-Konzentration, der Temperatur und dem Aggregatzustand des Lösungsmittels abhängig. Die Bildung von I wird begünstigt durch polare Lösungsmittel, hohe Cumarin-Konzentration und niedrige Temperatur. Die relative Quantenausbeute der Bildung von I steigt z.B. bei der Belichtung in Dioxan beim Übergang von der flüssigen zur festen Phase um den Faktor 6 an. Offenbar werden I und IV aus in Lösung vorgebildeten Assoziaten gebildet. Diese Vorstellung wird durch Molekulargewichtsbestimmungen, UV und röntgenkristallographische Daten gestützt. Belichtung von Furocumarinen in Gegenwart anderer Olefine führt zu Co–C_4-Cycloaddukten. Mit Inden bilden die photodynamisch aktiven Verbindungen bevorzugt diese Addukte.

Die Belichtung von ^{14}C-markiertem Psoralen mit DNS (ein- und doppelsträngig) führt zu chemischem Einbau des Psoralens, welcher auch in Eis stattfindet; offenbar liegen ähnlich wie in den Lösungen des Cumarins vororientierte Assoziate vor. Der Additionsort konnte durch Vergleichsversuche mit Modellpolynucleotiden als Uracil in RNS bzw. Thymin in der DNS lokalisiert werden. Die photobiologischen Versuche wurden in Zusammenarbeit mit Professor A. WACKER, Frankfurt am Main, durchgeführt.

Zum Schluß wurde noch über einige andere neue Photoreaktionen berichtet. Benzozyklische Olefine können photosensibilisiert an Halogenolefine zu Halogencyclobutanen photoaddiert werden. Diese bilden unter thermischer Halogenwasserstoff-Eliminierung und Öffnung einer Bindung am Vierring 1,3-Dien-Systeme in guter Ausbeute. 3-Chlorcumarin addiert sich jedoch z.B. an Inden, photosensibilisiert unter 1,3-Chlorverschiebung zu 3-(1-Chlorindanyl-2)- cumarin.

Werden typische Diels-Alder-Cyclo-Dien-Philodienkombinationen unter den Bedingungen der Photosensibilisation umgesetzt, so bilden sich als typische Photoprodukte im Gegensatz zur thermischen Selektion die *exo*-C_6-Cycloaddukte.

Die Belichtung von N-Phenylsydnon in Dioxan führt unter Isomerisierung zu 3-Phenyl-1,3,4-Oxadiazolon-2. Wird in Gegenwart von $^{14}CO_2$ belichtet, so findet Einbau des markierten CO_2 statt. Die Reaktion verläuft also über ein CO_2-freies Zwischenprodukt, das als Diazacyclopropenderivat formuliert werden kann.

Die Photoaddition von Phenanthrenchinon an Vinylchlorid führt zu zwei 1 : 1-Addukten von Phenanthrodioxen- bzw. Ketooxetan-Struktur, außerdem zu zwei 2 : 1-Addukten minus HCl, dem zweifachen Phenanthrodioxen-Addukt und einem Addukt, in dem Phenanthrodioxen und Ketooxetanaddition in einem Molekül vereinigt vorliegen. Die dabei auftretende HCl-Abspaltung erfolgt photosensibiliert. *Autoreferat*

Pharmazeutische Gesellschaft Basel

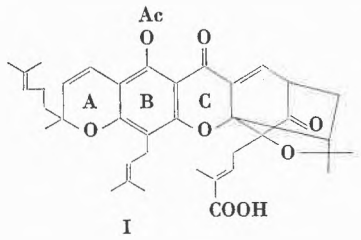
Sitzung vom 29. November 1965

H. AUTERHOFF (Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Tübingen), *Über die Hauptbestandteile des Guttiharzes*

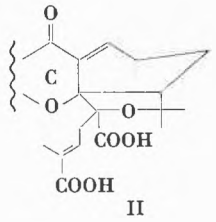
Die Gummiguttdroge enthält 20% eines Gummibestandteiles, in dem Arabinose, Galaktose, Rhamnose und Glucuronsäure nachgewiesen und bestimmt wurden, und 80% einer lipophilen Fraktion, deren Hauptbestandteil die Gambogasäure mit Pyridin in ein kristallines Addukt übergeführt werden kann. Kristallin gewonnen wurde in 10prozentiger Ausbeute auch ein Monoacetylprodukt (M. FURRER, Basel 1934). Auf «klassischem Wege» abgebaut wurde die Gambogasäure u.a. zu 1,3-Dihydroxy-2,4-dimethylxanthon und einigen flüchtigen Produkten wie 2-Methylhepten-(2)-on(6). Aus diesen Befunden ließ sich die Konstitutionsformel der Gambogasäure nicht aufbauen. Wohl aber hat YATES (1963) durch Vergleich der Substanz mit dem auf röntgenographischem Wege in der Struktur geklärten Morellin die Formel I für das Acetylprodukt der Gambogasäure wahrscheinlich gemacht. Bestätigung fand die Struktur von I durch Arbeiten von OLLIS (1965). Die zitierten Autoren setzen aber voraus, daß bei der Acetylierung der Gambogasäure nur eine Veresterung eines phenolischen Hydroxyls eintritt. Demgegenüber ergaben Versuche des Vortragenden mit W. LIESENKLAS, daß bei der Acetylierung der Gambogasäure zusätzliche Reaktionen eintreten. Dies geht u.a. aus dem Vergleich folgender Daten hervor:

	UV-Maxima nm	Charaktistische IR-Banden in cm^{-1}	$[\alpha]_{587}$ (Methanol)
Gambogasäure	290 und 360	1590, 1640 u.a.	−685°
I	280, 325 und 390	1610, 1665 u.a.	−400°

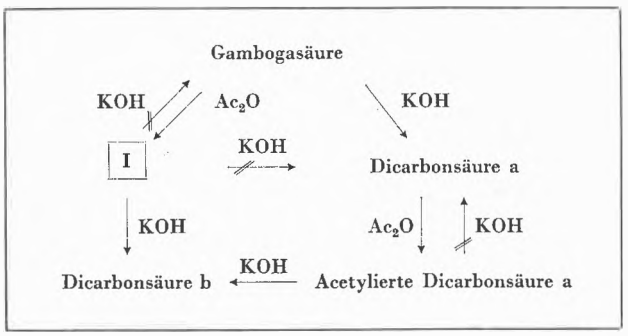
Noch eindeutiger wird dies bei der Darstellung neuer Derivate der Gambogasäure bzw. I durch Behandlung mit alkoholischer Lauge, wobei sich die Dicarbonsäuren a und b der Partialstruktur II mit unterschiedlicher Struktur in den Ringen A und B bilden:



I



II



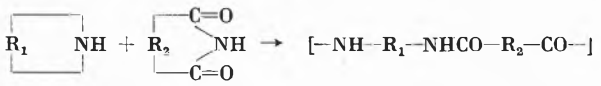
Mögliche Strukturen für die Gambogasäure wurden diskutiert. *Autoreferat*

Kolloquium über Makromolekulare Chemie an der ETH in Zürich

2. Dezember 1965

F. GRUNDSCHOBER (Batelle Memorial Institute, Genf), *Synthese von Polyamiden aus Aziridinen und Imiden*

Rein formal kann die Bildung von Polyamiden durch Reaktion von zyklischen sekundären Aminen mit Dicarbonsäureimiden unter beiderseitiger Ringöffnung erfolgen.



Es zeigte sich jedoch, daß nur Äthylenimin bzw. Aziridinderivate in diesem Sinn unter Ringöffnung mit sämtlichen zugänglichen Dicarbonsäureimiden reagieren.

Die bekannte, durch Spuren von Säuren katalysierte Polymerisation von Äthylenimin tritt in Gegenwart katalytischer Mengen Succinimid nicht auf. Äquimolare Mengen Äthylenimin und Succinimid hingegen, auf 80 °C erhitzt, geben in heftiger exothermer Reaktion ein Polyamid von niederem Molgewicht.

Mischungen von Äthylenimin und Succinimid reagieren nichtstöchiometrisch in einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 3 : 1. Eine Mischung im Verhältnis 1,3 : 1 gibt ein mechanisch stabiles, flexibles, unlösliches und unschmelzbares Produkt. Es ist über tertiären Stickstoff vernetzt und zeigt hydrophile Eigenschaften.

Bei der Reaktion von Äthylenimin mit ungesättigten Imiden kann ein Monomeres isoliert werden, das Aziridin und Imid im selben Molekül enthält. Aus Äthylenimin und Maleinimid entsteht 3-(1-Aziridinyl)-succinimid, das in der Schmelze sofort reagiert und unter Öffnung von Aziridin- und Imidring ein vernetztes Produkt mit Amidbindungen bildet, das unlöslich und unschmelzbar ist und sich oberhalb 300 °C zersetzt. Aus zwei Mol Äthylenimin und verschiedenen N,N′-Bismaleinimiden entstehen die entsprechenden N,N′-Bis(1-Aziridinyl)-succinimide, die zu festen, transparenten, unlöslichen und unschmelzbaren Produkten polymerisiert werden können.

Die vorliegende Arbeit wurde zusammen mit Dr. J. Sambeth im Rahmen eines Forschungsauftrages am Institut Batelle, Genève, durchgeführt; Herrn C. Cervini sei an dieser Stelle für seine wertvolle Mitarbeit gedankt. *Autoreferat*

Berner Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 10. Dezember 1965

Dr. Max Rottenberg (KTA, Laboratorium Wimmis), *Enzyme und Enzymmodelle der Esterhydrolyse*

Das Enzym *Acetylcholinesterase* kommt in allen leitenden Geweben aller Tierarten vor und auch in den Erythrocyten. Es spielt bei den chemischen Vorgängen der Nervenleitung eine wichtige Rolle, indem es die Hydrolyse eines Esters, Acetylcholin, katalysiert.

Acetylcholinesterase ist ein komplexes, heterogenes und hochmolekulares (MG etwa 10^6) Protein und deshalb für systematische Untersuchungen wenig geeignet. Als Modelle werden die proteolytischen Enzyme Trypsin und Chymotrypsin aus Pankreas herangezogen. Sie haben die Fähigkeit, die Hydrolyse spezifischer Estersubstrate wirkungsvoll zu beschleunigen, sind nach den strengsten Kriterien einheitlich und lassen sich in kristallisierter Form gewinnen. Auch die primäre Struktur (Aminosäuresequenz und Disulfidbrücken) beider Enzyme ist bekannt.

Unterstützt durch Untersuchungen an niedermolekularen Modellverbindungen (Imidazolderivate; Aminoxide) wurde gezeigt, wie man zur heutigen Vorstellung über den Wirkungsmechanismus von Trypsin und Chymotrypsin kommt. Dieser Mechanismus ist charakterisiert durch das Zusammenwirken von einem oder zwei Histidinresten mit einem Serinrest im aktiven Bezirk des Enzyms, wobei Histidin als allgemeine Base und Serin als nucleophiles Zentrum katalytisch aktiv sind. Dieses Schema vermag die kovalenten Änderungen (Acylierung und Deacylierung) im Enzymmolekül während der katalytischen Reaktion grundsätzlich zu interpretieren.

Es wurde nun aber hauptsächlich auf die *ungelösten* Probleme hingewiesen. Dazu gehören:

a) Die Substratspezifität. Die Lösung dieser Frage erwarten wir von den Röntgenkristallographen, denen es bei einem anderen Enzym, dem Lysozym, bereits gelungen ist, die bei der Substratbindung beteiligten Atome zu identifizieren.
b) Beim Trypsin und Chymotrypsin und einer ganzen Anzahl Hydrolasen liegt der reaktive Serinrest in der Sequenz Asp-Ser-Gly oder Glu-Ser-Ala. Über die Bedeutung dieses Aminodicarbonsäurerestes am aktiven Zentrum ist nichts bekannt. Es wurde diskutiert, ob er bei der katalytischen Reaktion des Enzyms funktionell beteiligt ist oder lediglich als ein Überbleibsel aus der biologischen Evolution betrachtet werden muß.
c) Ganz neu und rätselhaft sind außerdem die Probleme, die sich aus den Messungen im Laboratorium des Referenten ergeben haben.

Gewisse Enzyme sind imstande, das Verhältnis der Reaktivitäten in bezug auf verschiedene Substrate umzukehren. Auf welchen chemischen Grundlagen diese Erscheinung beruht, ist noch völlig ungeklärt.

Abschließend wurde nochmals darauf hingewiesen, wie hervorragend die Biochemie für die Entwicklung der modernen allgemeinen, physikalischen und organischen Chemie bahnbrechend beteiligt war. *Autoreferat*

Société Chimique de Genève

Séance du 10 décembre 1965

R. F. Hudson, P. A. Chopard et G. Salvadori (Cyanamid European Research Institute, Genève), *Réactions des phosphines tertiaires et des phosphites trialcoylés avec les composés organo-halogénés à caractère positif*[1]

Les mécanismes de substitution sur l'atome de carbone saturé ont été bien étudiés ces dernières années et leur interprétation a joué un rôle important dans le développement de la chimie organique théorique[2]. Lorsque le reste organique d'un dérivé halogéné est fortement électropositif, d'autres réactions sont également possible, comme par exemple, une élimination en position α- (conduisant à la formation de carbène), ou une attaque de l'halogène suivie de la formation d'un carbanion. Récemment, Borowitz[3] a montré que la triphénylphosphine et le bromure de phénacyle donnent un sel de bromotriphénylphosphonium (une «paire d'ions» intermédiaire) dont la recombinaison conduit au sel de phosphonium résultant en principe d'un simple déplacement bimoléculaire.

Les réactions des cétones α-halogénés sont généralement complexes en raison du nombre des centres électrophiles disponibles (fig. 1); pour cette raison, on doit avoir recours à des expériences spécifiques permettant de mettre en évidence cer-

[1] Voir B. Miller, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 2 (1965) p. 133.
[2] C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Bell, London 1953, p. 308.
[3] I. J. Borowitz et R. Virkhaus, *J. Amer. Chem. Soc. 85* (1963) 2183.

2)

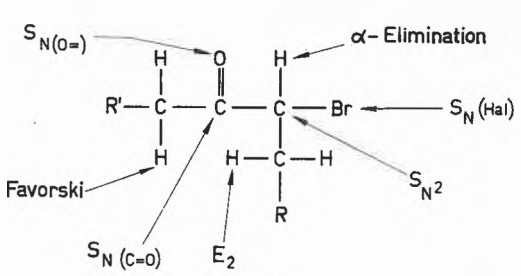
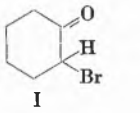
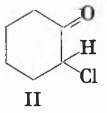


Fig. 1

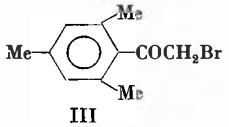
tains des points de réaction[4], tout en en éliminant d'autres. Lors d'essais récents, nous avons fait usage des effets de contrôle stérique pour limiter les positions d'attaque. Nous avons ainsi examiné les produits de la réaction des composés I à IV avec les phosphites trialcoylés et la triphénylphosphine.



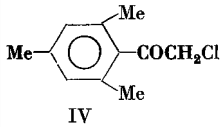
I



II

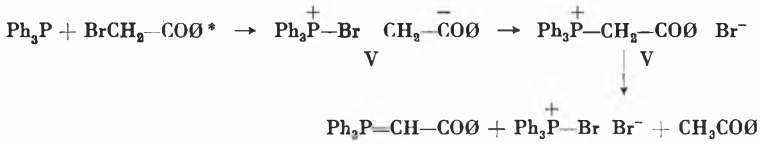


III

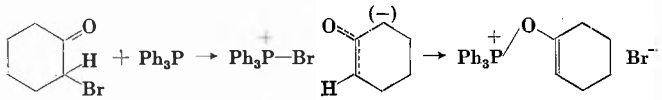


IV

Nous avons observé que les dérivés chlorés II et IV sont inertes vis-à-vis de la triphénylphosphine alors que les dérivés bromés correspondants I et III réagissent à température ordinaire par attaque sur l'atome de brome. Ainsi III donne le bromure de bromotriphénylphosphonium et la cétone déshalogénée, probablement selon la réaction suivante[5],

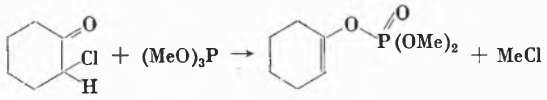


tandis que la bromocyclohexanone I donne un produit très réactif, rapidement détruit par



l'eau ou les alcools[6] (probablement un sel de quasi-phosphonium); en l'absence de substances hydrolytiques cette réaction nous a donné un mélange complexe de produits comprenant des sels de phosphonium.

Cependant, quoique le chlorure II soit inerte vis-à-vis de la triphénylphosphine, excepté à des températures élevées, il réagit rapidement avec le phosphite triméthylique pour donner le phosphate d'énol correspondant (réaction de PERKOW),



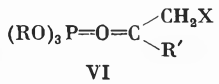
D'autre part le composé III, quoique réagissant rapidement avec Ph_3P comme indiqué plus haut, est inerte vis-à-vis des phosphites trialcoylés, dans des conditions similaires[7]. (On a cependant observé, en présence d'alcool comme catalyseur, la formation du phosphate trialcoylé et de la cétone débromée correspondant). Ces résultats sont présentés sous la forme du tableau ci-dessous, et permettent de tirer les conclusions suivantes:

	I	*II*	*III*	*IV*
Ph_3P:	Réaction (Br) rapide, 25°	Pas de réaction, 100°	Réaction (Br) rapide, 25°	Pas de réaction, 100°
$(RO)_3P$:	Réaction (CO) rapide, 25°	Réaction (CO) rapide, 25°	Réaction (>C–) très lente, 100°	Réaction (>C–) très lente, 100°

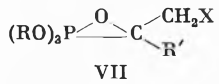
Les phosphines tertiaires sont beaucoup plus réactives vis-à-vis de l'atome d'halogène positif que les phosphites trialcoylés, alors que ces derniers sont beaucoup plus réactifs que les phosphines vis-à-vis du groupe carbonyle.

La réactivité comparée de la triphénylphosphine et des phosphites vis-à-vis du brome, peut être mise en parallèle avec leur nucléophilie (déterminée par la polarisabilité et les répulsions électroniques à l'état transitoire) vis-à-vis des centres saturés ; on sait que la triphénylphosphine est environ 20 fois plus active que le phosphite triéthylique en ce qui concerne le déplacement de l'iode de l'iodure d'éthyle[8].

En outre, bien que le mécanisme de la réaction de PERKOW ne soit pas complètement éclairci[9], il est évident qu'une interaction au niveau du groupe carbonyle peut être favorisée, ou par une liaison p_π—d_π (structure VI), ou par la formation de liaisons σ avec les atomes de carbone et d'oxygène (structure VII). Les phosphites trialcoylés seraient donc particulièrement actifs grâce à l'influence inductive des groupes RO— ayant pour effet d'augmenter l'energie de liaison P—O. En faveur de la structure VII on peut noter que les phosphites forment plus facilement des composés oxyphosphoraniques que les phosphines tertiaires[10].

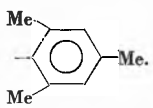


VI



VII

Cette discussion démontre que les phosphines et les phosphites peuvent se comporter très différemment et qu'un mécanisme de réaction établi pour une des classes de composés ne s'applique pas nécessairement à l'autre. On peut alors mieux se rendre compte de la complexité des réactions des cétones halogénées avec les composés du phosphore trivalent et comprendre pourquoi les phosphites ont tendance à se prêter à des réactions radicalaires vis-à-vis des centres saturés (halogènes, peroxydes, disulfures, etc. en d'autres termes lors des réactions d'oxydo-réductions) alors que les phosphines, dans ces conditions, réagissent hétérolytiquement. *Autoréféré*

* Ø désigne ici le groupe 

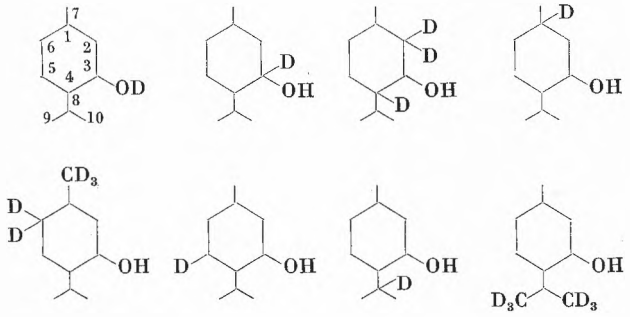
[4] R.F. HUDSON, *Chem. Soc. Spec. Publ. 19* (1965) 93.
[5] R.F. HUDSON et G. SALVADORI, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 96.
[6] S. TRIPPETT, *J. Chem. Soc. 1962*, 2337.
[7] P.A. CHOPARD, R.F. HUDSON et G. KLOPMAN, *J. Chem. Soc. 1965*, 1379.
[8] G. AKSNES et D. AKSNES, *Acta Chem. Scand. 18* (1964) 38.
[9] P.A. CHOPARD, V.M. CLARK, R.F. HUDSON et A.J. KIRBY, *Tetrahedron 21* (1965) 1961.
[10] F. RAMIREZ, *Pure & Appl. Chem. 9* (1964) 337.

Sitzung vom 10. Dezember 1965

B. Willhalm und A. F. Thomas (Firmenich & Cie, Genève), *Über die Massenspektren spezifisch deuterierter Menthole*

Die Massenspektren der vier Stereoisomeren Menthol, Iso-, Neo- und Neoiso-menthol unterscheiden sich deutlich durch die relative Intensität gewisser Fragmente. Die Trennung der vier Verbindungen gelang durch Gaschromatographie mit Hilfe von Hyprose als stationärer Phase.

In der Hoffnung, einen Einblick in die teilweise recht komplexen Abbauwege solcher Verbindungen im Massenspektrometer zu erhalten, wurden folgende spezifisch deuterierte Menthole dargestellt und deren Massenspektren aufgenommen:



Das Hauptfragment im Massenspektrum des Menthols bei der Massenzahl 71 hat folgende Struktur:

$$CH_3-CH=CH-CH=\overset{+}{O}H$$

Es umfaßt die C-Atome 7, 1, 2 und 3, wobei ein H-Atom von C_2 auf das Neutralradikal übertragen wird.

Die Abspaltung von HDO erfolgt hauptsächlich unter Beteiligung der Isopropylgruppe: rund 50% D stammen von C_8, 25% von C_9 und C_{10} und nur etwa 5% von C_1. Das Total von 80% ist die Folge des Isotopeneffekts.

Die Entstehung einer Reihe weiterer Fragmente wird diskutiert. *Autoreferat*

Séance du 26 novembre 1965

Dr. H. Dutler (Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich), *Stereospezifizität enzymatischer Reaktionen*

Die Spezifizität einer enzymatischen Reaktion ist bekanntlich dadurch gekennzeichnet, daß einzelne Verbindungen auf Grund von strukturellen, für das betreffende Enzym charakteristischen Kriterien bei der Reaktion bevorzugt oder benachteiligt werden und dementsprechend schnell bzw. langsam reagierende Substrate darstellen. Diese strukturbedingte Bevorzugung läßt die fundamentale Bedeutung der im intermediär gebildeten Enzym-Substrat-Komplex zwischen Protein und Substrat auftretenden Interaktionen klar erkennen. Außerordentlich lohnend sind dabei stets die aus Stereospezifizitätsuntersuchungen gewonnenen Resultate, die sehr oft ein besonders übersichtliches Bild der den Ablauf einer Reaktion bestimmenden Rolle des Enzymproteins übermitteln.

Für derartige Untersuchungen erwiesen sich Oxydoreduktasen, welche aus Mikroorganismen und tierischen Organen isoliert und hoch gereinigt wurden, als besonders geeignet, da man für diese Enzyme zum Studium der Spezifizität und insbesondere der Stereospezifizität einfachste Modellsubstrate verwenden kann. Die hier als Substrate eingesetzten Derivate von Cyclohexanon und Dekalon bzw. Cyclohexanol und Dekalol, können 1. auf einfache, aber mannigfaltige Weise modifiziert werden, womit eine große Anzahl von Substraten mit verwandten Strukturen verfügbar wird; 2. besitzen diese Substrate nur die reagierenden und keine zusätzlichen funktionellen Gruppen, so daß die Interaktion zwischen Protein und Substrat über das ganze Substratgerüst von der gleichen Art bleibt; und 3. weisen diese Verbindungen Kohlenstoffgerüste auf, welche durch mehr oder weniger stark bevorzugte Konformationen charakterisiert sind, wodurch eine räumliche Beschreibung des Substratgerüstes im freien, noch nicht an das Enzymprotein gebundenen Zustand ermöglicht wird.

Die Spezifizitätsuntersuchungen wurden aber nicht nur mit einer Vielzahl von Substraten, sondern auch mit mehreren Enzymen durchgeführt. Diese Enzyme weisen eine so große Überlappung der Spezifizitäten auf, daß die Resultate aller Enzyme leicht miteinander verglichen werden können. Die vier bis jetzt herangezogenen Oxydoreduktasen unterscheiden sich ausgesprochen stark in ihrer Stereospezifizität: bei einem Enzym werden z. B. die enantiomeren *trans*-Dekalone-(1) nur zu den diastereomeren (1S)-*trans*-Dekalolen-(1), bei einem anderen Enzym nur zu den diastereomeren (1R)-*trans*-Dekalolen-(1) reduziert; andererseits wird beim ersten Enzym das (9R)- und beim zweiten das (9S)-Enantiomere schneller reduziert. Aus einer vergleichenden Betrachtung dieser zwei Arten der Stereospezifizität mit einer großen Anzahl von verschiedenen Substraten läßt sich dann ein charakteristisches Schema der Bevorzugung für diese beiden Enzyme ableiten. In analoger Weise, jedoch mit anderer Kombination der Stereospezifizitäten verhalten sich die beiden andern, ebenfalls einer solchen Analyse unterzogenen Enzyme.

Als Grundlage für diese Spezifizitätsbetrachtungen dienen relative Reaktionsgeschwindigkeiten, welche unter Standardbedingungen für alle Enzyme und alle Substrate möglichst einheitlich gemessen wurden. Zur Diskussion der Resultate wählte man folgende räumliche Darstellung der Substrate: Die Kohlenstoffgerüste der Substrate werden als Ausschnitte des Diamantgitters betrachtet, welches sich besonders gut dazu eignet, da es als Kombination von Sesselformen des Cyclohexans aufgefaßt werden kann. Unter Anwendung dieser Methode des Besetzens von Raumgitterpunkten durch Substratatome in einem Koordinatensystem, dessen Zentrum mit der reagierenden funktionellen Gruppe übereinstimmt, gelingt es, die Substrate in ihrer Ausgangskonformation, d. h. so, wie sie ohne Proteinsubstratinteraktion vorliegen würden, darzustellen. Die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten werden nun untereinander und mit konformationellen Änderungen, welche die Reaktion begleiten und die mit Hilfe dieser Darstellungsmethode abgeschätzt werden können, verglichen. Diese konformationellen Änderungen sind die Folge einer gegenseitigen Anpassung, die sowohl das Enzymprotein als auch das Substrat beim Übergang der Ausgangskonformation in eine auf Grund der Proteinsubstratinteraktion günstigste Konformation erfahren. Aus der konsequenten Anwendung dieser Betrachtungsweise, welche auch auf andere Enzyme als die hier betrachteten Oxydoreduktasen übertragen werden kann, gelingt es deshalb, wertvolle Informationen über die Art dieser Proteinsubstratinteraktionen zu gewinnen.

Eine derartige Bearbeitung der Resultate kann z. B. auch eine Erklärung dafür geben, wie zwei Enzymproteine, die aus Aminosäuren der gleichen absoluten Konfiguration, nämlich aus L-Aminosäuren, aufgebaut sind, eine vollständig umgekehrte Stereospezifizität aufweisen können. Eine weitere, ausgesprochen nützliche Anwendung dieser Art von Spezifizitätsuntersuchungen besteht darin, daß Voraussagen über die Reaktionsfähigkeit eines neuen Substrates gemacht werden können, oder gar, daß sich dadurch neue Substrate oder Inhibitoren mit vorgegebenen Eigenschaften auffinden lassen.

Autoreferat

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat November 1965, verglichen mit November des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung		Export				Import			
		Beträge in 1000 Franken							
	Kapitel	November 1965	Total Jan.-Nov. 1965	November 1964	Total Jan.-Nov. 1964	November 1965	Total Jan.-Nov. 1965	November 1964	Total Jan.-Nov. 1964
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	3942	37028	3916	34537	16936	162490	15256	147413
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	68578	712114	68333	637879	41400	480765	40921	438845
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	43816	517469	42894	457869	7870	84169	8762	77887
Düngemittel	*31a*	630	3723	267	3480	3767	41906	2861	41072
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	49519	568952	51874	564088	9387	121945	11884	116792
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	9088	101652	6830	84754	5699	56193	4737	50879
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	5453	52103	5500	50870	3478	39524	3834	36206
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	517	6121	631	7286	1729	14735	1394	13416
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	298	2632	244	2325	463	4260	332	4091
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	*37c*	22	229	11	131	428	4480	522	4562
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	10551	135607	8775	114144	8606	89782	8734	77477
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	12571	129145	10705	111241	24630	263552	22016	228306
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div. *e*	3951	37261	3146	37018	15992	180463	15840	176672
Total		208936	2304036	203126	2105622	140385	1544264	137093	1413618
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:		+ 2,9 %	+ 9,4%			+ 2,4 %	+ 9,2 %		

Zur Beachtung. Die Ergebnisse der Monatsstatistik, die noch Abänderungen erfahren können, sind als provisorisch zu betrachten. Die endgültigen Resultate erfolgen in der Jahresstatistik.

a Ohne Position 3101. – *b* Ohne Position 3607.10 – *c* Nur Position 3708.01. – *d* Ohne Position 3907. – *e* 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* 2705.01, 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – *40* 4006.10/20/30. – *48* 4812.01. – *59* 5910.01.

Irak

Das irakische Wirtschaftsministerium gab am 25. November 1965 bekannt, daß u. a. die Einfuhrbeschränkungen für Dünge- und Schädlingsbekämpfungsmittel aufgehoben wurden.

Island

Gemäß einer im isländischen Gesetz- und Verordnungsblatt veröffentlichten Bekanntmachung wird die Registrierung pharmazeutischer Spezialitäten neu geregelt. Die Registrierung stützt sich auf Artikel 53 des Apothekengesetzes. Darnach ist die Einfuhr und der Verkauf von Spezialitäten in Island nur dann zulässig, wenn sie registriert sind. Nicht registrierte Produkte können, falls sie vor dem 31. Dezember 1965 zollrechtlich eingeführt wurden, im Sinne einer Übergangsregelung noch bis zum 1. Januar 1968 verkauft werden.

Iran

Iran wird vom 26. März 1966 an statt dem bisherigen Gewichtszollsystem die Verzollung nach dem Wert einführen.

Tunesien

Laut Regierungserlaß vom 15. November 1965 beträgt die Einlösungsfrist für Zölle und Steuern, für die auf Grund von Artikel 100 des Zollgesetzes ein Zahlungsaufschub gegen Sicherheitsleistung gewährt wird, einheitlich 90 Tage. Die Aufschubzinsen betragen 6,5%.

Libanon

Gemäß einer Verfügung des libanesischen Gesundheitsministeriums ist der Verkauf von Sulfonamiden, Antibiotika, synthetischen Progrestativen und Cortison nur noch auf Grund einer ärztlichen Verordnung zulässig.

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im November 1965, kumulativ für Januar – November 1965, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	November 1965	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Nov. 1965	November 1964	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Nov. 1964
Maschinen und Apparate	273 314	23,0	2 549 241	222 068	21,2	2 345 390
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	68 660	5,8	673 453	55 084	5,3	575 380
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	51 071	4,3	498 916	42 464	4,1	438 333
Diverse Fahrzeuge	9 464	0,8	76 348	5 251	0,5	55 065
Diverse Metalle	71 251	6,0	707 456	64 791	6,2	580 017
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	43 227	3,6	459 687	40 196	3,8	349 429
Uhren	188 474	15,8	1 614 370	169 606	16,2	1 468 744
Chemische Erzeugnisse	208 936	17,5	2 304 036	203 126	19,4	2 105 622
Textilien*	117 793	9,9	1 173 818	108 110	10,3	1 119 718
Erzeugnisse übriger Industrien	158 383	13,3	1 498 229	136 635	13,0	1 348 785
Total	1 190 573	100,0	11 555 554	1 047 331	100,0	10 386 483
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 13,7 %		+ 11,3 %			

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	November 1965	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Nov. 1965	November 1964	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Nov. 1964
Maschinen und Apparate	132 422	9,6	1 491 295	152 384	11,6	1 598 499
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	70 506	5,1	672 153	66 124	5,0	627 637
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	28 781	2,1	283 051	25 886	2,0	250 023
Diverse Fahrzeuge	111 027	8,0	1 309 921	84 528	6,5	1 321 187
Diverse Metalle	165 218	12,0	1 778 611	176 266	13,4	1 638 139
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	39 784	2,9	461 008	39 784	3,0	430 040
Uhren	7 348	0,5	67 998	5 233	0,4	53 563
Chemische Erzeugnisse	140 385	10,2	1 544 264	137 093	10,4	1 413 618
Textilien*	119 513	8,6	1 330 539	118 991	9,1	1 370 199
Erzeugnisse übriger Industrien	566 274	41,0	5 542 170	507 380	38,6	5 512 165
Total	1 381 258	100,0	14 481 010	1 313 669	100,0	14 215 070
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 5,1 %		+ 1,9 %			

* Ohne Position 5910.01

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Thermal Methods of Analysis. Von W. W. Wendlandt. X + 424 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 124 s. – Die vorliegende Monographie ist jenen analytischen Untersuchungsmethoden gewidmet, bei denen eine physikalisch-chemische Größe als Funktion der Temperatur gemessen wird. Es sind dies die eigentlichen thermischen Analysenmethoden, wie beispielsweise Thermogravimetrie (TGA), Differentialthermoanalyse (DTA), Thermodilatometrie, Thermolumineszenz sowie weitere Methoden mit teils eher beschränktem Anwendungsbereich. Nicht zu den thermischen Analysenmethoden im Sinne der oben gegebenen Definition gehören die thermometrische Titration sowie die thermische Analyse, die aber auf Grund ihrer nahen Verwandtschaft mit den genannten Analysenmethoden und ihrer doch relativ großen praktischen Bedeutung im vorliegenden Buch ebenfalls behandelt werden. – Die theoretischen Grundlagen der einzelnen Methoden sind kurz, recht vollständig und leicht verständlich zusammengefaßt. Sehr eingehend wird jeweils auf die möglichen Fehlerquellen sowie auf die Grenzen der Meßgenauigkeit eingegangen. Die verschiedenen in der Fachliteratur beschriebenen Meßanordnungen und die im Handel erhältlichen Instrumente sind eingehend beschrieben. Über die Anwendungsmöglichkeiten der einzelnen Methoden orientiert jeweils eine allerdings unvollständige Zusammenfassung der neueren Literatur. Die vorliegende Monographie ist bezüglich des Aufbaues und der Präsentation vorbildlich ausgelegt. – Die thermischen Analysenmethoden im Sinne der oben gegebenen Systematik haben allerdings bis heute nur in einigen wenigen, recht eng begrenzten Spezialgebieten Eingang gefunden. Das vorliegende Werk könnte vielleicht den genannten Analysenmethoden einige neue Anwendungsgebiete erschließen. Hinweise in dieser Richtung fehlen im Text allerdings weitgehend. – Das Buch ist vor allem jenen Analytikern wärmstens zu empfehlen, die sich in die Methoden der thermischen Analytik einarbeiten wollen; aber auch Fachleute werden beim Studium dieser Monographie manch Neues über Theorie, Apparaturen und Anwendungen erfahren.

W. Simon

Oxidation Mechanisms. Von T.A.Turney. VIII + 208 Seiten. Butterworths, London 1965. Gebunden 35 s. – Bei der Lektüre dieses ausgezeichneten Büchleins wird uns klar, wie sehr wir in den bekannten Standard-Lehrbüchern der allgemeinen und anorganischen Chemie die Darstellung der dynamischen Aspekte der chemischen Reaktion vermissen. Das Studium der Fragen, wie eine Umsetzung zwischen zwei Partnern zustande kommt, in welchen Schritten sie abläuft und warum eine bestimmte Partikel, ein Molekül, im gegebenen Milieu so und nicht anders reagiert, müßte eigentlich das höchste Anliegen desjenigen sein, der das Fach Chemie von Grund auf kennen lernen will. Eine solche Betrachtungsweise bildet den Mittelpunkt der vorliegenden Monographie über Redoxreaktionen. Die Unterteilung des Stoffes erfolgt in sinnvoller Weise nicht nach Stoffklassen, anorganischen Gruppen und Perioden, sondern nach Merkmalen der Reaktionspartner, die für den Mechanismus bestimmend sind. Unter den Reaktionen mit kationischen Oxydationsmitteln unterscheidet der Autor zwischen Kation-Kation-Typ, Kation-Substrat-Oxydation und einem Reaktionstyp, in dessen Verlauf ein oxydativ reagierendes Kation gebildet wird. Anionische Oxydationsmittel reagieren verschieden, je nachdem, ob eine Anion-Anion- oder eine Anion-Substrat-Umsetzung usw. vorliegt. Als besonderer Reaktionstypus werden unter dem Titel «Esterification-type oxidation» die Oxydationen hervorgehoben, bei denen dem eigentlichen Oxydationsschritt eine Veresterung vorausgeht. Ebenso wird der über Radikale verlaufenden Oxydation ein spezielles Kapitel, «Homolytische Oxydation», gewidmet. «Gasphasenoxydationen» und «Heterogene Oxydationen» bilden die Schlußkapitel. Innerhalb des letzteren wird der technisch wichtigen Autoxydation besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Die durchwegs erfreuliche Neuerscheinung darf nicht nur dem auf diesem Gebiete tätigen Fachmann, sondern auch jedem Chemiestudenten empfohlen werden. *S. Fallab*

Laboratoriumstechnik für Biochemiker. Von B.Keil und Z. Šormová. Übersetzung aus dem Tschechischen. 925 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1965. Gebunden DM 83,50. – Die ursprüngliche tschechische Auflage erschien 1959, und diese deutsche Übersetzung wurde 1963 ausgeführt. Das Buch zerfällt in einen allgemeinen Teil (Laborausrüstung; grundlegende Arbeitstechnik; physikalisch-chemische Methoden; Manometrische und Diffusionsmethoden; Methoden mit radioaktiven Isotopen; Verarbeitung der Daten) und in einen speziellen Teil (Darstellung biochemischer Präparate; Bestimmungsverfahren; Puffertabellen, Tabellen biochemisch wichtiger Daten usw.). – Wie die Verfasser im Vorwort betonen, war es notwendig, einen Kompromiß zwischen Aufzählung einer sehr großen Zahl biochemischer Methoden und einer eingehenden Beschreibung der wichtigsten Arbeitsverfahren zu finden. Dieser Kompromiß ist, meiner Ansicht nach, gelungen. Zum Beispiel enthält das Kapitel über die Ermittlung der Aminosäure-Sequenz in Polypeptiden und Eiweißkörpern (bekanntlich das Arbeitsgebiet Professor Keils) neben einer klaren Übersicht verschiedener Methoden der Literatur auch in den Einzelheiten wiedergegebene Arbeitsverfahren. Obschon die verschiedenen Kapitel von verschiedenen Spezialisten geschrieben wurden (die meisten stammen jedoch von Keil und Šormová), wirkt das Buch als Ganzes recht einheitlich. – Zusammenfassend, ein wertvolles Buch, das neben den schon vorhandenen Serien, etwa, der «Methods of Biochemical Analysis», der «Methods in Enzymology» usw., und neben den zahlreichen methodologischen Monographien seinen Platz in biochemischen Bibliotheken finden wird. *G. Semenza*

Organometallic Syntheses, Vol. 1: *Transition Metal Compounds.* By R.B.King, 186 pages. Academic Press, New York/London 1965. – This book initiates a new series of volumes devoted to the syntheses of organometallic compounds under the joint editorship of J.J.Eisch and R.B.King. The first volume has been edited by King and is a compilation of accurate descriptions of the preparation of various transition metal compounds together with a general discussion of the special laboratory techniques peculiar to organometallic experimentation. The second volume which is to follow will be edited by J.J. Eisch and will deal with suitable procedures for the preparation of non-transition metal compounds and the necessary techniques. – Part I of the present volume contains descriptions of the techniques of reaction, isolation, purification and identification of transition metal compounds. A section on precautionary measures to be taken in this work completes this part. Part I is a valuable contribution and alone would justify its place on every laboratory shelf. This reviewer would only take issue with the editor on his relegation of magnetic susceptibility measurements to a relatively unimportant category of identification. Experience has shown that this measurement is highly useful and is frequently employed. – Part II treats the specific preparation of transition metal organometallic compounds. These procedures have been checked for accuracy and reproducibility. The many classes of compounds described embrace a wide variety of derivatives ranging from the cyclopentadienyl-metals, over the arene, olefin and acetylene complexes, to the metal carbonyls. The coverage is quite adequate. – This is a most useful volume and is recommended unreservedly as a laboratory manual to every practicing chemist. *H.H.Zeiß*

Condensation Polymers: By Interfacial and Solution Methods. Von P.W.Morgan. XVIII + 561 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 190 s. – Das von P.W.Morgan verfaßte Werk der *Polymer Reviews* stellt den 10. Band der ausgezeichneten Monographien über Spezialgebiete der Polymerchemie von H.F.Mark und E.H.Immergut dar. Er behandelt die Grenzflächenpolykondensation in 13 Kapiteln. – Nach einer kurzen Einleitung werden der Mechanismus und die optimalen Polykondensationsbedingungen besprochen. Dabei wird auch auf die praktische Anwendung der Grenzflächenkondensation für die Herstellung von Fäden, Filmen und Überzügen hingewiesen. Die beiden nächsten Kapitel behandeln die Grenzflächenpolykondensation in ungerührtem und gerührtem System. Darauf folgt die Besprechung der einzelnen Polykondensationsprodukte: Polyamide, Polyharnstoffe, Polyurethane, Polysulfonamide, Polyphosphonamide, Polyester und einige weniger bekannte Polymere. Die letzten Kapitel behandeln die Charakterisierung der Produkte, die Klassifikation, die Definition der physikalischen Prüfungsmethoden, die Zwischenprodukte und Lösungsmittel und die praktische Darstellung der Polykondensate auf dem besprochenen Gebiet. Jedem Kapitel ist ein ausführliches Literaturverzeichnis bis zum Jahre 1963 beigegeben. – Das vorliegende Werk stellt eine ausgezeichnete Übersicht über eine sehr vielseitig anwendbare Methode der Polykondensation dar, die auch praktisches Interesse beansprucht. Aus diesem Grunde wird dieses Buch jedem Kunststoff-Fachmann willkommen sein und dürfte in keiner Kunststoffbibliothek fehlen. *H. Hopff*

Les séparations par les résines échangeuses d'ions. Par B.Trémillon 400 pages. Ed. Gauthier-Villars, Paris 1965. Reliée 90 F. – Cet ouvrage de la collection Monographies de Chimie minérale publiée sous l'experte direction du Professeur A.Chrétien, a pour auteur B.Trémillon, chargé de cours à la Faculté des Sciences de Paris. Il est préfacé par G.Charlot et c'est une référence. Il n'est pas aisé d'exposer en quelques 400 pages l'ensemble des connaissances actuelles sur ce sujet. Difficile car les théories proposées dans la littérature sont fort nombreuses et pas toujours lumineuses, difficile aussi car il faut faire un choix, parmi la masse des travaux publiés, de ceux qui sont dignes d'intérêt et de cet ensemble de documents, réaliser une synthèse accessibles aux chimistes. Il est certain que B.Trémillon y est parvenu. Les exposés sont clairs et bien ordonnés. – Cet ouvrage comprend deux parties. La première intitulée: Propriétés fondamentales et résines échangeuses d'ions comprend l'équilibre entre résine et solution, l'influence des réactions chimiques, les échangeurs d'ions dans les solvants autres que l'eau et les applications générales des échangeurs d'ions. Dans la deuxième partie qui traite du fonctionnement des colonnes d'échangeurs d'ions il est question d'amalgame frontal, d'élution, de développement par déplacement et d'applications électrochimiques. L'ouvrage se termine par un certain nombre de schémas des coefficients limites de partage, pour différents éluants et résines. – Il nous semble, par exemple, qu'il y ait un peu de confusion dans la représentation des activités, des concentrations et des constantes apparentes. D'autre part l'auteur aurait pu être moins concis dans le chapitre traitant de l'influence des réactions chimiques, spécialement en ce qui concerne l'utilisation des complexes. De toute façon cet excellent ouvrage est le seul en français traitant de façon approfondie des échangeurs d'ions. Chaque chapitre est accompagné d'une bibliographie récente et judicieusement choisie. *D. Monnier*

Kunststoff-Handbuch, Band III: *Abgewandelte Naturstoffe.* Herausgegeben von R.Vieweg und E.Becker. XV + 470 Seiten. Verlag Hanser, München 1965. Gebunden DM 98,– (Subskriptionspreis DM 79,–). – Obwohl die aus Naturstoffen durch chemische Veredelung hergestellten Kunststoffe in ihrer Bedeutung stark zurückgegangen sind und heute nur noch etwa 10% der gesamten Kunststoffproduktion ausmachen, sind doch die Cellulosederivate noch von großer praktischer Bedeutung. Der vorliegende Band III aus dem 12bändigen Kunststoff-*Handbuch* des Carl-Hanser-Verlages behandelt die auf der Basis von veredelten Naturstoffen hergestellten Kunststoffe. Auch dieser Band ist von einer größeren Anzahl von namhaften Fachleuten aus der Kunststoffindustrie geschrieben. Den Hauptteil des

Werkes nehmen natürlich die auf der Basis von Cellulose hergestellten Kunststoffe ein. Nach einem einleitenden Kapitel über die Geschichte und die wirtschaftliche Bedeutung werden die aus Holz, insbesondere Preßholz, hergestellten Kunststoffe besprochen, wobei sowohl die Herstellung, die Eigenschaften, die Bearbeitung und die Prüfverfahren eingehend behandelt werden. In diesem Kapitel vermißt der Referent die Besprechung der Holzfaser- und Holzspanplatten und der anderen aus Holz und Kunstharzbindemitteln hergestellten veredelten Holzderivate, die als Konstruktionsmaterialien in der Möbel- und Bauindustrie verwendet werden. Auch ein Hinweis auf Steinholz wäre in diesem Zusammenhang erwünscht. Die Verwendung von Holzmehl für die Herstellung von Preßmassen aus Phenoplasten ist ebenfalls nicht erwähnt. Die Kunststoffe auf Cellulosebasis, vor allem Hydratcellulose (Vulkanfiber, Cellophan), Celluloseester (Celluloid, Acetylcellulose) und die Celluloseäther werden eingehend besprochen. Der Leser findet in diesem Kapitel eine Fülle von wertvollen Hinweisen für die praktische Verwendung, Verarbeitung und Prüfung. – In dem letzten Kapitel wird Casein als Ausgangsprodukt für Kunststoffe von mehreren Verfassern relativ kurz behandelt. Die aus anderen Naturstoffen (Naturkautschuk, trocknenden Ölen und Bitumen) hergestellten Kunststoffe hätten in dem vorliegenden Werk ebenfalls erwähnt werden müssen. Aus diesem Grunde ist dieser Band nicht vollständig. Soweit er die Cellulose- und Caseinderivate behandelt, stellt er eine sehr brauchbare Darstellung des behandelten Gebietes dar und kann daher dem Fachmann zur Anschaffung empfohlen werden. *H. Hopff*

The Alkaloids. Part II. Von K.W. Bentley. The Chemistry of Natural Products, Vol. VII. 260 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 51 s. – In seiner Reihe kurzgefaßter Textbände setzt sich K.W. Bentley als Herausgeber zum Ziel, den Studenten der unteren Semester anhand einer Auswahl markanter Strukturaufklärungen und Synthesen in die Chemie der Naturstoffe einzuführen. Der niedrige Preis – von anfänglich 20 auf heute etwa 35 Franken pro Band angestiegen – soll jedem Interessierten die Anschaffung ermöglichen. – Der 1957 erschienene Band I über die Alkaloide behandelt zehn der damals am besten erforschten Alkaloidgruppen. Es entspricht einem offensichtlich verbreiteten Bedürfnis, wenn der Autor nun in einem zweiten Teil die noch fehlenden und zum Teil erst in neuester Zeit intensiv bearbeiteten Alkaloidtypen in seiner leichtverständlichen und mit vielen Formelbildern illustrierten Darstellungsweise folgen läßt. Auch hier erleichtern zahlreiche Literaturangaben (zum Teil bis 1963 nachgeführt) ein tieferes Eindringen in die Materie und stellen eine Verbindung zu den als Grundlage benützten Standardwerken (z.B. Manske) her. Ein kurzes Namenverzeichnis der besprochenen Alkaloide wird beigegeben. – Band VII umfaßt ausgewählte Reaktionen der Imidazol-, Chinazolin- und Pyrrolizidin-Alkaloide. In längeren Kapiteln wird etwas näher eingegangen auf die in letzter Zeit im Vordergrund des Interesses stehenden Amaryllidaceen-Basen (sieben verschiedene Typen von Ringsystemen), Steroid-Alkaloide (Holarrhena-, Solanum- und Veratrum-Typen) und die sich in großer Vielfalt darbietenden Indolalkaloide (fünfzehn Strukturtypen). Daran schließen sich einige der zum Teil sehr komplizierten Reaktionsfolgen aus den Gebieten der Lycopodium- und Diterpenbasen an. Im letzten Kapitel werden die Ausführungen von Band I über die Biogenese der Alkaloide zugleich ergänzt und den neuen Anschauungen angeglichen. – Das vorliegende Werk ist zweifellos ein wertvolles Hilfsmittel zum Studium der Alkaloidchemie und bietet auch dem anderweitig interessierten organischen Chemiker eine Fülle instruktiver Reaktionsabläufe. Wie schwierig jedoch die Aufgabe ist, die sich der Verfasser gestellt hat, geht daraus hervor, daß bei allem Bestreben, ein repräsentatives Bild dieser reichhaltigen Naturstoffgruppen zu geben, doch empfindliche Lücken bestehen bleiben. So ist es aufgefallen, daß – wohl bedingt durch die zeitliche Folge der beiden Bände und die Aufteilung des Stoffes – das für die Entwicklung der neueren Alkaloid- und Naturstoff-Forschung bedeutsame Reserpin weder namentlich erwähnt noch mit einem Hinweis auf seine umfangreiche Literatur und seine interessante Synthese berücksichtigt worden ist. *J. M. Müller*

Principles of Surface Coating Technology. Von D.H. Parker. XVIII + 817 Seiten. Intersciences Publishers, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 210 s. – D.H. Parker von der Wayne-State University, Detroit (Michigan, USA) zeichnet als Chefredaktor dieses Sammelwerkes, dessen einzelne Kapitel von verschiedensten Fachleuten der amerikanischen Lackrohstoff- und Lackindustrie verfaßt worden sind. – Das Buch ist eine Fundgrube an Erfahrungen und Vorschriften für den in der Lackpraxis stehenden Lackchemiker. Es vermittelt Angaben über Eigenschaften der Pigmente, Bindemittel, Lösungsmittel, Weichmacher und deren Verwendung. Diese Angaben sind vor allem beschreibender Natur, physikalisches und chemisches Zahlenmaterial ist spärlich vertreten. Sehr willkommen sind die zahlreich vorhandenen Rezeptangaben für die meisten Gebiete der Anstrichtechnik. Vermißt werden allerdings Rezeptangaben für spezielle Applikationsgebiete, wie elektrostatische und elektrophoretische Beschichtungsverfahren. – Literaturangaben und Hinweise auf geeignete Rohstoffe und Rohstofflieferanten sind reichlich vorhanden, wohlgeordnet, vorwiegend auf den USA-Markt ausgerichtet. – Die angeführten Meßmethoden für die Untersuchung von Rohstoffen und Fertigfabrikaten sind primitiv. Es wird kaum auf deren Fehlergrenzen, deren Wirkungsweise oder auf modernere Methoden hingewiesen. Ebenso fehlt jegliche Theorie über die inneren Zusammenhänge und Vorgänge im Anstrichstoff bei dessen Herstellung und Beanspruchung im Gebrauch. Die Theorien über die Wechselwirkungen Pigment/Bindemittel/Untergrund gewinnen in dieser Hinsicht heute ja immer mehr an Bedeutung. Ferner wissen wir heute z.B., daß Thixotropie in verschiedenem Maße praktisch in jedem pigmentierten Anstrichstoff vorhanden und für sein Verhalten bestimmend und Auskunft gebend ist. Trotzdem wird die Thixotropie im Parkerschen Buche leider mit nur wenigen, nicht viel aussagenden Zeilen abgetan. – Bei den Lösungsmitteln vermißt man sowohl Angaben der MAK-Zahlen, Löslichkeitsparameter, Dielektrizitätskonstanten, dielektrische Verluste usw. – Überprüft man in diesem Sinne den Titel des Buches *Principles of Surface Coating Technology*, so erscheint er nicht sinngemäß gewählt. Das Buch ist vielmehr ein Nachschlagewerk, das seinen Wert recht eigentlich erst in den Händen des praktisch tätigen Fachmannes gewinnt. Es wird vor allen Dingen in allen jenen Fällen von Bedeutung sein, in welchen man sich bei auftretenden Störungen über Abhilfe durch andere Rohstoffe und deren Einsatz rasch und allgemein orientieren will. Der Titel des Buches würde daher besser lauten: «Hilfs- und Nachschlagewerk für Rezeptur und Herstellung flüssiger Anstrichstoffe». In diesem Sinne dürfte das Buch dem Lack*techniker* ein hochwillkommener und wertvoller Helfer sein. *K. M. Oesterle*

Sulfonation and Related Reactions. Von E.E. Gilbert. Interscience Monographs on Chemistry. X + 529 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 126 s. –Dieses Buch erscheint in einer neuen Monographienreihe des Interscience-Verlages über Themen aus der organischen Chemie. Ihr Herausgeber, G.A. Olah, sieht deren Aufgabe vor allem in einer Ergänzung zu der heute beliebten Art von Monographien, bei denen verschiedene Autoren die einzelnen Kapitel beisteuern, indem nicht nur eine schnellere, sondern auch billigere Herausgabe möglich sei. Im Gegensatz zu den zahlreichen Übersichtsartikeln in Fortschrittsberichten ist andererseits die Behandlung der verschiedenen Gebiete wesentlich umfassender und vertiefter. – Der vorliegende Band von E.E. Gilbert befaßt sich mit *Sulfonation and Related Reactions* und entspricht zweifellos einem Bedürfnis, da gerade über dieses Gebiet seit langem eine Zusammenfassung fehlte. Zuerst werden die Eigenschaften der wichtigsten für die erwähnten Reaktionen benötigten Reagenzien besprochen, dann Sulfonierungen von aliphatischen, alizyklischen, aromatischen und hetereozyklischen Verbindungen durch direkte Reaktion mit Schwefeltrioxyd bzw. Schwefeldioxyd und deren Derivaten. Weitere Kapitel befassen sich mit der Sulfonierung durch Oxydation von organischen Schwefelverbindungen, mit Sulfoalkylierung, Sulfoarylierung und ähnlichen Verfahren, mit der Einführung von Sulfatogruppen, mit N-Sulfonierung und schließlich mit der Desulfonierung. Alle Kapitel sind außerordentlich gut mit Literaturnachweisen dotiert; insgesamt sind es nahezu 3000, wobei die Literatur zum Teil bis Mitte 1964 berücksichtigt wurde. Dies spricht eindeutig für Olahs Argument der raschen Herausgabe solcher Monographien. Auf die theoretische Seite der besprochenen Reaktionen wird nicht näher eingegangen. Der Autor begnügt sich hier jeweilen mit einem kurzen, unkritischen Hinweis. Wie er jedoch selbst im Vorwort betont, ist das Buch in erster Linie dazu bestimmt, dem im Labor arbeitenden, an den experimentellen Unterlagen interessierten Chemiker die nötige Information leicht zugänglich zu machen. Dafür ist es in hervorragender Weise geeignet und wird deshalb vor allem auch für Industriechemiker sehr wertvoll sein. Wünschenswert wäre noch ein Kapitel über die Charakterisierung und Analyse der behandelten Verbindungen gewesen. Aber auch so ist das drucktechnisch sauber aufgemachte und mit zahlreichen Formelbildern illustrierte Buch für jeden, der an dem betreffenden Gebiet interessiert ist, für die nächsten Jahre das Standardwerk. *O. Stamm*

Notions pratiques de génie chimique. De P. BACHMANN. 330 pages. Edition Georg, Genève 1965. Broché Fr. 36.–. – L'ouvrage de BACHMANN, qui paraît en deuxième édition, traite en cinq chapitres la mécanique des fluides et gaz, la transmission de la chaleur, les éléments de distillation et filtration et en dernier la corrosion des métaux. Chaque chapitre commence avec une définition des expressions les plus importantes et les propriétés de la matière à traiter. Il fait suivre une partie théorique, dans laquelle on trouve un résumé des plus importantes formules. En outre, si le besoin l'exige, on démontre la dérivation des formules. L'auteur s'est borné à discuter uniquement les cas élémentaires, les exigeances mathématiques y sont restreintes. La description d'appareils typiques, le calcul qui se rapporte aux exemples et une indication des ouvrages consultés complètent chaque chapitre. – Le traité est conçu en premier lieu pour l'ingénieur-chimiste qui peut l'utiliser également comme aide-mémoire, même au risque qu'il paraît parfois entrer trop peu dans les détails. Non seulement le niveau du traité, mais encore son exposé facile à comprendre encourage le référendaire à recommender ce traité à un grand nombre de lecteurs. Quelques exceptions mises à part, la représentation et le choix de la matière font bonne impression. Il est extrêmement regrettable qu'un prix aussi élevé empêche une mise en circulation étendue. *T. Gäumann*

Relations entre la structure et les propriétés physiques. Par J. WIEMANN, Y. PASCAL et J. CHUCHE. Cours chimie structurale. VIII + 556 pages. Masson & Cie, Paris 1965. Cartonné toile 97 F. – L'ouvrage débute par un aperçu de l'ancienne théorie quantique suivi d'un chapitre sur la structure de la matière. Les chapitres suivants traitent de cas spéciaux tels que les équilibres physiques, les phénomènes de surface et méthodes de séparation, les propriétés diélectriques, magnétiques et optiques. Plus loin on trouve des chapitres ayant trait à la spectroscopie aussi bien dans l'infra-rouge que dans l'ultra-violet et à la détermination de structure à l'aide des rayons X. – En général, les cours de chimie-physique souffrent de la pénurie de temps. On explique les lois fondamentales dans les salles de théorie. Cependant, il ne reste guère de temps pour la démonstration pratique. On peut s'expliquer ce fait par un accroissement trop rapide de la matière, ce qui rend le choix des chapitres à traiter plus difficile. Cet ouvrage peut se ranger entre la théorie pure et la pratique appliquée, et c'est de ce point de vue qu'il faut en juger. – L'ouvrage est très détaillé et se rapporte presque uniquement aux travaux les plus récents. Cet avantage présente aussi l'inconvénient de se démoder très rapidement. – Les auteurs connaissent très bien leur matière. Chacun a une manière différente de mettre son sujet en valeur. Le référendaire croit que les auteurs se font un plaisir de s'étendre sur certains détails plus qu'il ne serait nécessaire. En effet, on se demande pourquoi on parle de la colonne du glycol contenant 17% de nitrate d'argent pendant une demi-page, tandis que la spectrométrie de masse qui est un moyen aussi indispensable pour la détermination en structure n'est pas traitée dans cet ouvrage. – Ce livre peut-être recommandé à tous ceux qui désirent approfondir ou accroître leurs connaissances.

T. Gäumann

Bituminous Materials: Asphalt, Tars and Pitches. Vol. II: *Asphalt*, Part I. Von A. J. HOIBERG. XVIII + 698 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 210 s. – In dem vorliegenden zweiten Band des dreibändigen Werkes über *Bituminous Materials: Asphalt, Tars and Pitches* wird die Besprechung der bituminösen Stoffe durch 23 verschiedene Verfasser fortgesetzt, die teils der einschlägigen Industrie, teils dem Handel und Regierungsstellen angehören. Insgesamt umfaßt der Band II zwanzig verschiedene Kapitel. Die große Anzahl von Mitarbeitern ließ gewisse Überschneidungen nicht vermeiden. – Die ersten Kapitel des vorliegenden zweiten Bandes behandeln die natürlichen Bitumen und ihre Anwendung im Straßenbau. Dabei wird, außer der Zusammensetzung der Mischung, auch auf die Filmeigenschaften unter Witterungseinflüssen eingegangen. In vier Kapiteln werden die verschiedenen Arten von Asphaltemulsionen und ihre Eigenschaften eingehend beschrieben. Anschließend wird die Anwendung für die Herstellung von Dachpappe, Schutzüberzügen auf Rohren und Behältern besprochen. Jedes Kapitel schließt mit einem ausführlichen Literaturverzeichnis ab. Die analytischen Daten für die verschiedenen Bitumina sind fast alle sehr ausführlich in Tabellenform angegeben. Ein komplettes Autoren- und Sachregister schließt das Werk ab. – Im ganzen gesehen gibt der vorliegende Band eine umfassende Übersicht über die Asphalte und ihre zahlreichen praktischen Anwendungen, so daß er jeder Fachbibliothek empfohlen werden kann. *H. Hopff*

Steroid-Spektrenatlas. Von W. NEUDERT und H. RÖPKE. In deutscher und englischer Sprache. VIII + 471 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1965. – Der *Steroid-Spektrenatlas* ist ein umfangreiches Nachschlagewerk, das zur raschen Identifizierung und Konstitutionsermittlung von Steroiden dienen soll. Er ist aus der industriellen Praxis heraus entstanden – die Autoren W. NEUDERT und H. RÖPKE sind bei der Schering AG, Berlin, tätig – und für den praktischen Gebrauch bestimmt. 900 ausgesuchte, vorwiegend biologisch wichtige Substanzen wurden in den Schering-Laboratorien nach einem standardisierten Verfahren gereinigt und ihre Infrarot-, magnetischen Kernresonanz- und Ultraviolettspektren gemessen. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Apparat Modell 21, die NMR-Spektren von R. HIGHAM und J. B. LEANE bei der Firma Perkin-Elmer mit einem Perkin-Elmer-NMR-Spektrometer mit 40 MHz und die UV-Spektren mit einem Beckman-Spektrophotometer DK 1 (einige mit einem Unicam-Gerät SP 500) aufgenommen. Die experimentelle Anordnung der Messungen ist klar definiert. Es wurden die gleichen Apparate verwendet. Die erhaltenen Spektren sind dadurch unbedingt vergleichbar. Damit haben sich die Autoren ein großes Verdienst erworben, das wir ganz besonders hervorheben wollen. Denn wie oft werden spektroskopische Daten der Literatur einander gegenübergestellt, die man gar nicht vergleichen dürfte! Die aufgeführten Substanzen sind durch Angabe von Molekulargewicht, Schmelzpunkt, optischer Drehung und Dipolwert, die ebenfalls in eigenen Messungen ermittelt wurden, charakterisiert. Abweichungen von den Literaturwerten sind immer vermerkt! – Nach einer kurzen Einleitung (Teil A) macht die Reproduktion von 900 IR-Spektren den Hauptteil des Werkes (Teil B) aus. Anschließend sind 41 UV-Spektren und 95 NMR-Spektren wiedergegeben. Die Darstellung dieser Originalspektren stellt den eigentlichen Spektrenatlas dar. Ob die Reproduktion der NMR-Spektren in einer so vereinfachten Form sinnvoll ist, möchten wir allerdings bezweifeln. Die NMR-Spektroskopie kommt überhaupt am schlechtesten weg. So ist z. B. kein einziges 100-MHz-Spektrum publiziert. Die Informationsmöglichkeiten von hochaufgelösten Spektren, mit denen sich u. a. Lage und Konfiguration von Hydroxy- oder Acetoxygruppen elegant bestimmen lassen, werden im entsprechenden theoretischen Kapitel nicht einmal erwähnt. Zugegeben, die Methode ist noch relativ jung! – Es folgt ein dritter theoretischer Teil C. In den ersten drei Kapiteln werden jeweils kurz die Grundlagen der drei spektroskopischen Methoden, im vierten Kapitel diejenigen der Dipolmomente, welche die Spektroskopie ergänzen, dann weitere physikalische und physiko-chemische Methoden (Schmelzpunkt, optische Drehung, *p*K-Werte, Polarographie, Chromatographie, Gegenstromverfahren und Ionenschmelzverfahren) gestreift. In Form von Tabellen ist eine schematische Zuordnung der Banden von orientierendem Charakter wiedergegeben. Das 7. Kapitel ist Problemen der Dokumentation und das letzte Kapitel der Verschlüsselung spektroskopischer Daten gewidmet. Substanzverzeichnisse schließen den Atlas ab. Hier dürfte besonders das Verzeichnis der Trivial- und Präparatenamen nützliche Dienste leisten. – Die rein wissenschaftlich Interessierten werden es bedauern, daß gewisse chromophore Systeme, die in den biologisch bedeutsamen bisher nicht von Belang gewesen sind, wie die 1-Ketone, Δ^2-1-Ketone oder α- und β-Dicarbonylgruppierungen, nicht berücksichtigt worden sind. Dennoch wird der Spektrenatlas, der zweisprachig geschrieben ist – die zweispaltigen Seiten geben sehr geschickt angeordnet links den deutschen und rechts den englischen Text wieder – sich als äußerst brauchbares Arbeitsinstrument erweisen. Es liegt eine fundierte, sehr sorgfältige Zusammenstellung eines umfangreichen Datenmaterials vor. Druck und Ausstattung sind ganz vorzüglich.

Ch. Tamm

Advances in Protein Chemistry, Vol. 20. Herausgegeben von C. B. ANFINSEN, M. L. ANSON, J. T. EDSALL und F. M. RICHARDS. XX + 369 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden $ 14.50. – Auch der 20. Band der «Advances» hält das hohe Niveau, das man bei dieser Reihe gewohnt ist. Er bringt vier Aufsätze. – Im ersten handeln Frau BETTEX-GALLAND und E. F. LÜSCHER (Bern) das Thrombostenin ab, das kontraktile Protein in den Blutplättchen, für dessen Entdeckung, Isolierung und Erforschung die beiden Autoren kürzlich den Otto-Nägeli-Preis erhalten haben, eine der höchsten wissenschaftlichen Auszeichnungen, die in der Schweiz zu erlangen ist. Dieses Protein, das für die langbekannte Gerinnselretraktion verantwortlich ist und große Ähnlichkeit mit dem Aktomyosin des Muskels hat, hat hier durch seine besten Kenner eine ausgezeichnete Darstellung gefunden. – R. H. HILL (Durham, N. C., USA), behandelt auf etwa 50 Seiten die Hydrolyse der Proteine, ein Thema, das schon verschiedentlich dargestellt worden ist. Eine sorg-

fältig zusammengestellte Dokumentation über die neueren Erkenntnisse auf diesem Gebiet ist aber für die rasch wachsende Zahl von Forschern, die sich der Proteinstrukturanalyse zuwenden, von großem Wert. Es wird denn auch neben der partiellen Säurehydrolyse vor allem die Hydrolyse mit solchen Enzymen behandelt, die bei der AS-Sequenzanalyse Anwendung finden. – Im 3. Kapitel behandelt J. J. HARDING (von der Gelatine and Glue Research Association, Holloway, London) ungewöhnliche Bindungen und Querbindungen im Kollagen. Im Hinblick darauf, daß Vernetzungsreaktionen offenbar bei der Alterung des Kollagens *in situ* eine entscheidende Rolle spielen, ist es sicher verdienstvoll, daß hier einmal eine vollständige, aber auch kritische Übersicht über die Literatur zu dieser Frage gegeben wird. HARDING zeigt, daß nicht für alle Bindungstypen, die schon postuliert worden sind, der Existenzbeweis erbracht wurde. – Das letzte und umfangreichste Kapitel ist der Chemie der Keratine gewidmet und verfaßt von vier Forschern (CREWTHER, FRASER, LENOX und LINDLEY aus den Wool Research Laboratories der C.S.I.R.O in Melbourne, Australien). Dieses Institut steht heute in der Erforschung der Struktur der Schafwolle, des mindestens kommerziell weitaus wichtigsten Keratins, an der Spitze, und die Herausgeber gingen deshalb auch nicht fehl, wenn sie hier die Autoren für das Keratin-Kapitel suchten. Die Fortschritte auf diesem Gebiete seit 1954, als WARD und LUNDGREEN es in den *Advances of Protein Chemistry* behandelten, haben denn auch eine souveräne Darstellung gefunden. *H. Nitschmann*

Azeotropy and Other Theoretical Problems of Vapour-Liquid Equilibrium. Von W. MALESINSKI. XI + 222 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, Ltd., London/New York/Sydney 1965. Gebunden 60 s. – Das Hauptanliegen des vorliegenden Buches besteht darin, zu zeigen, daß es möglich ist, das Auftreten von Azeotropen verschiedenen Typs in einer Mischung von beliebiger Komponentenzahl vorauszusagen und deren Zusammensetzung und Siedetemperatur bzw. Dampfdruck zu berechnen; alles unter der vereinfachenden Annahme, daß die Komponenten eine reguläre Mischung bilden. – Das Buch enthält einen knappen historischen Überblick, gefolgt von einer Zusammenfassung der wichtigsten Beziehungen der klassischen Thermodynamik von flüssigen Mischungen. Anschließend folgt ein Kapitel über die Klassifizierung von Mischungen auf Grund der Änderung der freien Zusatzenthalpie mit der Temperatur. Reguläre Mischungen werden gesondert behandelt, unter Betonung der Möglichkeiten, die sich ergeben, wenn die hier gewonnenen Beziehungen als Näherung auch auf polare und assoziierte Systeme angewendet werden. Weiter folgt ein Kapitel über die klassische Thermodynamik des Gleichgewichts Flüssigkeit/Dampf. Dann wird dasselbe für reguläre Mischungen durchgeführt. Die folgenden Kapitel handeln ausschließlich von der Azeotropie regulärer Mischungen: binäre, ternäre und Vielkomponenten-Azeotrope. – Das Buch, welches im Arbeitskreis von W. SWIETOSLAWSKI entstanden ist, wird seine Nützlichkeit vor allem bei der Bearbeitung von Phasengleichgewichten und von Destillationsproblemen beweisen. *H. Arm*

Lignin Biochemistry. Von W. J. SCHUBERT, X + 131 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden $ 8.00. – Mit der vorliegenden Monographie stellt sich W. J. SCHUBERT die Aufgabe, den Lesern die Chemie des Lignins erstmals von der Sicht des Biochemikers aus nahezubringen. Klar und systematisch rückt er in wenigen Kapiteln von den Ergebnissen der Chemiker zu jenen des Biochemikers vor. Dem von E. F. BRAUN dargestellten sogenannten nativen Lignin stellt SCHUBERT das Lignin entgegen, das bei der Zersetzung des Holzes durch Rotfäulepilze zurückbleibt. Sowohl die Elementaranalyse als auch viele spezifische Reaktionen stimmen überraschend gut miteinander überein. Der Weg der Entstehung von Verbindungen mit einem aromatischen Ring aus dem atmosphärischen Kohlendioxyd über Glucose und Shikimi-Säure wird anhand von Umsetzungen bei Mikroorganismen dargestellt und auf Vorgänge der lebenden Pflanze übertragen. Dank der Verwendung des radioaktiven ^{14}C konnten die Ergebnisse sichergestellt werden: Die in CO_2 oder Glucose markierten C-Atome konnten im Vanillin, welches aus dem als Endprodukt entstandenen Lignin hergestellt worden war, nachgewiesen werden, meist sogar an den erwarteten Stellen. Überraschenderweise wurde bei diesen enzymatischen Operationen das Coniferin bzw. der Coniferyl-Alkohol nie gefunden, obwohl diese Verbindung bis in die jüngste Zeit als *der* Baustein der Ligninbildung betrachtet worden ist. Deshalb setzt sich der Autor eingehend mit den Ergebnissen und Schlußfolgerungen von C. FREUDENBERG auseinander. SCHUBERT nimmt an, daß Coniferylalkohol, welches übrigens nur in wenigen Pflanzen der Gattung Coniferen nachgewiesen werden kann, einen Baustein einer größeren Anzahl möglicher Bausteine darstellt. Der weitere Schritt, der von diesen Bausteinen zum Lignin führt, bleibt nach wie vor im dunkeln. Indessen scheint festzustehen, daß die eigentliche Ligninbildung erst dann einsetzt und dafür relativ rasch fortschreitet, wenn die Cellulosefaser nahezu vollkommen ausgebildet ist. Im letzten Kapitel befaßt sich der Autor mit der enzymatischen Zersetzung des Lignins. Viele der bei diesem Abbau gefundenen Verbindungen bestätigen die Ergebnisse der älteren Ligninchemiker. – Die meisterhaft zusammengetragenen Resultate der chemischen und biochemischen Erforschung des Lignins vermögen viele, bisher noch rätselhafte Phänomene aufzuklären; die Ausführungen sind deshalb ebenso nützlich für den Chemiker wie für den Biologen und Botaniker. Der höhere Aufbau des Lignins entzieht sich indessen weiterhin den Bemühungen einer Enträtselung. *E. Ammann*

High Pressure Chemistry. Von R. S. BRADLEY und D. C. MUNRO. VIII + 186 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1965. 21 s. – Das Buch gibt einen guten Überblick über den heutigen Stand auf dem Gebiet der hohen Drucke und ist damit in erster Linie als Einführung für Studenten und Nichtspezialisten dieses Gebietes gedacht. Es werden die Herstellung und Messung von Drucken bis etwa 400 Kilobar besprochen, ferner die physikalisch-chemischen Einflüsse bei sehr hohen Drucken, die Erzeugung höchster Drucke durch Schockwellen und die Synthese und Reaktion von Mineralien bei hohen Drucken und Temperaturen (Diamanten, Quarz usw.). Einzig im Kapitel über chemische Reaktionen und Gleichgewichte werden einige der zahlreichen chemischen Reaktionen unter 1000 at, wie Hydrierungen usw., kurz behandelt. Man kann sich daher fragen, ob es nicht zweckmäßiger gewesen wäre, das Buch ganz auf das heute in starker Entwicklung begriffene Gebiet der höchsten Drucke zu beschränken und damit auch den allzu allgemein gehaltenen Titel des Buches spezifischer zu fassen. Sehr wertvoll sind die den Text begleitenden Literaturzusammenstellungen; sie ermöglichen dem Leser, durch Studium der Originalartikel tiefer in dieses Gebiet der hohen Drucke vorzudringen. *P. Guyer*

Die Technik der Kunststoffeingüsse. Von E. LAUTENSCHLAGER. 46 Seiten. Verlag Wepf, Basel 1965. Kartoniert Fr. 9.50. – Das von ERNST LAUTENSCHLAGER herausgegebene Werk *Die Technik der Kunststoffeingüsse* enthält manche nützlichen Anleitungen und Angaben. Für den Fachmann bringen diese Ausführungen allerdings nichts wesentlich Neues, so daß angenommen wird, daß das Buch eher für Bastler und Nichtspezialisten, die auf dem Gebiete der Einbettungen nicht bewandert sind, bestimmt ist. In diesem Falle scheinen jedoch gewisse Anweisungen und Rezepte zum Teil viel zu ungenau zu sein, als daß der Interessent damit mit Bestimmtheit gute Resultate erzielen kann. Ausdrücke wie «geeignete Distanz», «bedeutend dickere» und «längere Zeit» geben nicht genügend exakte Anhaltspunkte, und Rezepte wie «2 Gewichtsteile Gelatine in 4 Teilen Wasser» bieten auch einem Fachmann keine große Hilfe. Dies läßt vermuten, daß die Rezepte wahrscheinlich vom Verfasser selber nicht ausprobiert wurden. Als zusätzliche Dokumentation oder für ganz spezielle Arbeiten können die Ausführungen des Autors trotzdem gute Dienste leisten. *K. Kara*

The Amino Sugars. The Chemistry and Biology of Compounds Containing Amino Sugars. Edited by E. A. BALAZS and R. W. JEANLOZ. Vol. IIA: *Distribution and Biological Role.* XXVI + 591 pages. Academic Press, New York / London 1965. Relié: $ 22.–. – Cet ouvrage, rédigé par une équipe de spécialistes, fait partie d'un traité en quatre volumes sur les Sucres aminés. Nous n'avons malheureusement pas encore eu entre les mains les trois autres volumes qui ont trait à la chimie des aminosucres et de leurs combinaisons complexes naturelles, à leur métabolisme et à leurs interactions. Le présent volume concerne par contre la répartition naturelle et le rôle biologique de ces substances. Dans leur préface, les deux directeurs indiquent que leur traité a l'ambition d'être complet et que les collaborateurs ont été invités à être «inclusive rather than selective» en ce qui concerne les références bibliographiques: s'il en résulte pour cet ouvrage un caractère encyclopédique, on peut déplorer par-ci par-là un certain manque d'esprit critique. Ce livre se compose de vingt chapitres rédigés chacun par un spécialiste compétent. Un seul chapitre est consacré aux microorganismes, aux plantes et aux invertébrés, et un autre chapitre aux organes électriques des poissons. Les dix-huit autres chapitres se rapportent essentiellement aux divers tissus et humeurs de l'Homme et des mammifères. On peut s'étonner de ce que les œufs, en particulier les œufs de poules et les glycoprotéides à base de sucres aminés qu'ils contiennent (ovalbumine, ovomucoïde, etc.) ne soient pas mentionnés dans un ouvrage

qui, à d'autres égards, est aussi complet. En ce qui concerne le rôle biologique, le lecteur éprouve une certaine déception: sur 460 pages de texte, nous n'en avons trouvé qu'une vingtaine consacrées à ce rôle biologique, ce qui montre que nos connaissances à ce sujet sont singulièrement vagues et incomplètes. Etait-il alors nécessaire de faire figurer le «rôle biologique» dans le titre de l'ouvrage? – Le présent volume sera certainement un instrument de travail indispensable pour les spécialistes des sucres aminés qui y trouveront d'innombrables renseignements précieux. Il rendra également service aux représentants de la chimie médicale, en raison de ses indications sur les compositions comparées de tissus normaux et pathologiques. Il est à prévoir que le volume II B, consacré au métabolisme et aux interactions, qui malheureusement ne nous est pas encore parvenu, présentera par contre davantage d'intérêt pour le biochimiste non spécialisé dans ces domaines. *Th. Posternak*

Methoden der organischen Chemie (HOUBEN-WEYL). Herausgegeben von E. MÜLLER, unter Mitwirkung von O. BAYER, H. MEERWEIN und K. ZIEGLER. 4., völlig neu gestaltete Auflage. Band X, Teil 3: *Stickstoffverbindungen* I/3. Von R. STROH. XLIII + 971 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1965. Gebunden DM 255,– (Subskriptionspreis DM 229,50). – Die Herausgabe eines weiteren Bandes der 4. Auflage des «Houben-Weyl» bedarf bestimmt keiner besonderen Anspreisung mehr. Jeder organische Chemiker schätzt dieses umfassende Werk außerordentlich und freut sich über jeden neuen Band, den das Herausgeberkollegium veröffentlicht. Der vorliegende Band X, Teil 3, ist gerade wegen der allgemeinen Wertschätzung, die dieses Werk gefunden hat, von besonderer Bedeutung, ist der Band doch dem Herausgeber, Prof. Dr. EUGEN MÜLLER, zu seinem sechzigsten Geburtstag gewidmet. EUGEN MÜLLER hat mit seinem Stamm von Mitarbeitern sämtliche bisherigen Bände betreut. Es ist ein glückliches Zusammentreffen, daß der ihm gewidmete Band eine Stoffklasse umfaßt, mit welcher sich EUGEN MÜLLER seit Beginn seiner selbständigen wissenschaftlichen Tätigkeit in verschiedener Richtung beschäftigt hat, nämlich Diazoverbindungen. Der Band enthält Beiträge, von denen manche den Charakter einer eigentlichen Monographie besitzen. So sei z. B. auf die beiden Kapitel von R. PÜTTER, «Aromatische Diazoniumsalze» und «Sonstige Arylazoverbindungen», sowie das Kapitel «Diarylazoverbindungen» von K. H. SCHÜNDEHÜTTE hingewiesen. Diese drei Kapitel umfassen zusammen nicht weniger als 540 Seiten, also mehr als sämtliche Monographien über Azo- und Diazoverbindungen, die heute erhältlich sind. Aus der Bearbeitung der verschiedenen Kapitel zeigt sich klar die große industrielle Erfahrung, die die Autoren, welche alle (mit Ausnahme von C. GRUNDMANN) Mitarbeiter der Farbenfabriken Bayer sind, auf ihrem Gebiete besitzen. – Bei der Durchsicht haben wir einzig vermißt, daß beim Austausch von Diazoniumgruppen gegen Wasserstoff die vor allem von KORNBLUM bearbeitete Methode mit unterphosphoriger Säure nicht stärker hervorgehoben wurde. Obschon klar auf die Gefahren hingewiesen wird, die der entsprechenden Reaktion mit Alkohol innewohnen, wäre es wohl am Platze gewesen, die Methode mit unterphosphoriger Säure als Methode der Wahl zu bezeichnen. Diese Bemerkung tut dem ausgezeichneten Eindruck des Gesamtwerkes jedoch keinen Abbruch. *H. Zollinger*

Bridged Aromatic Compounds. Von B. H. SMITH. Organic Chemistry, A Series of Monographs, Vol. 2. XII + 553 Seiten. Academic Press, New York / London 1964. Gebunden $ 14.00. – Das Buch ist in die folgenden Kapitel gegliedert: Nomenklatur, Herstellung, Chemie des überbrückten Kernes, Chemie der Brücke, Dissymmetrie der überbrückten Aromaten, UV-Absorptionsspektroskopie, IR-Absorptionsspektroskopie, Röntgen- und andere Strukturuntersuchungen, KMR- und EPR-Untersuchungen, Tabellen der Verbindungen. Jedem Kapitel ist ein Literaturverzeichnis angefügt. Da sehr viele der zitierten Literaturstellen in mehreren Kapiteln auftreten, wäre ein Gesamtverzeichnis am Ende des Buches sinnvoller und beim Nachschlagen bequemer gewesen. In den Kapiteln 2 bis 4, die den überwiegenden Teil des Textes umfassen, erfolgte die weitere Unterteilung des Stoffes zum Teil sehr schematisch und ist in mancher Hinsicht unbefriedigend. – Von einer Monographie erwartet man mehr als nur ein nach verschiedenen Gesichtspunkten gegliedertes Referat über die einschlägige Literatur; man erwartet, daß sie die bekannten Tatsachen und Erkenntnisse vom Standpunkte des derzeitigen Wissens kritisch beleuchtet und in einer Gesamtschau darstellt. Davon ist aber in diesem Buch wenig zu spüren. Der Autor beschränkt sich weitgehend darauf, zu referieren; glücklicherweise möchte man hinzufügen, denn seine gelegentliche Stellungnahme gründet sich nicht immer auf hinreichendes Verständnis. Am stärksten engagiert er sich mit dem Vorschlag und der Verwendung eines «neuen Systems» der Nomenklatur für überbrückte aromatische Verbindungen. Nun, das System ist zwar nicht neu, sondern aus dem von CRAM *et al.* und von SCHUBERT *et al.* ersonnenen weiterentwickelt, aber es ist umfassender als alle bisherigen und erweist sich als brauchbar für die Bezeichnung der meisten bekannten überbrückten Aromaten. Es bedarf allerdings keiner starken Phantasie, sofort die Grenzen und die Unzulänglichkeiten auch dieses Systems aufzuzeigen, womit ihm der Mangel aller früheren anhaftet, den es zu überwinden galt. Schon einige der in diesem Buch vorkommenden Beispiele nötigen den Autor, die konsequente Anwendung seines Systems zu umgehen. Schlimmer noch, die angegebenen Regeln sind nicht einmal für das umrissene Anwendungsgebiet ausreichend und werden selbst vom Autor gelegentlich verletzt. Angekreidet seien auch die Verstöße gegen allgemeine Nomenklaturregeln und – mit dem Hinweis auf die IUPAC – die These, das System der *Chemical Abstracts* sei die endgültige Autorität aller Nomenklatur. – In der referierenden Darstellung des Stoffes findet man Beispiele unsachgemäßer (S. 232–233; 337; 353–354), entstellender (S. 172) und falscher (S. 159; 235) Wiedergabe. Stellenweise wäre größere Klarheit und Genauigkeit in der Ausdrucksweise zur Erzielung zutreffender Aussagen nötig und zur Verbesserung der Lesbarkeit wünschenswert gewesen. In letztgenannter Hinsicht wirken die reichlich eingefügten und sehr übersichtlichen Strukturformeln kompensierend und erleichtern das Auffinden bestimmter Verbindungen. Die zahlreichen Flüchtigkeits- und Druckfehler hätten sich sicher ebenso wie das häufige sprachwidrige und zum Teil fast sinnentstellende Trennen zusammengesetzter Wörter, wie z. B. «par-acyclophane», «mononuclear», vermeiden lassen. – Das Buch kann mit Vorbehalt nur demjenigen empfohlen werden, der in ihm nicht mehr sucht als einen Überblick über die Originalliteratur, die dann auf jeden Fall zu Rate gezogen werden sollte. *H. H. Westen*

The Mercurial Chemist. A Life of Sir HUMPHRY DAVY. Von ANNE TRENEER. XVI + 264 Seiten. Verlag Methuen, London 1963. Gebunden 36 s. – «The Mercurial Chemist» – eine äußerst treffende Bezeichnung für einen Chemiker wie Sir HUMPHRY DAVY, für den ein ständiger Wechsel der geistigen Betätigung eine absolute Notwendigkeit war und der sein Leben zwischen literarischer Tätigkeit, experimenteller Arbeit, Lesen, Philosophieren und gesellschaftlicher Zerstreuung verbrachte. Jeder Mittelschüler kennt DAVY als den Entdecker des Lachgases, der Alkalimetalle und der Grubenlampe; weniger bekannt ist seine Leidenschaft für die Angelfischerei, worüber er 1828 ein ausgezeichnetes Buch verfaßt hat: *Salmonia, or Days of Fly-Fishing.* ANNE TRENEER hat es nun unternommen, aufgrund ausgiebiger Quellen das Leben dieses großen Naturforschers und bedeutenden Dichters darzustellen. Es ist ihr vollkommen gelungen. Mit größter Spannung verfolgt man den meteorhaften Aufstieg des poetisch veranlagten, aus kleinstädtischen Verhältnissen stammenden begabten Jünglings zu den höchsten Ehren, die die chemische Wissenschaft zu vergeben hatte. Ebenso rasch verschwand er vorzeitig infolge Krankheit und Tod. Seine Arbeiten bleiben ein unvergängliches Denkmal. – Wissenschaftliche Tiefe und historische Wahrheit zeichnen die vorliegende Biographie aus, und es ist erfreulich, auch eine solche Haltung in Stil und Darstellung zu finden. ANNE TRENEER hat mit dieser bemerkenswerten DAVY-Biographie eine brillante Abhandlung über eine interessante Phase der Geschichte der Chemie geschrieben, die sehr empfohlen werden darf. Hoffentlich wird die Autorin in nächster Zeit eine weitere Chemikerbiographie herausbringen. *E. Rey*

Die königliche Kunst. Eine Geschichte der Alchemie. Von R. FEDERMANN. 416 Seiten. Verlag Neff, Wien/Berlin/Stuttgart 1964. Gebunden DM 19,80. – Dem modernen Chemiker ist der Problemkreis der Alchemie mit seinen Hieroglyphen, mystischen Symbolen und schwer lesbaren Texten meist recht fremd. Nur wenige finden Zeit und Muße, sich zu diesem Thema in die bedeutenden Werke von H. KOPP (*Beiträge zur Geschichte der Chemie*, 1869), M. BERTHELOT (*Collections des anciens alchimistes grecs* / *La Chimie au Moyen Age* / *Les origines de L'alchimie*, 1858–93), H. E. FIERZ (*Die Entwicklungsgeschichte der Chemie*, 1944) und C. G. JUNG (*Psychologie und Alchemie*, 1945) u. a. zu vertiefen, da der Aufwand im Verhältnis zum geistigen Gewinn den meisten als zu groß erscheint. Es ist deshalb vielleicht für viele Chemiker von Interesse, im vorliegenden Buch von REINHARD FEDERMANN eine Geschichte der Alchemie kennenzulernen, die unbeschwert, romanhaft und zeitweise recht spannend «die Geschichte jener Geheimwissenschaft, die durch fast zwei Jahrtausende eines der Hauptinstrumente des menschlichen Glückstrebens war», darzustellen versteht. Einige zu starke Vereinfachungen und Ungenauigkeiten wird der chemiehistorisch unbelastete Leser, der die «Königliche Kunst» als Freizeitlektüre betrachtet, verständnisvoll verzeihen. *E. Rey*

Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. IV: *Miscellaneous Reactions*. Herausgegeben von G. A. Olah. XVIII + 1191 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 340 s. – Mit dem vierten Band wird das umfassende Werk von G. A. Olah über Friedel-Crafts-Reaktionen abgeschlossen. Der umfangreiche letzte Band enthält auf 320 Seiten acht ergänzende Kapitel, die sich mit Reaktionen von Äthern, von Aromaten und nichtbenzenoiden Aromaten, mit metallorganischen und organischen Phosphorverbindungen, mit Kohlehydraten und Salzen befassen. Ein letztes anregendes Kapitel von G. A. Olah selbst behandelt technische Anwendungen und mögliche Entwicklungen der Zukunft. Nichts charakterisiert die enorme Arbeit, die in diesem Werk steckt, mehr als das nicht weniger als über 800 Seiten umfassende Register. Olah hat damit eine überwältigende Arbeitsleistung vollbracht, die sicher von allen an Friedel-Crafts-Reaktionen interessierten Chemikern vollauf geschätzt werden wird. Es besteht kein Zweifel, daß dieses Buch trotz der heutigen hohen Buchproduktion ein Standardwerk auf viele Jahre hinaus bleiben wird. *H. Zollinger*

Fluorine Chemistry, Vol. 4. Herausgegeben von J. H. Simons. XVII + 786 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden $ 28.–. – Der bekannte Fluor-Spezialist und Herausgeber der *Fluorine Chemistry*, Professor Simons, hat seinen 4. Band erscheinen lassen. In den letzten Dezennien machte die physiologische und biologische Wirkung des Fluors viel von sich reden. Auf der einen Seite waren es die Fluormangelerscheinungen (Zahnkaries), auf der anderen Seite die Fluorschäden bei Pflanzen und Tieren in der Nähe von fluorverarbeitenden Industrien. Sowohl in den USA wie in Europa setzte eine intensive Forschungstätigkeit ein, die auch heute noch nicht abgeschlossen ist. Der 4. Band von Simons' *Fluorine Chemistry* befaßt sich nun ausschließlich mit diesen Fragen und bringt viele dieser Forschungsresultate. Das Buch besteht aus zwei Kapiteln. Kapitel 1 befaßt sich mit den biologischen Eigenschaften anorganischer Fluoride. Die Wirkung des Fluors auf den menschlichen und tierischen Organismus und die industrielle Fluorosis werden eingehend behandelt. Eine große Zahl von Tabellen gibt Auskunft über Dosis und Wirkung verschiedener Fluorverbindungen. – Kapitel 2 widmet sich der Wirkung der Fluoride auf Knochen und Zähne. Es wird eingehend auf die Rolle des Fluors im Organismus, auf die Fluormangelkrankheit wie auf die chronischen Vergiftungserscheinungen eingegangen. Der Fluorgehalt der Knochenasche des Menschen und verschiedener Tiere werden in Tabellen mitgeteilt. – Der mit Kurven, Zeichnungen und zum Teil farbigen Abbildungen vortrefflich illustrierte 4. Band der *Fluorine Chemistry* wird gerade heute, wo das Problem der industriellen Fluorosis immer noch aktuell ist, als geschätztes Nachschlagewerk gute Dienste leisten. – Die ausführliche Dokumentation am Schluß des Buches umfaßt 84 Druckseiten.
P. Urech

Advances in Heterocyclic Chemistry. Herausgegeben von A. Katritzky. Academic Press, 1965. – Dem 4. Band dieses jährlich erscheinenden Ergänzungswerkes zu Katritzkys Buch *Heterocyclic Chemistry* (1960) sind diesmal ein paar bedeutende Beiträge beschert worden. Der aktuellste dürfte wohl die «Hetaryne» umfassen (H. J. den Hertog und H. C. van der Plas, Agricultural University, Wageningen). Es ist überraschend, wie viele Publikationen auf diesem Gebiet bereits vorliegen, insbesondere sind es die Pyridyne, die im Vergleich zum Benzyn recht eingehend untersucht worden sind, weniger bekannt sind die paar Arbeiten über Chinolyne und Naphthyridyne. Aus 3-Bromcumaron sind nach den Hertog Oxaaryne hergestellt worden. – Einige originelle und zum Teil weniger bekannte Aspekte führen R. G. Shepherd und J. L. Fedrick (Lederle, Pearl River) im Kapitel «Reactivity of Azines with Nucleophiles» vor. Es finden sich ausführliche Angaben und Vergleiche über die Leichtigkeit der Entfernung von Abgangsgruppen in verschiedenen Positionen N-heterozyklischer Ringe. Auch umfangmäßig machen die Ausführungen von Shepherd und Fedrick den Hauptbeitrag des Buches aus. – Zwei Kapitel, ein qualitativer und ein quantitativer Aspekt, befassen sich mit der «Covalent Hydration», die bei N-Heterozyklen wohl zum erstenmal durch A. Albert am Beispiel der Pteridine entdeckt worden war. Zusammen mit W. L. F. Armarego, beide von der Australian National University, Canberra, ist er denn auch der Autor des qualitativen Teiles, während D. D. Perrin von der gleichen Universität die quantitativen Aspekte des Problems behandelt. Im Gegensatz zu diesen beiden recht speziellen Kapiteln dürften die «Recent Advances in Oxazolone Chemistry», dargestellt von R. Filler (Illinois Institute of Technology, Chicago) breiteres Interesse finden. Schließlich ist das kleine Kapitel über «Isothiazole» zu erwähnen, welches R. Slack und K. R. H. Wooldridge (May and Baker, Dagenham) bearbeitet haben. *A. Marxer*

Nouveau Traité de Chimie Minérale, tome VIII, 2e fascicule: *Silicium*. De R. Calas, P. Pascal et J. Wyart. XL + 678 pages. Masson & Cie, Paris 1965. Relié 120 F. – La première partie de cet ouvrage (270 pages) est particulièrement destinée aux minéralogistes et à ceux qui s'occupent de la structure des silicates naturels et de leur classification. Un grand nombre de schémas accompagne le texte de J. Wyart ainsi qu'une bibliographie considérable, arrêtée, je pense en 1962, car l'auteur ne le précise pas. – La deuxième partie s'intitule «le silicium et ses combinaisons»; elle est l'œuvre de P. Pascal et R. Calas. Les principaux chapitres sont: silicium, combinaison avec les autres éléments, composés organosilicieux, méthodes de création de la liaison C–Si et les auteurs passent en revue tous les dosages de ses dérivés: polysilanes, organohydrosilanes, silanols, dérivés alcoxylés et aroylés, dérivés peroxygénés, les esters d'acides organiques ou minéraux, les organo-siloxylés de divers métaux, dérivés à liaisons Si–N, composés contenant des liaisons Si–S, dérivés carbofonctionnels. – 2900 références, 170 figures, une foule de tableaux, un ouvrage très fouillé, clairement présenté, bien documenté. On peut lui reprocher, pour certains chapitres du moins, une bibliographie datant déjà de plusieurs années; 1958, par exemple, pour les combinaisons du silicium avec les métalloïdes du G VI. Par contre elle est fort bien faite et très complète. Presque tous les fascicules de ce vaste ouvrage, que chaque bibliothèque doit avoir car il est riche de substances, ont paru. Nous attendons encore les fascicules concernant le lithium et le sodium promis pour la fin de l'année et celui du carbone qui est en préparation. *D. Monnier*

Double Layer and Electrode Kinetics. Von P. Delahay. XII + 321 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 110 s. – Der Autor, der schon in andern Werken die Theorien elektrochemischer Prozesse in sehr übersichtlicher Weise und auf Grund seiner eigenen großen Forschungsbeiträge auf diesem Gebiet zusammengestellt hat, demonstriert auch diesmal wieder seine Fähigkeit, eine komplizierte Materie sehr klar und knapp zusammenzufassen. – Das Werk ist so abgefaßt, daß zum Verständnis neben den theoretischen Grundlagen der Elektrochemie auch diejenigen der chemischen Kinetik und Thermodynamik vorhanden sein müssen. Der Chemiker, der sich gerne in das entsprechende Gebiet einarbeiten möchte, ist sicher auf andere, einfachere Werke angewiesen. Das geht schon daraus hervor, daß für die Einführung aller wichtigsten elektrochemischen Begriffe knapp zwei Seiten verwendet werden. Für den Spezialisten, der sich mit den Elektrodenprozessen und vor allem auch mit den Vorgängen in den dünnsten Schichten vor der Elektrode abzugeben hat, ist das Buch eine ausgezeichnete Hilfe. Was den Inhalt anbelangt, so werden die beiden Hauptthemen Elektrische Doppelschicht und Elektroden-Kinetik behandelt. Nach der thermodynamischen Behandlung der Adsorptionsphänomena werden diese anschließend in die Theorie der Elektrodenvorgänge eingebaut. Von besonderem Nutzen sind die vielen Literaturangaben. Eigentlich ist es schade, daß im gleichen Werk nicht noch der dritte, auch dazugehörende Teil, nämlich die Beeinflussung durch die Stofftransportvorgänge, mitgenommen wurde. *F. Hügli*

Leichtmetallanalyse. Von H. Ginsberg. 4. Auflage. XVI + 338 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1965. Gebunden DM 48,–. – Das bekannte Buch von Hans Ginsberg erscheint bereits in seiner 4. Auflage. Diese unterscheidet sich von der 3. Auflage, die 1955, also vor zehn Jahren, erschienen ist, durch eine völlige Umarbeitung und Umgestaltung. Es erwies sich dies als notwendig, da sich in den letzten zehn Jahren die Analytik der Leichtmetalle stark entwickelt und verändert hat. – Die zunehmende Bedeutung der spektralanalytischen Methoden haben die Verfasser veranlaßt, das Buch in zwei grundsätzlich verschiedene Kapitel zu teilen, nämlich: A. Chemische Methoden, B. Spektralanalyse. Der erste Teil, der immer noch bedeutend umfangreicher ist als der zweite Teil, umfaßt die chemischen und die chemisch-physikalischen Methoden, gleichgültig, ob die Endbestimmung gravimetrisch, titrimetrisch, photometrisch, polarographisch oder sonstwie erfolgt. Eine größere Zahl älterer, namentlich gravimetrischer Methoden erscheinen nicht mehr. Infolge der verschiedenen Ansprüche an die Methoden werden die Analysenvorschriften wie folgt zusammengefaßt: 1. Reinstaluminium und Legierungen auf Reinstaluminiumbasis; 2. Reinaluminium; 3. Aluminiumlegierungen. Besondere Kapitel werden den übrigen Leichtmetallen und Legierungspartnern Beryllium, Magnesium und Titan gewidmet. Umstritten dürften immer noch die Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff und Sauerstoff in Aluminium sein. Das Kapitel Spektralanalyse wird in Emissionsspektralanalyse und Röntgenspektralanalyse unterteilt. Unter Röntgenspektralanalyse verstehen die Ver-

fasser die Röntgenfluoreszenzspektroskopie. Sie ist in der Lage, acht Elemente in Aluminium in sehr weitem Konzentrationsbereich zu bestimmen. Bei Magnesium und Magnesiumlegierungen sind es zehn Elemente und bei Titan und Titanlegierungen acht Elemente. – Der Benützer des Buches muß sich allerdings in der Handhabung der verschiedenen spektralanalytischen Geräte auskennen oder sich darüber anderweitig orientieren. Am Schluß des Buches befindet sich ein Literaturverzeichnis, das sich aber nur auf größere Werke beschränkt. Die neue Auflage des «Ginsberg» ist *up to date* und weiterhin ein guter Ratgeber auf dem Gebiet der Leichtmetallanalyse. *P. Urech*

Dechema-Werkstofftabelle, 3. Bearbeitung. Herausgegeben im Auftrag der Dechema von E. RABALD und D. BEHRENS. 13. Lieferung der Gruppe «Chemische Beständigkeit der Werkstoffe». 100 Blatt. Verlag Chemie, Weinheim 1965. – Die Gruppe «Chemische Beständigkeit der Werkstoffe» enthält Angaben über die Korrosionsbeständigkeit von 100 Werkstoffklassen gegenüber angreifenden Mitteln (vgl. auch die Besprechungen der 11. und 12. Lieferung in *Chimia 17* [1963] 134 bzw. *18* [1964] 288). Die vorliegende 13. Lieferung behandelt in alphabetischer Reihenfolge die angreifenden Mittel von *Natriumphenylacetat bis Nitrosylschwefelsäure*. U.a. werden ausführlich behandelt die Phosphate, Sulfate, Sulfite und Silicate des Natriums, ferner Nickelsalze, galvanische Nickelbäder, Nitroaniline und Nitrobenzole. Das Verhalten von Nitroglycerin und Nitroglykol gegenüber metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen wird auf zwei Blättern kurz und allgemein, aber unter Hinweis auf die einschlägige Spezialliteratur, erläutert. *F. Aebi*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Contribution à la théorie des impédances électrochimiques. Application à un exemple de polissage anodique. Von D. SCHUMANN. Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air. IV + 118 Seiten. Service de Documentation Scientifique et Technique de l'Armement, Paris 1965. Broschiert.

Nonexistent Compounds. Compounds of Low Stability. Von W. E. DASENT. X + 182 Seiten. Verlag Dekker, New York 1965. Gebunden $ 8.50.

Mechanisms of Inorganic Reactions. Summer Symposium of the Division of Inorganic Chemistry of the American Chemical Society at the University of Kansas, Lawrence, Kan., 1964. Herausgegeben von J. KLEINBERG. VIII + 266 Seiten. Advances in Chemistry, Series 49. American Chemical Society Publications, Washington 1965. Gebunden $ 8.00.

Kleines Handbuch des Säureschutzbaues. Herausgegeben von F. K. FALCKE. XX + 568 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1966. Gebunden DM 50,–.

Catalytic Hydrogenation. Techniques and Applications in Organic Synthesis. Von R. L. AUBUSTINE. XII + 188 Seiten. Verlag Dekker, New York 1965. Gebunden $ 8.75.

Beiträge zur Biochemie und Physiologie von Naturstoffen. Festschrift KURT MOTHES zum 65. Geburtstag. 581 Seiten. Verlag Gustav Fischer, Jena 1965. Gebunden MDN 105,–.

Treatise on Analytical Chemistry, Part II. Von I. M. KOLTHOFF und P. J. ELVING. Analytical Chemistry of Inorganic and Organic Compounds, Vol. 12. XVI + 383 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 113 s.

The Chemistry of Rhenium and Technetium. Von R. COLTON. X + 185 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, London/New York/Sydney 1965. Gebunden 55 s.

Titrimetric Organic Analysis, Part II: *Indirect Methods*. Von M. R. F. ASHWORTH. Chemical Analysis, Vol. 15. XX + 1023 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 245 s.

Introduction to Quantitative Ultramicroanalysis. Von I. M. KORENMAN. X + 234 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden $ 9.50.

Zur Viskosimetrie mit Umwandlungs- und Rechentabellen. Von L. UBBELOHDE. 7., völlig neu bearbeitete Auflage. Von G. H. GÖTTNER und W. WEBER. XII + 75 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1965. Gebunden DM 18,60.

The Organic Chemistry of Titanium. Von R. FELD und P. L. COWE. VIII + 213 Seiten. Butterworths, London 1965. Gebunden 52 s 6 d.

Radiochemistry of Selenium. Von V. J. MOLINSKI und G. W. LEDDICOTTE. VI + 49 Seiten. Nuclear Science Series, Nr. 3030. National Academy of Sciences—National Research Council, Washington 1965. Broschiert $ 1.00.

Grundlagen der Chemie hochmolekularer Verbindungen. Von A. A. STREPICHEJEW und W. A. DEREWITZKAJA. 329 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1965. Gebunden DM 26,–.

Safety and Accident Prevention in Chemical Operations. Herausgegeben von H. H. FAWCETT und W. S. WOOD. XVIII + 617 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 150 s.

Encyclopedia of Chemical Technology (KIRK-OTHMER), Vol. 7: *Dialysis to Electron Spin Resonance*. 2nd Edition. XVI + 903 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, New York/London 1965. Gebunden 338 s. (Subskriptionspreis 260 s.).

Symbole, Einheiten und Nomenklatur in der Physik. Herausgegeben von der IUPAC. 52 Seiten. Verlag Vieweg, Braunschweig 1965. Broschiert DM 2,50.

Chromatography. Von L. SAVIDAN. 112 Seiten. Iliffe Books, London 1965. Gebunden 35 s.

The Behaviour of the Materials under High Pressures, IV. Von P. SAVIC und R. KASANIN. 71 Seiten. Serbian Academy of Sciences and Arts, Belgrad 1965. Broschiert.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

*Flüssige Handelsform für Cibacetbraun JNH md.**

Cibacetbraun JNH, der breit eingeführte und bewährte Basisfarbstoff für die Strumpffärberei, ist nun auch in Mikrodispersflüssig-Form erhältlich.

Das neue Cibacetbraun JNH md. flüssig 50% eignet sich besonders für die automatische Strumpffärberei. Hervorzuheben ist die sehr gute und leichte Verdünnbarkeit mit Wasser. Im speziellen kommt dies zum Ausdruck, wo z.B. in großen Ansatzbehältern der Colorplast-Maschine der Firma E. Bellmann GmbH, Hagen-Haspe (Westfalen, Deutschland), oder der Teintofix-Maschine der Firma M. Heliot, La Chapelle-Saint-Luc/Aube (Frankreich), gearbeitet wird.

Cibacetbraun JNH md. flüssig 50% kann nach kurzem Anrühren direkt dem Wasser im Ansatzbehälter zugegeben werden.

Als besonderen Vorteil darf auf die wichtige Eigenschaft des Nichtaustrocknens der neuen flüssigen Handelsform hingewiesen werden. Eine Krustenbildung, die in Form von Schuppen abblättern könnte, ist nicht zu befürchten. Auch nach längerem Stehen findet keine Sedimentation statt. Der neue Farbstoff bleibt auch bei Temperaturen bis $-10\,^{\circ}C$ noch flüssig. Im Vergleich zu Cibacetbraun JNH md. Gran. ist die flüssige Ware nur halb so stark; die Echtheiten sind praktisch gleich.

Aufgrund dieser guten Eigenschaften ist Cibacetbraun JNH md. flüssig 50% für die Strumpfautomatenfärberei prädestiniert.

®*Melafix DM* ist ein Chlorpuffer zum Filzfestausrüsten von loser Wolle, Kammzug, Garnen und Stückware.

Vorteile: hohes Chlorbindevermögen; einfache Arbeitsweise, da dem Chlorierungsbad schon von Anfang an die gesamte Menge Aktivchlor zugegeben werden kann; gleichmäßige Chlorierung und gute Filzfesteffekte bei einem *p*H-Wert von etwa 2; gute Löslichkeit und einfache Badzubereitung; wirksamer Chlorpuffer bei der sauren Anwendung von anorganischen und organischen Chlorspendern; praktisch keine Vergilbung.

Das Verfahren ist lizenzfrei.

* Der CIBA registrierte Marke: ®Cibacet.
® Registrierte Marke.

Errata

Der Titel der Arbeit von J. RABINOWITZ in *Chimia 20* (1966) 3 sollte heißen: Sur la formation et la scission des monoesters d'acides du phosphore et de l'acide sulfurique, et sur la réaction des isothiocyanates avec les aminoalcoyl-monoesters de ces acides.

CHIMIA

Volumen 20 Fasc. 3 1966 Pag. 73–100

Das fibrinolytische Fermentsystem*

Von Egon E. Rickli

Theodor-Kocher-Institut und Organisch-Chemisches Institut der Universität Bern

Das fibrinolytische System ist ein Mechanismus, ein Ineinandergreifen enzymatischer Vorgänge, mit dem Endziel der Fibrinolyse, mit andern Worten Auflösen und Liquefaktion von Fibringerinnseln. Dieser Vorgang ist somit demjenigen der Gerinnung entgegengesetzt. Wenn man von Fibrinolyse sprach, so sah man darin meistens nicht bloß das Gegenstück zur Gerinnung, sondern meinte auch etwas Gegensätzliches und etwas von der Gerinnung grundlegend Verschiedenes. Diese Ansicht ist in neuerer Zeit geändert worden, da man mit zunehmenden Erkenntnissen zwischen den beiden Systemen Parallelen und Berührungspunkte gefunden hat, die nun Fibrinolyse und Gerinnung eng miteinander verbunden zeigen. Und wenn der englische Wissenschafter Fearnley sagt, daß sich die beiden Systeme so verwandt seien wie die Prozesse des Ein- und Ausatmens, dann scheint dieser Vergleich ins Schwarze zu treffen. Es wäre deshalb angezeigt, Fibrinolyse und Gerinnung als zwei Gesichtspunkte eines einzigen Systems zu betrachten.

Diese Auffassung hat sich erst in letzter Zeit durchzusetzen begonnen. Daß die Entwicklung der beiden Gebiete nicht Hand in Hand erfolgte, davon zeugt der Stand der heutigen Erkenntnisse. Während man bei der Gerinnung bereits über ein ansehnliches Wissen verfügt, so ist dagegen die Erforschung der Fibrinolyse kaum über das Anfangsstadium hinausgekommen. Dieser entwicklungsmäßige Unterschied mag einen Grund auch in der Natur der Sache selber haben. Das Gerinnungssystem verfügt ja z.B. im Phänomen des Wundverschlusses über eine sehr augenfällige Dokumentierung seiner Existenz. Man wird deshalb mit der Annahme kaum fehlgehen, daß gerade das Gerinnen von Blut einer der ersten physiologischen Vorgänge war, der vom Menschen beobachtet wurde. Anders verhält es sich mit der Fibrinolyse. Sie ist ein Vorgang, den man, mit Ausnahme pathologischer Fälle, erst erkennt, wenn man mit geeigneten Methoden danach sucht.

Um kurz den historischen Hintergrund zu streifen, sei erwähnt, daß im 18. Jahrhundert, 1769 und 1794 zuerst Morgagni[1] und dann John Hunter[2], die Feststellung machten, daß nach plötzlichem Todesfall das Leichenblut flüssig bleibt. Das 19. Jahrhundert brachte dann die eigentliche Entdeckung der Fibrinolyse, mit den Beobachtungen[3], daß sich Fibringerinnsel unter bestimmten Bedingungen spontan wieder auflösen. 1906 erklärte Morawitz[4] die Fluidität des Leichenblutes mit der Tatsache, daß solches Blut kein Fibrinogen mehr enthält, und postulierte, daß dieser Umstand auf die lytische Wirkung eines Enzyms zurückzuführen sei. Die Entdeckung von Tillett und Garner[5] im Jahr 1933, daß Streptokokkenfiltrate die Lyse von humanen Fibringerinnseln stark beschleunigten, gab der Erforschung der Fibrinolyse Aufschwung. Ungefähr ein Jahrzehnt später wurde dann das Plasminogen-Plasmin-System durch eine ganze Reihe von Forschern erkannt. Dabei war die Festellung von Wichtigkeit, daß dieses proteolytische System mit dem Trypsinogen-Trypsin-System nicht identisch ist.

Sehr stark vereinfacht läßt sich das fibrinolytische Enzymsystem wie folgt wiedergeben:

$$\text{Aktivierungssystem} + \text{Plasminogen} \rightarrow \text{Plasmin}$$
$$\text{Plasmin} + \text{Fibrin} \rightarrow \text{lösliche Abbauprodukte}$$

In den vergangenen Jahren wurde dieses Schema beträchtlich erweitert und ergänzt. Nach einem Vorschlag nach von Kaulla[6] hat man sich das humane fibrinolytische System wie folgt vorzustellen (Abb. 1).

Das eigentliche Kernstück ist die Aktivierung von Plasminogen zu Plasmin. Das Plasmin kommt ja im Blut nicht als aktives Enzym vor, sondern vielmehr in der Form seines inaktiven Vorläufers, dem Plasminogen, und muß deshalb bei Bedarf in einem Aktivierungsvorgang gebildet werden. Unter Aktivatoren versteht man Substanzen von endogenem oder exogenem Ursprung, die befähigt sind, Plasminogen zu Plasmin zu aktivieren. Einige dieser Substanzen wirken direkt auf das Plasminogen ein, in einem sogenannten direkten Aktivierungsvorgang, während andere indirekt aktivierend sind, indem zuerst als Zwischenstufe ein Proaktivator-Aktivator-System in Gang gesetzt werden muß, welches dann seinerseits das Plasminogen aktiviert. Die indirekten Aktivatoren werden auch mit dem Begriff Lysokinasen bezeichnet. Ein exogener und somit nicht physiologischer Aktivator ist die Streptokinase, ein biologisch aktives Stoffwechselprodukt von *Streptococcus Haemolyticus*. Die endogenen, physiologischen Aktivatoren sind im Organismus weit verbreitet und wurden u.a. im Blut, in Gewebezellen und in verschie-

* Vortrag, gehalten am 14. Dezember 1965 im biochemischen Seminar der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern.

denen Körperflüssigkeiten nachgewiesen. Der Aktivator, der im Blut vorkommt und der für die spontane fibrinolytische Aktivität verantwortlich ist, wird Blutaktivator genannt. Unter den sogenannten zellgebundenen Aktivatoren gibt es solche, die direkt auf das Plasminogen wirken, das sind die eigentlichen Gewebeaktivatoren (Fibrinokinasen), während Gewebekinase, ähnlich wie Streptokinase ein Proaktivator-Aktivator-System benötigt. Von den Aktivatoren, die in den Körperflüssigkeiten vorkommen, ist die Urokinase, die aus Urin isoliert wird, am besten bekannt. Daneben hat man u.a. auch in Milch, Tränen und Speichel Aktivatoraktivität festgestellt. Am eingehendsten wurden bis jetzt Urokinase und Streptokinase untersucht, während die Wirkungsweise der restlichen Aktivatoren noch recht unklar ist. Eine Schuld an dieser Unklarheit mag zum Teil dem Proaktivatorkonzept selber zufallen, das ja weitgehend hypothetisch ist. Eine eindeutige Klassierung der aktivierenden Substanzen in Aktivatoren (aktivieren Plasminogen), Kinasen (aktivieren Proaktivator) und Proteasen (greifen Fibrin direkt an) ist erst möglich, wenn Natur und Existenz des Proaktivators aufgeklärt bzw. bewiesen sind. Erschwerend wirkt sich zudem eine inkonsequent gehandhabte Terminologie aus. So war es bisher üblich, den Begriff Kinasen auch für Aktivatoren (Urokinase, Fibrinokinase) zu verwenden, die sich grundsätzlich von der Wirkungsweise einer Kinase (Streptokinase) unterscheiden, indem sie Aktivatoren des Plasminogens und nicht des Proaktivators sind.

Es ist nicht möglich, hier bis in die letzten Einzelheiten vorzudringen. In den folgenden Ausführungen werden wir uns bei den Aktivatoren auf einige markante Beispiele beschränken, nämlich auf Urokinase, Gewebeaktivator, Blutaktivator und Streptokinase.

Bei der Hemmung unterscheidet man ebenfalls zwischen einem indirekten und einem direkten Vorgang. Eine indirekte Hemmung betrifft das Aktivierungssystem des Plasminogens, während die direkte Hemmung an der aktiven Enzymkomponente, dem Plasmin selber, angreift. Inhibitoren der indirekten Hemmung sind z.B. Ca^{++}, ε-Aminocapronsäure (bereits in hoher Verdünnung) und eventuell auch ein Antiaktivator, der im Blut vorkommt. Direkte Hemmung erfolgt ebenfalls durch ε-Aminocapronsäure (die Minimalkonzentration liegt bei 0,06-M), dann auch durch Antiplasmine und durch eine Anzahl niedermolekulare Stoffe.

Bevor wir uns mit den Aktivierungsmechanismen befassen, ist es notwendig, daß wir uns hier einmal die Eigenschaften des Plasminogens und des Plasmins vor Augen führen.

Plasminogen

Plasminogen ist ein Glyco-euglobulin, dessen Carbohydratgehalt nach neuesten Angaben 1,45%[7] beträgt. Gemäß der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit gehört Plasminogen zur Gruppe der β-Globuline. Die Sedimentationskonstante $S_{20,w}$ wird mit Werten zwischen 4,13[7] und 4,30 S[8,9] angegeben. Die Werte für die Diffusionskonstante $D_{20,w}$ variieren sehr beträchtlich, nämlich zwischen 2,92[8] und $4{,}31 \times 10^{-7}$ cm^2 sec^{-1} [9] (Mittel 3,96[7]); das partielle spezifische Volumen v ist 0,72 $ml \cdot g^{-1}$ [7] und der isolelektrische Punkt 5,6[8]. Die Werte des Molekulargewichtes gehen stark auseinander. In der älteren Literatur, d.h. um 1958, wird ein Wert von 143000[8] angegeben, während neuere Bestimmungen Werte zwischen 84000[9] und 90000[7] ergaben. Diesen letzteren Werten ist wohl eher Vertrauen zu schenken, da in der Zwischenzeit die Darstellungsmethoden verbessert wurden und heute reinere Präparate zur Verfügung stehen als noch vor ein paar Jahren. Plasminogen ist am stabilsten im sauren *p*H-Gebiet und kann bei *p*H 4 und 60° sogar pasteurisiert werden. Die Löslichkeit ist zwischen *p*H 5 und 9 sehr beschränkt. Löslichkeitserhöhend und zugleich stabilisierend wirken z.B. ε-Aminocapronsäure, Lysin und Glycerin. Bei neutralem *p*H erfolgt eine langsame autokatalytische Aktivierung (Spurenverunreinigungen von Plasmin).

Als Ausgangsmaterial für die Isolierung von Plasminogen dient meistens Cohns Fraktion III. Die Methoden, die bei der Reinigung Anwendung finden, sind u.a. Fällen unter verschiedenen Bedingungen, Säulenchromatographie und Gelfiltration. Eine Methode hat sich besonders eingebürgert, nämlich die Präparation nach KLINE[10], die neben andern Schritten auch die Behandlung bei stark saurem *p*H zur Denaturierung von Be-

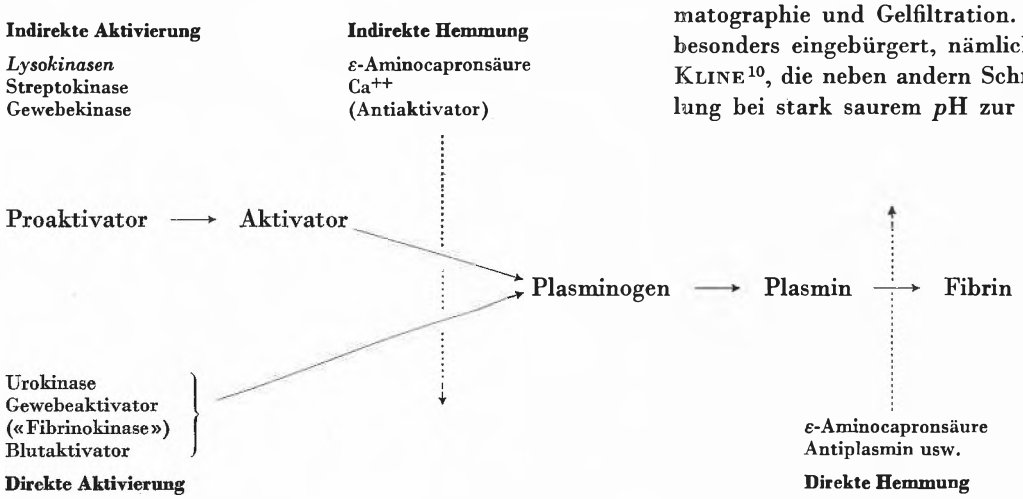


Abb. 1. Aktivierung und Hemmung des fibrinolytischen Systems (nach G. R. FEARNLEY, *Fibrinolysis*, E. Arnold, London 1965)

gleitproteinen einschließt. Die Literatur weist eine beträchtliche Zahl von Präparationsvorschlägen und methodischen Verbesserungen auf. Der Grund für diese Anstrengungen sind die außerordentlichen Schwierigkeiten, die sich bis heute der Reindarstellung dieses Proteins in den Weg gestellt haben. Die erhebliche Streuung bei einigen der physikalisch-chemischen Parameter ist vermutlich auf unterschiedliche Reinheitsgrade der untersuchten Präparate zurückzuführen.

Eine Tatsache soll hier noch erwähnt werden, auf die SLOTTA und GONZALES[11] hinwiesen. Diese Forscher fanden nämlich, daß sich das Euglobulin-Plasminogen durch kurzfristiges Ansäuern auf *p*H 2 vollständig in Pseudoglobulin-Plasminogen umwandelt. Die Pseudoglobulinform unterscheidet sich vom Euglobulin durch verringerte Löslichkeit und Aggregatbildung bei höherer Proteinkonzentration. Aktiviert man ferner die beiden Formen zu Plasmin, so ist die fibrinolytische Aktivität wohl identisch, hingegen ist die caseinolytische Aktivität der Pseudoglobulinform bloß 60% des Euglobulins. Physikalisch-chemische Untersuchungen zeigten, daß das native Plasminogen eine labile Form darstellt, die sich leicht in das stabilere Pseudoglobulin umwandelt. Beide Formen haben dasselbe Molekulargewicht, unterscheiden sich aber in ihrer Molekülform. Diese Transformation, bei der übrigens sämtliche Peptidbindungen intakt bleiben, muß man sich offenbar als ein teilweises Öffnen oder Aufklappen der Struktur vorstellen, wobei sich Gestalt und Größe des Moleküls ändern. Übrigens haben RYBAK und PETAKOVA[12] auch zwei verschiedene Plasminogene, A und B, immunoelektrophoretisch nachgewiesen. Ob diese Plasminogene A und B mit den beiden Globulinformen identisch sind, ist noch nicht abgeklärt. Nach diesen Feststellungen ist zu befürchten, daß sich die Umwandlung Euglobulin–Pseudoglobulin auch während der Präparation des Proteins, besonders bei der KLINEschen Methode, bis zu einem gewissen Grad vollzieht. Es wäre wohl einer Untersuchung wert, ob diesen beiden Formen funktionell besondere Bedeutung zukommt.

Plasmin

Wie bereits erwähnt, stellt Plasmin die aus Plasminogen gebildete aktive Enzymform dar, wobei die Aktivierung durch eine ganze Reihe von Substanzen bewerkstelligt werden kann. In Ergänzung zur Liste der Aktivatoren sei nachgeholt, daß ebenfalls Trypsin direkt aktivierend wirkt und gelegentlich für *In-vitro*-Versuche verwendet wird.

Daten über Plasmin sind nur in beschränktem Umfang erhältlich. Allgemein ist ersichtlich, daß die Werte variieren, und zwar je nachdem, was für ein Aktivator für die Aktivierung verwendet wurde. Die neuesten Angaben für die Sedimentationskonstante von mit Streptokinase aktiviertem Plasmin sind 4,81 *S*[7] und für mit Urokinase aktiviertes Material 5,06 *S*[7]; die entsprechenden Diffusionskonstanten betragen 4,77 und 4,91[7]. 1958 wurde die Sedimentationskonstante von SHERRYS Gruppe[8] mit 3,56 *S* angegeben, also auch hier wieder ein beträchtlicher Unterschied. Das Molekulargewicht beträgt nach letzten Messungen 87000 bis 89000[7]. Die älteren Werte sind, ähnlich wie beim Plasminogen, entsprechend höher und liegen, je nach Aktivator, zwischen 108000 und 127000[8]. Auch hier ist die Diskrepanz wahrscheinlich durch unterschiedliche Reinheitsgrade der Präparate zu erklären. Der isoelektrische Punkt wird mit 6,2 angegeben[8].

Plasmin wird präparativ meistens durch Aktivieren von Plasminogen hergestellt. Es ist wesentlich labiler als Plasminogen. Bei neutralem *p*H findet Eigenhydrolyse statt.

Bis zur Stunde weiß man noch nicht sicher, was während des Aktivierungsvorganges genau passiert. Die Veränderung des Reibungskoeffizienten, f/f_0, der von 1,82 für Plasminogen auf 1,5 für Plasmin abnimmt[7], besagt bloß, daß das enzymatisch aktive Molekül eine kompaktere Struktur aufweist. Über analoge Feststellungen verfügt man z.B. auch im Falle der Chymotrypsinaktivierung. Derartige strukturelle Veränderungen setzen zumindest das Aufbrechen von Wasserstoffbrücken, wenn nicht sogar eine selektive Spaltung der Polypeptidkette voraus. Anzeichen für letzteres sind vorhanden. 1958 meldete SHERRYS Gruppe[8], daß während der Aktivierung die Abnahme des Molekulargewichtes genau der Menge von in Trichloressigsäure löslichen Spaltprodukten entspreche. Man fand damals Molekulargewichtsabnahmen von 16000 bis 35000, also im Maximum eine 25prozentige Verringerung. Auf Grund neuester Untersuchungen hingegen kommt man zum Schluß, daß die Menge der Spaltprodukte weit geringer sein muß. Da ja die Molekulargewichte von Plasminogen und Plasmin als sehr ähnlich angegeben werden, kann es sich bloß um niedermolekulares Peptidmaterial handeln, das herausgespaltet wird. Die Aminosäureanalyse[7] zeigt ferner, daß zwischen Plasminogen und Plasmin keine drastischen Unterschiede bestehen. Sie beziehen sich bloß auf den Gehalt einiger weniger Aminosäuren, wie Valin, Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, Serin und Threonin, mit Abweichungen zwischen 8 und 15%.

Wertvolle Hinweise über den Aktivierungsvorgang würde beispielsweise die N-terminale Aminosäureanalyse liefern, doch wurde sie, wenigstens an humanem Plasmin, noch nicht ausgeführt. Man besitzt einzig einige Anhaltspunkte für bovines Plasmin[13]. Während das bovine Plasminogen bloß *eine* N-terminale Aminosäure, nämlich Asparaginsäure, besitzt, so treten im Plasmin deren vier auf: Methionin, Valin, Leucin (oder Isoleucin) und Arginin. Die Polypeptidkette des Plasminogens wird somit in vier Ketten aufgespalten, die das Plasminmolekül ausmachen, unter gleichzeitiger Abspaltung eines N-terminalen Peptids (oder Aminosäure), da ja Asparaginsäure als N-Terminus im Plasmin fehlt.

Die Tatsache, daß sich ein Molekül bei seiner Entstehung in zwei oder mehr Ketten aufspaltet, birgt in

sich die prinzipielle Möglichkeit der Hybridbildung bei der Rekombination dieser Ketten. Bisher wurde aber Plasmin in dieser Richtung praktisch nicht untersucht. Man hat einzig Kenntnis von einer Arbeit von MARKUS und AMBRUS[14], die nach Aktivierung mit Streptokinase drei verschiedene Plasmintypen, α-, β- und γ-Plasmin, beobachtet haben, die sich vor allem in bezug auf ihre enzymatische Aktivität unterscheiden. Es ist aber auch hier nicht abgeklärt, welches Phänomen dieser Beobachtung zugrunde liegt.

Die Substratspezifität des Plasmins ist nicht bloß auf Fibrin beschränkt. Man kennt ein ganzes Spektrum von Proteinen, die von Plasmin proteolytisch abgebaut werden, so z. B. Casein, Gelatine, β-Lactoglobulin, dann auch Fibrinogen, gewisse Komponenten des Gerinnungssystems und andere mehr. Neben proteolytischer Aktivität besitzt Plasmin auch Esteraseaktivität, die sich auf die Spaltung basischer Aminosäureester, wie z. B. Tosylargininmethylester (TAMe), Benzoylargininmethylester (BAMe) und Lysinmethylester (LMe) beschränkt.

Plasmin ist in manchen Belangen dem Trypsin verwandt, besonders was *p*H-Optima, Substratspezifität und Inhibitoren anbetrifft. Kinetische Studien haben denn auch zum Schluß geführt, daß das aktive Zentrum des Plasmins funktionsmäßig mit demjenigen des Trypsins identisch, oder doch zumindest sehr ähnlich sei[15]. Man nimmt ebenfalls einen aktiven Serin-Rest an, umgeben von der bekannten Sequenz: –Gly-Asp-*Ser*-Gly–, die man ja bereits von andern Enzymen her kennt. Die Tatsache, daß Plasmin durch Organophosphate, wie Diisopropylfluorophosphat (DFP), gehemmt wird[16], allerdings nicht so stark wie Trypsin, ist ein weiterer Hinweis auf einen aktiven Serin-Rest im Wirkungszentrum.

Plasmininhibitoren

Man kennt eine Anzahl von endogenen und exogenen Stoffen, synthetischer Natur oder aus dem Pflanzen- und Tierreich, die Inhibitorwirkung besitzen; dabei gibt es solche, die ebenfalls Trypsin hemmen. Neben dem schon erwähnten DFP zeigen auch einige Schwermetalle Hemmwirkung. Ein wichtiger und sogar in der Klinik verwendeter Inhibitor ist die ε-Aminocapronsäure. In Konzentrationen von 0,06-M an aufwärts hemmt sie die proteolytische Aktivität des Plasmins nicht kompetitiv[17]. Gegenüber der Esteraseaktivität besitzt sie aber bloß eine schwache, kompetitive Hemmwirkung[18]. Im Pflanzenreich sind Inhibitoren in verschiedenen Bohnenarten gefunden worden (Limabohne, Sojabohnen-Trypsininhibitor), und im Tierreich ist es beispielsweise der Pankreas-Trypsininhibitor. Von Interesse sind natürlich die physiologischen Inhibitoren, von denen wohl die sogenannten Antiplasmine[19] des Plasmas die bekanntesten sind. Besonders zwei sind recht gut beschrieben, das eine ist ein α_1-Globulin vom Molekulargewicht 54000 und das andere ein α_2-Globulin vom Molekulargewicht 800000[20]. Beide kommen in Cohns Fraktion IV vor, sind wärmelabil und werden durch Alkohol selbst in der Kälte teilweise denaturiert[21]. Der eine Inhibitor, das α_1-Globulin, ist unter dem Namen Antitrypsin besser bekannt, da es bevorzugt mit Trypsin reagiert, dann aber auch mit Plasmin. Der α_1-Inhibitor ist ein langsam wirkender, sogenannter Progressivinhibitor, der mit Trypsin und Plasmin irreversible, nicht mehr dissoziierbare Komplexe bildet. Der α_2-Inhibitor, das eigentliche Antiplasmin, ist ein sehr rasch wirkender Hemmer. Seine augenblickliche Hemmwirkung hat ihm denn auch den Namen «immediate inhibitor» eingetragen. Er ist insofern noch eine bemerkenswerte Substanz, indem er auch Thrombin binden soll[22]. Damit ergibt sich die interessante Tatsache, daß zwei Enzyme aus verschiedenen Systemen um ein und denselben Hemmstoff konkurrieren. So wird dieser Inhibitor zu einem Angelpunkt, einer Drehscheibe für die Steuerung von Gerinnung und Fibrinolyse. Auch Thrombozyten besitzen Antiplasminaktivität[23, 24]. Es scheint aber noch nicht eindeutig entschieden, ob dieser Inhibitor tatsächlich eine plättcheneigene Substanz darstellt, oder ob es sich um adsorbiertes Antiplasmin des Plasmas handelt[25]. Wie dem auch sei, so wird es kaum überraschen, wenn den Plättchen neben ihrer wichtigen Rolle in der Gerinnung ebenfalls Funktionen zur Steuerung der Fibrinolyse zukommen.

Neuerdings hat man auch β-Lipoprotein mit Inhibitorwirkung gefunden[26, 27]. Die Hemmwirkung soll dabei von der Art der resorbierten und gebundenen Fette abhängig sein. Damit ist zwischen der Thrombogenese und der Pathogenese der Atherosklerose eine direkte Beziehung hergestellt.

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß man von einem Inhibitor Kenntnis hat mit der elektrophoretischen Beweglichkeit des Albumins, und ferner, daß ebenfalls Erythrozyten Plasminhemmstoff enthalten[28].

Um nun zu den Aktivierungsvorgängen überzugehen, so sei hier einstweilen die «direkte» Aktivierung vorweggenommen. Dabei ist am eingehendsten untersucht die Wirkung der

Urokinase

1947 berichteten MACFARLANE und PILLING[29], daß menschlicher Urin fibrinolytische Aktivität induziere. Es gelang dann später, eine Substanz zu isolieren, eben Urokinase, die Träger dieser Eigenschaft ist. Dieses Enzym wird aus Urin mittels Adsorption an einem geeigneten Träger angereichert und dann meistens säulenchromatographisch gereinigt. Erst kürzlich wurde Urokinase in hochgereinigter und homogener Form kristallin erhalten[30]. Das Molekulargewicht beträgt 54000 ± 900. Urokinase ist ein sehr stabiles und widerstandsfähiges Ferment, erträgt sie doch Temperaturen von 50° im *p*H-Bereich von 1 bis 10 und zehnstündiges Pasteurisieren bei 60° praktisch ohne Aktivitätsverlust[31, 32]. Urokinase ist ein ausgezeichneter Aktivator für Plasminogen, welches in einer Reaktion erster Ordnung direkt aktiviert wird. Neben dieser Eigenschaft besitzt Urokinase auch Esteraseaktivität und ist be-

fähigt, nicht nur Arginin-, sondern auch Lysinester zu spalten. Diese Ester sind zugleich kompetitive Inhibitoren der Plasminogenaktivierung durch Urokinase[33, 34]. Anhand der Spezifität für basische Aminosäureester nimmt man deshalb an, daß Urokinase das Plasminogen unter Spaltung ebenfalls von Lysin- und/oder Argininbindungen aktiviert[34]. Ein anderer Inhibitor, dessen Wirkungsweise ebenfalls als kompetitiv angegeben wird, ist die ε-Aminocapronsäure[35].

Die Funktion der Urokinase im Organismus besteht offensichtlich in der Eliminierung von allfälligen Fibringerinnseln in den Harnwegen. Es drängt sich die Frage auf, ob Urokinase wirklich eine dem Harnsystem eigene Komponente ist, oder ob sie die Ausscheidungsform eines Aktivators anderer Herkunft, sei es eines Gewebeaktivators oder sei es eines Blutaktivators, darstellt. Gerade der Blutaktivator wurde in diesem Zusammenhang oft erwähnt. Die Tatsachen, daß Blutaktivator, im Gegensatz zu Urokinase, bei saurem *p*H labil ist und nur Lysin-, nicht aber Argininester spaltet, sind nicht notwendigerweise entscheidende Kriterien[33]. Eine Beziehung zwischen Urokinase und Blutaktivator scheint neuerdings recht unwahrscheinlich. Painter[36] konnte nämlich in Gewebekulturexperimenten mit Nierenepithelzellen vom Affen und vom Hund zeigen, daß diese Zellen tatsächlich befähigt sind, Urokinase zu bilden.

Urokinase ist im Handel erhältlich und wird dank ihrem hohen Reinheitsgrad in der Klinik verwendet, wo sie sich durch gute Verträglichkeit auszeichnet. Leider sind aber der klinischen Verwendbarkeit noch immer Grenzen gesetzt, da die Beschaffung genügender Mengen Urokinase nicht leicht ist. Aus 23 hl Urin haben Lesuk und Mitarbeiter[30] schließlich 29 mg hochgereinigte, kristalline Urokinase erhalten.

Gewebeaktivator

Astrup und Permin[37] berichteten 1947, daß Gewebefragmente Plasminogen zu aktivieren vermögen. Diese Feststellung wurde wenig später durch Tagnon und Palade[38] bestätigt und dahin ergänzt, daß die Aktivität hauptsächlich in der mikrosomalen Fraktion enthalten sei. Gewebeaktivator gehört zu den sogenannten strukturgebundenen Proteinen. Der Gehalt an Aktivator schwankt von Organ zu Organ zum Teil sehr beträchtlich. Die reichste Quelle ist Uterusgewebe, gefolgt von Lymphknoten, Prostata, Lunge und Herz. Dagegen enthalten Leberzellen keinen Aktivator. Über die Wirkungsweise und Eigenschaften von Gewebeaktivator weiß man heute noch sehr wenig. Anhand der bisherigen Kenntnisse dürfte die Aktivierung des Plasminogens, ähnlich wie mit Urokinase, in einem direkten Vorgang erfolgen. Obschon sich der Gewebeaktivator eines regen Interesses erfreut, so waren bis heute nur bescheidene Erfolge zu verzeichnen. Schwierigkeiten bei der Gewebeextraktion, bedingt durch die Unlöslichkeit dieses strukturgebundenen Proteins in den üblichen wässerigen Extraktionsmitteln bei neutralem *p*H, sind verantwortlich, daß man meistens mit Gewebefragmenten und -suspensionen arbeitete, da die Isolierung von auch nur einigermaßen gereinigtem Aktivatormaterial einstweilen nicht gelingen wollte. Erst vor kurzem wurde von Bachmann und Mitarbeitern[39] über die Isolierung und teilweise Reinigung und Charakterisierung eines Plasminogenaktivators aus Schweineherz berichtet. Aus Schweineherz-Acetonpulver wurde der Aktivator mit 0,3-M Acetat bei *p*H 4,2 in Lösung gebracht und durch verschiedene Reinigungsschritte beträchtlich angereichert. Obschon diese Präparation bei weitem noch nicht rein war, konnte festgestellt werden, daß es sich eindeutig um ein Protein handelt, mit einem Carbohydratgehalt von ungefähr 1%. Der Sedimentationskoeffizient hat größenordnungsmäßig einen Wert von 3 *S*. Löslichkeit und Stabilität sind optimal zwischen *p*H 2 und 4, unter physiologischen Bedingungen aber sehr begrenzt. Plasminogen wird von diesem Aktivator ähnlich wie von Urokinase aktiviert, und es wurde anhand von kinetischen Daten eine enzymatische Aktivierung in einer Reaktion erster Ordnung vorgeschlagen. Diese Beobachtungen wurden inzwischen von McCall und Kline[40] bestätigt. Aktivatoren aus andern Organen und Geweben brauchen nicht unbedingt mit dem aus Herz isolierten Aktivator identisch zu sein. Es besteht somit die Möglichkeit, daß es Gewebeaktivatoren gibt, deren Wirkungsweise einer Kinase gleichkommt. Trotz der Spärlichkeit der Resultate zeichnet sich zwischen diesem Gewebeaktivator und Urokinase eine gewisse Ähnlichkeit ab. Beide sind bei saurem *p*H stabil, und molekulargewichtsmäßig dürften sie auch nicht sehr verschieden sein.

Blutaktivator

Es war schon seit einiger Zeit bekannt, daß nach intensiver körperlicher Betätigung, nach Operationen, bei Schock- und Streßzuständen und auch z. B. nach Injektion von Adrenalin das Blut eine erhöhte fibrinolytische Aktivität aufweist, die man in normalem Blut einstweilen nicht nachweisen konnte. Diese Aktivität erwies sich als sehr labil und beeinflußbar durch *p*H- und Temperaturschwankungen[41]. Erst später gelang der Nachweis fibrinolytischer Aktivität ebenfalls in normalem Blut, vorausgesetzt daß die Proben verdünnt wurden[42]. Man schloß daraus, daß Blut einen fibrinolytischen Faktor enthält, dessen Aktivität sich nach Verdünnen manifestiert, wobei wahrscheinlich ein Aktivator-Inhibitorkomplex zum Dissoziieren gebracht wird. Demnach stellt die Stimulierung fibrinolytischer Aktivität durch Adrenalin eine Potenzierung des Normalzustandes dar. 1960 soll Flute[43] der papierelektrophoretische Nachweis dieses Aktivators gelungen sein; er ist offensichtlich mit Plasmin nicht identisch. Das rasche Auftreten des Aktivators nach Injektion von Adrenalin gab zur Vermutung Anlaß, daß er aus den Gefäßen selber stamme. Man fand tatsächlich, daß nach Abbinden von Venen im unterbundenen Abschnitt erhöhte fibrinolytische Ak-

tivität auftrat[44, 45]. Im sogenannten Fibrinplattentest konnte mit Venenstücken eindeutig gezeigt werden, daß der Aktivator aus der Venenwandung stammt[46]. Histologisch wurde er in der Intima lokalisiert. Auch Arterien wurden im gleichen Sinn untersucht; sie enthalten aber gegenüber Venen einen verschwindend kleinen Anteil Aktivator[47].

Der Blutaktivator übt wahrscheinlich die Rolle eines Schutzsystems gegen endovasale Gerinnung aus. Diese Annahme wird durch die Tatsache unterstützt, daß er gerade im venösen Teil des Gefäßsystems besonders reichlich vorkommt, da ja das venöse System infolge der verringerten Strömungsgeschwindigkeit des Blutes für Thrombusbildung anfälliger ist als das arterielle System.

Aktivierung von Plasminogen mit Streptokinase

Streptokinase ist ein Stoffwechselprodukt von Streptokokken, besitzt einen Sedimentationskoeffizienten von 3,2 *S* und ein Molekulargewicht von 47000[48]. Sie kann heute in sehr reiner Form isoliert werden und findet in der Klinik Anwendung. Nebenreaktionen, besonders immunologischer Art, werden trotz ihres exogenen Ursprungs als sehr gering bezeichnet.

Der Einfluß der Streptokinase auf die Fibrinolyse wurde, wie eingangs erwähnt, 1933 von TILLETT und GARNER[5] erstmals erwähnt. Damals glaubte man, daß Streptokinase Fibrin direkt abbaue. Erst später zeigte sich, daß Fibrin aus hochgereinigtem Fibrinogen gegen Streptokinase resistent war und daß Lyse erst in Gegenwart von Serumglobulin eintrat[49]. Serum enthält somit eine Komponente, einen lytischen Faktor, der für die Lyse mitverantwortlich ist. Zuerst machte es den Anschein, als ob dieser Faktor mit Plasmin identisch sei, bis CHRISTENSEN und MACLEOD[50] ihr Aktivierungskonzept vorlegten, wonach Streptokinase auf Plasminogen einwirkt unter Aktivierung zu Plasmin. Etliche Jahre später mußte man aber einsehen, daß die Wirkungsweise der Streptokinase weit komplizierter ist. MULLERTZ und LASSEN[51] behaupteten nämlich, daß die Aktivierung von Plasminogen indirekt verlaufe und einen zusätzlichen Faktor, sogenannten Proaktivator, benötige. Der Proaktivator, der mit Plasminogen nicht identisch sei, bildet mit Streptokinase zusammen den Aktivatorkomplex. Die These der Nichtidentität zwischen Proaktivator und Plasminogen hat allerdings einige Skepsis hervorgerufen, da es allen Anstrengungen zum Trotz nicht gelangt, diesen Proaktivator von Plasminogen zu trennen. Man ist heute mehr denn je der Ansicht, daß der Proaktivator mit Plasminogen identisch sei.

Im Gegensatz zum humanen besitzt das bovine System diesen Proaktivator scheinbar nicht, denn es ist mit Streptokinase allein nicht aktivierbar. Aktivierung findet erst in Gegenwart von Humanplasminogen statt, das offenbar den dem bovinen System fehlenden Proaktivator beisteuert. Man hat angenommen, daß dieser Proaktivator im humanen wie auch im bovinen System gleichermaßen wirkt und daß ein und dieselbe Substanz für diese Wirkung verantwortlich sei. KLINE und FISHMAN[52] haben 1961 anhand von Esterasemessungen und Hemmversuchen mit Sojabohnen-Trypsininhibitor gezeigt, daß Plasmin befähigt ist, mit Streptokinase Komplexe zu bilden. Sie nahmen deshalb an, daß der Proaktivator mit Plasmin identisch sei. Für das bovine System trifft das wirklich zu; bovines Plasminogen wird vom Komplex Humanplasmin-Streptokinase aktiviert, mit Plasmin in der Rolle des Proaktivators. 1964 demonstrierten dann WERKHEISER und MARKUS[53], daß im humanen System hingegen die Proaktivatorfunktion nicht von Plasmin übernommen werden könne, sondern daß eine andere Substanz dafür verantwortlich sei.

Um wieder auf das humane System überzugehen, so wirkt nun der aus Streptokinase und Proaktivator gebildete Aktivatorkomplex auf das Plasminogen ein und aktiviert es zu Plasmin. Im Zuge dieser Aktivierung treten verschiedene Aktivitäten auf; sie sind eine Funktion der Streptokinasekonzentration bzw. des Verhältnisses von Streptokinase zu Plasminogen.

Mit katalytischen Mengen Streptokinase tritt hohe Protease- und Esteraseaktivität auf, aber keine oder nur geringe Fähigkeit, bovines Plasminogen zu aktivieren. Nimmt die Streptokinasekonzentration weiter zu, so fällt die Proteaseaktivität linear mit der Streptokinasekonzentration auf ungefähr 25% der maximalen Aktivität ab. Die Esteraseaktivität nimmt nur noch langsam zu. Zudem hat man einen beträchtlichen, linearen Anstieg der Aktivatoraktivität, die, wie auch die Esteraseaktivität, schließlich ein Plateau erreicht. Es ist somit ersichtlich, daß hohe Streptokinasekonzentration hohe Aktivator- und Esteraseaktivität, aber nur geringe Proteaseaktivität bewirkt. Dagegen begünstigen kleine

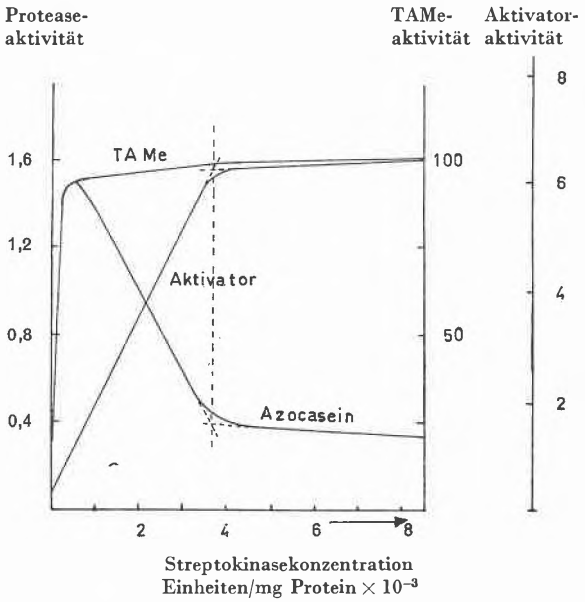


Abb. 2. Aktivierung von Plasminogen mit Streptokinase (nach G. MARKUS und W. C. WERKHEISER, *J. Biol. Chem. 239* [1964] 2637)

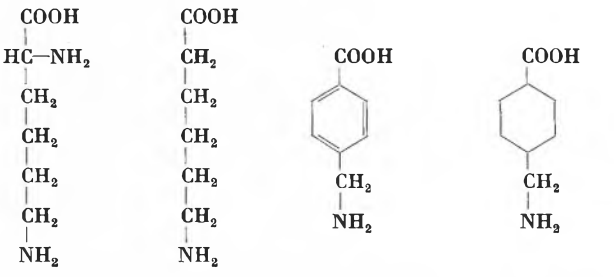
Mengen Streptokinase die Protease- und Esteraseaktivität.

Der Einfluß der Streptokinasekonzentration auf die Esterase- und Proteaseaktivität, insbesondere die Inhibitorwirkung auf die Protease, wird so gedeutet[54], daß erstens das Plasminogen mit Streptokinase einen Komplex bildet und daß dieser Komplex für den Aktivator ein wesentlich schlechteres Substrat darstellt als Plasminogen allein, und daß zweitens das gebildete Plasmin mit Streptokinase ebenfalls Komplexbildung eingeht. Dieser Komplex beeinflußt die Enzymaktivität auf der Basis von sterischer Behinderung. Diese sterische Hemmung ist für das kleine TAMe-Molekül gering, fällt aber bei hochmolekularen Substraten, wie Casein, wesentlich ins Gewicht. Die Ausbildung der Aktivatoraktivität ist schon schwieriger zu erklären. Die Tatsache, daß bloß der Komplex, nicht aber dessen einzelne Komponenten Aktivatoreigenschaft besitzt, bedingt eine Ergänzung oder eine Modifikation des Wirkungszentrums der einen Komponente durch den Komplexpartner. Es muß hier noch darauf hingewiesen werden, daß auf Grund einer Arbeit von GUTMAN und RIMON[55] sowohl Plasminogen wie auch Plasmin Proaktivatorpotential besitzen. Man muß sich deshalb fragen, ob es richtig ist, das Wirkungszentrum für Aktivatoraktivität auf dem Plasmin- bzw. Plasminogenmolekül anzunehmen. Im Lichte der obigen Feststellungen ist es mindestens ebenso berechtigt, dieses Wirkungszentrum auf dem Streoptokinasemolekül zu suchen.

Das Phänomen der Komplexbildung ließ sich vorerst nur anhand enzymatischer und kinetischer Messungen beweisen. Kürzlich gelang DE RENZOS Gruppe der Nachweis mittels Ultrazentrifugierung[48] und Elektrophorese[56]. Bei einem äquimolaren Verhältnis von Streptokinase zu Plasminogen beobachtet man in der Ultrazentrifuge eine einzige Komponente mit einem Sedimentationskoeffizienten von 5,2 *S* und einem Molekulargewicht von 130000, also ziemlich genau der Summe der beiden Partner. Ist einer der beiden Partner im Überschuß, so findet man im Sedimentationsdiagramm einen zusätzlichen Peak, der auf Grund seiner Sedimentationskonstante identisch ist mit dem überschüssigen Partner, also mit freiem Plasminogen oder freier Streptokinase. Ein ähnliches Bild ergab die Elektrophorese. Im Stärkegel wandert der 1 : 1-Komplex als eine einzige, einheitliche Komponente mit einer Wanderungsgeschwindigkeit, die zwischen derjenigen der freien, nichtkomplexierten Partner liegt. Überschuß des einen oder andern Partners bewirkt eine zusätzliche Bande, identisch mit dem nichtkomplexierten Partner. Dies sind klare Beweise, daß Komplexbildung stattfindet, und zwar auf einer 1 : 1-Basis. Hingegen war es noch nicht möglich, die Natur und Zusammensetzung dieses Komplexes zu identifizieren. Die angewendeten Methoden gestatten nämlich nicht zu differenzieren, ob der Partner der Streptokinase nun Plasminogen oder Plasmin oder sogar ein Gemisch der beiden darstellt.

Das Problem der Aktivierung von Plasminogen durch Streptokinase ist somit bei weitem noch nicht gelöst. Man neigt heute in weiten Kreisen zur Ansicht, daß es sich um ein Einkomponentensystem handelt. Danach würde Plasminogen einen Molekülbezirk aufweisen, der die Bindung mit der Streptokinase bewerkstelligt unter Aktivierung zu Plasmin. Daß bovines Plasminogen durch Streptokinase nicht aktiviert wird, ließe sich damit erklären, daß sich das Rinderplasminogen strukturell von Humanplasminogen unterscheidet. Physikalisch-chemische Untersuchungen haben jedenfalls ergeben, daß Unterschiede bestehen.

Die Aktivierung von Plasminogen durch Streptokinase wird bereits durch geringe Mengen ε-Aminocapronsäure gehemmt. Ebenfalls Lysin hat Inhibitorwirkung. Neuerdings hat man weitere Hemmstoffe gefunden, wie *p*-Aminomethylbenzoesäure[57] und 4-Aminomethylcyclohexancarbonsäure[58].



Lysin — ε-Aminocapronsäure — *p*-Aminomethylbenzoesäure — 4-Aminomethylcyclohexancarbonsäure

Abb. 3

Die Bedingung für Inhibitorwirkung ist das Vorhandensein von Amino- und Carboxylgruppen, die offenbar in einem ganz bestimmten Abstand zueinander stehen müssen. Der Wirkungsmechanismus der Hemmung beruht auf der großen Affinität des Plasminogens für ε-Aminocapronsäure, was zu einer Verdrängung der Streptokinase aus dem Aktivatorkomplex führt. Man hat dies sehr schön immunoelektrophoretisch nachgewiesen[59].

Als Abschluß zu den Ausführungen über Aktivierung sei der Vollständigkeit halber erwähnt, daß es noch eine ansehnliche Zahl von Substanzen gibt, die fibrinolytische Aktivität hervorrufen. So z. B. Chloroform[60], dessen aktivierende Wirkung auf Plasminogen schon längere Zeit bekannt ist. Seine Wirkungsweise wird mit der Denaturierung eines Inhibitors des Aktivierungsprozesses in Zusammenhang gebracht. Dann hat VON KAULLA[61] einige organische Substanzen, mehrheitlich aromatischen Charakters, gefunden, die *in vitro* aktivierend wirken. Hier nimmt man ebenfalls Eliminierung eines Inhibitors der Aktivierung an. Auch Pepton und saure Polysaccharide wirken aktivierend[62].

Daneben kennt man eine Reihe von Komponenten, die *in vivo* die fibrinolytische Aktivität erhöhen, wie z. B. das schon erwähnte Adrenalin[63], dann Nicotinsäure[64, 65],

Pyrogene[66], Adrenocorticotropin[67], Sulfanylharnstoff[68] u.a.m. Diese Substanzen sind wohl nicht Aktivatoren im Sinne der Urokinase oder der Streptokinase. Ihre Wirkungsweise ist zum Teil wahrscheinlich so zu verstehen, daß sie auf dem Umweg über andere Enzymsysteme die Ausschüttung von Aktivator bewirken.

Neben der Streptokinase gibt es noch andere Aktivatoren oder fibrinolytisch aktive Substanzen bakteriellen Ursprungs. *Bacillus subtilis*[69] enthält z.B. einen Plasminogenaktivator. Hingegen besitzt das Aspergillin, ein Stoffwechselprodukt von *Aspergillus*, eine andere Wirkungsweise[70, 71]. Es ist befähigt, Fibrin, wie die Enzyme Plasmin und Trypsin, direkt abzubauen.

Abbau des Fibrins durch Plasmin

Nach der Datstellung von SHERRY[72] wird bei der Bildung eines Gerinnsels oder Thrombus eine beträchtliche Menge Plasminogen am Fibrin adsorbiert. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß Plasminogen und auch Plasmin von Fibrin und Fibrinogenniederschlägen außerordentlich stark adsorbiert werden, eine Tatsache, die es sehr erschwert, präparativ plasminogenfreies Fibrinogen herzustellen. Das im Thrombus eingeschlossene oder adsorbierte Plasminogen wird intrinsisches Plasminogen genannt. Im weiteren hat man sich nun vorzustellen, daß Aktivator, der in der Zirkulation vorhanden ist, ebenfalls am Thrombus adsorbiert wird, hineindiffundiert und das Plasminogen aktiviert. Diese Aktivierung wird als heterogene Reaktion angenommen[73]. Sie wird beschleunigt durch die Adsorption beider Reaktionspartner an ein Trägermaterial, in diesem Fall an das Fibrin. Da sich auf diese Weise das entstehende Plasmin bereits in engstem Kontakt mit dem Fibrinsubstrat befindet, tritt keine Hemmung durch Antiplasmin ein. Im Zusammenhang mit dieser Annahme wurde von anderer Seite darauf verwiesen, daß die Menge an intrinsischem Plasminogen eher gering sei und man deshalb das Potential von extrinsischem Plasminogen in der Zirkulation nicht außer acht lassen dürfe[73]. Man wird deshalb annehmen, daß die Lyse eines Thrombus nicht bloß auf einer Front geführt wird, sondern daß der Angriff sowohl aus dem Innern wie auch von der Oberfläche her erfolgt.

Diesem Konzept steht eine andere Hypothese gegenüber, nämlich die von AMBRUS und MARKUS[74], welche besagt, daß Fibrin die Fähigkeit besitze, in der Zirkulation vorhandenen Plasmin-Antiplasmin-Komplex zum Dissoziieren zu bringen und auf diese Weise Plasmin freizusetzen. Diese Annahme hat aber nur wenige Anhänger gefunden, und heute gibt man allgemein dem Vorschlag von SHERRY den Vorzug.

Sobald freies Plasmin auftritt, erfolgt der Angriff auf das Fibrin. Vorerst glaubte man, daß sich die Lyse auf das Aufbrechen einiger weniger, spezifischer Bindungen beschränke[75] und sich der Abbau nach der Art einer Depolymerisation unter Bildung von Fibrin Monomeren vollziehe. Es zeigte sich aber dann, daß der Abbau zu wesentlich kleineren Bruchstücken fortschreitet. NIEWIAROWSKI und Mitarbeiter[76] haben gefunden, daß bei der Proteolyse von Fibrin und Fibrinogen Polypeptide auftreten, die biologische Aktivität besitzen, welche weder in Fibrin noch in Fibrinogen nachweisbar ist. Sie hemmen die Reaktion zwischen Thrombin und Fibrinogen (Schutz vor Rethrombosierung?) und sind unter dem Namen Antithrombin IV bekannt. Die biologische Aktivität beschränkt sich auf bestimmte, hochmolekulare Polypeptide, während die niedermolekularen Abbauprodukte inaktiv sind. In einem 7stündigen Abbauversuch an Fibrinogen mit Plasmin wurden Bruchstücke von 13400 bis 83000 Molekulargewicht erhalten, wobei die schwerste Komponente mengenmäßig stark überwog[77].

Die Aufgabe, oder vielleicht besser gesagt die primäre Aufgabe des fibrinolytischen Systems, ist die Beseitigung von Fibrinablagerungen und somit die Erhaltung der Funktionstüchtigkeit des Gefäßsystems. Aus Sicherheitsgründen existiert die Komponente, die Fibrin abzubauen imstande ist, im Blut nicht in der enzymatisch aktiven Form, sondern wird erst an Ort und Stelle aus dem inaktiven Vorläufer gebildet. Für diesen Vorgang zeichnen die Aktivatoren verantwortlich, die im Organismus weit verbreitet sind. Bei massiven Gewebe- oder Organschädigungen wird Aktivator aus den zerstörten Zellen freigesetzt. Neben diesem Extremfall wird ständig eine gewisse Menge Aktivator benötigt, um den Gleichgewichtszustand zwischen Gerinnung und Fibrinolyse aufrechtzuerhalten. Gerinnung und Fibrinolyse sind Vorgänge, die beide in einer Sequenz von enzymatischen Prozessen erfolgen. Die Erhaltung des Gleichgewichtes besteht kaum in einem Entgegenwirken beider Vorgänge aus zwei verschiedenen Richtungen, sondern muß eher in einem parallelen Einhergehen gesehen werden, wobei auf verschiedenen Stufen die Möglichkeit der Absicherung oder der Beeinflussung des andern Systems eingebaut ist. α_2-Antiplasmin wurde als eine Schlüssel- oder Schaltstelle erwähnt, die wohl ein Regulieren der beiden Vorgänge erlaubt. Es gibt noch weitere Faktoren, die beide Systeme zu beeinflussen vermögen. So weiß man, daß von Ca^{++} eine Hemmwirkung auf die Fibrinolyse ausgeübt wird, indem es wahrscheinlich bei der Bildung eines fibrinolytischen Antiaktivators mitbeteiligt ist[42]. Was die Thrombozyten anbelangt, so ist ihre Rolle aus der fibrinolytischen Perspektive gesehen noch nicht geklärt, doch darf man wohl auch für sie in diesem Schema einen Platz reservieren. Andere Gerinnungsfaktoren sind ebenfalls nicht zu vergessen. In letzter Zeit erhielt man vermehrt Hinweise, daß auch dem Hagemann-Faktor in der Fibrinolyse eine Rolle zukommen könnte[78, 79]. Der Faktor XII ist eine Protease, deren Wirkungsspezifität der des Trypsins ähnlich ist, und es wäre durchaus denkbar, daß er auf Grund dieser Eigenschaft die Funktion eines fibrinolytischen Aktivators übernehmen könnte. Damit wäre zwischen Ge-

rinnung und Fibrinolyse die direkte Verbindung hergestellt. Das fibrinolytische System scheint darüber hinaus von noch weiter tragender Bedeutung zu sein. Plasmin ist beispielsweise befähigt, Komplement zu inaktivieren; dann bestehen Hinweise auf die Teilnahme des fibrinolytischen Systems in Anaphylaxe und Allergie. Ferner werden biologisch aktive Polypeptide, Plasmakinine aus α_2-Globulin unter dem lytischen Einfluß trypsinähnlicher Enzyme, zu denen auch Plasmin gehört, gebildet[80]. Diese Beispiele mögen die Wichtigkeit des fibrinolytischen Systems im Organismus darlegen und einmal mehr das ausgewogene Zusammenspiel und Ineinandergreifen physiologischer Vorgänge vor Augen führen. Mit der fortschreitenden Erforschung der Fibrinolyse ist anzunehmen, daß noch manche wichtigen Erkenntnisse und Zusammenhänge aufgedeckt werden können.

Literatur

Das Literaturverzeichnis wurde nachträglich verfaßt und erhebt nicht den Anspruch auf Vollständigkeit. Es soll einzig das Auffinden der wichtigsten Originalarbeiten erleichtern.

1. J.B. Morgagni, *The Seats and Causes of Diseases*, Vol. 3, Buch 4, S. 185, London 1769.
2. J. Hunter, *A Treatise on Blood, Inflammation and Gunshot Wounds*, S. 26, London 1794.
3. A. Dastre, *Arch. Physiol. Norm. Path. 5* (1893) 661.
4. P. Morawitz, *Beitr. chem. Physiol. Path. 8* (1906) 1.
5. W.S. Tillett und R.L. Garner, *J. Exper. Med. 58* (1933) 485.
6. K.N. von Kaulla, *Chemistry of Thrombolysis; Human Fibrinolytic Enzymes*, Charles C. Thomas, Springfield (Ill.) 1963.
7. K.C. Robbins, L. Summaria, D. Elwyn und G.H. Barlow, *J. Biol. Chem. 240* (1965) 541.
8. S. Shulman, N. Alkjaersig und S. Sherry, *J. Biol. Chem. 233* (1958) 91.
9. M.C. Davies und M.E. Englert, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 1011.
10. D. Kline, *J. Biol. Chem. 204* (1953) 949.
11. K.H. Slotta und J.D. Gonzales, *Biochemistry 4* (1964) 285.
12. M. Rybak und M. Petakova, *Clin. Chim. Acta 8* (1963) 133.
13. K. Bergström, *Ark. Kemi 21* (1964) 547.
14. G. Markus und C.M. Ambrus, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 1673.
15. E. Ronwin, *Biochim. Biophys. Acta 38* (1960) 258.
16. L.A. Mounter und B.A. Shipley, *J. Biol. Chem. 231* (1958) 855.
17. N. Alkjaersig, A.P. Fletcher und S. Sherry, *Thromb. Diath. Haemorrhag. 3* (1959) 360.
18. F.B. Ablondi, J.J. Hagan, M. Philips und E.C. de Renzo, *Arch. Biochem. Biophys. 82* (1959) 153.
19. P.S. Norman und B.M. Hill, *J. Exper. Med. 108* (1958) 639.
20. K. Störiko und G. Schwick, XI. Colloquium «Protides of the Biology of Fluids», Brügge 1963, Elsevier, Amsterdam 1964, S. 411.
21. Y. Shamash und A. Rimon, *Vox Sanguinis 10* (1965) 599.
22. H. E. Schultze, N. Heimburger, K. Heide, H. Haupt, K. Störiko und H.G. Schwick, IX. Kongreß der Europäischen Gesellschaft für Hämatologie, Lissabon 1963, Karger, Basel 1964, S. 1315.
23. S.A. Johnson und C.L. Schneider, *Science 117* (1953) 229.
24. M. Stefanini und I.S. Murphy, *J. Clin. Invest. 35* (1956) 355.
25. M.-J. Larrieu, *Nouv. Rev. Franç. Hémat. 5* (1965) 261.
26. H.B.W. Greig und I.A. Runde, *Lancet 2* (1957) 461.
27. I.M. Riding und D. Ellis, *J. Atherosclerosis Res. 4* (1964) 189.
28. H. Bayerle und K. Kammenhuber, *Blut 4* (1958) 78.
29. R.G. Macfarlane und J. Pilling, *Nature 159* (1947) 779.
30. A. Lesuk, L. Terminiello und J.H. Traver, *Science 147* (1965) 880.
31. J. Ploug und N.O. Kjeldgaard, *Biochim. Biophys. Acta 24* (1957) 278.
32. J.T. Sgouris, R.W. Storey, K.B. McCall und H.D. Anderson, *Vox Sanguinis 7* (1962) 739.
33. J. Ploug und N.O. Kjeldgaard, *Biochim. Biophys. Acta. 24* (1957) 283.
34. N. Alkjaersig, A.P. Fletcher und S. Sherry, *J. Biol. Chem. 233* (1958) 86.
35. N. Alkjaersig, A.P. Fletcher und S. Sherry, *J. Biol. Chem. 234* (1959) 832.
36. R.H. Painter, *Anticoagulants and Fibrinolysins*, Lea & Febiger, Philadelphia 1961, S. 351.
37. T. Astrup und P.M. Permin, *Nature 159* (1947) 681.
38. H.J. Tagnon und G.E. Palade, *J. Clin. Invest. 29* (1950) 317.
39. F. Bachmann, A.P. Fletcher, N. Alkjaersig und S. Sherry, *Biochemistry 3* (1964) 1578.
40. D.C. McCall und D.L. Kline, *Thromb. Diath. Haemorrhag. 14* (1965) 116.
41. G.R. Fearnley, R. Revill und J.M. Tweed, *Clin. Sci. 11* (1952) 309.
42. G.R. Fearnley und J.M. Tweed, *Clin. Sci. 12* (1953) 81.
43. P.T. Flute, *Proceedings of the 7th Congress of the European Society of Haematology, London 1959*, part II, S. 894 (1960).
44. R.L. Clarke, A. Orlandi und E.E. Cliffton, *Angiology 11* (1960) 367.
45. J.R. Tighe und H.T. Swan, *Clin. Sci. 25* (1963) 219.
46. A. Kappert, *Experimentelle und klinische Untersuchungen über arterielle Thrombogenese und Fibrinolyse*, Schwabe, Basel/Stuttgart 1962.
47. A.S. Todd, *Brit. Med. Bull. 20* (1964) 210.
48. M.C. Davies, M.E. Englert und E.C. de Renzo, *J. Biol. Chem. 239* (1964) 2651.
49. H. Milstone, *J. Immunol. 42* (1941) 109.
50. L.R. Christensen und C.M. MacLeod, *J. Gen. Physiol. 28* (1945) 559.
51. S. Mullertz und M. Lassen, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med. 82* (1953) 264.
52. D.L. Kline und J.B. Fishman, *J. Biol. Chem. 236* (1961) 2807.
53. W.C. Werkheiser und G. Markus, *J. Biol. Chem. 239* (1964) 2644.
54. G. Markus und W.C. Werkheiser, *J. Biol. Chem. 239* (1964) 2637.
55. M. Gutman und A. Rimon, *Canad. J. Biochem. 42* (1964) 1339.
56. W.F. Barg, E. Boggiano und E.C. de Renzo, *J. Biol. Chem. 240* (1965) 2944.
57. K. Lohmann, F. Markwardt und H. Landmann, *Thromb. Diath. Haemorrhag. 10* (1964) 424.
58. S. Okamoto und U. Okamoto, *Keio J. Med. 11* (1962) 105.
59. G. Schwick, *Behringwerk Mitt. 44* (1964) 103.
60. W. Baumgarten, R. Cole, M.N. Richard und F.B. Smith, *Science 125* (1957) 604.
61. K.N. von Kaulla, *Thromb. Diath. Haemorrhag. 7* (1962) 404.
62. S. Olesen, *Scand. J. Clin. Lab. Invest. 13* (1961) 410.
63. R. Biggs, R.G. Macfarlane und J. Pilling, *Lancet* I (1947) 402.
64. P. Meneghini und F. Piccinini, *Arch. Maragliano Pat. Clin. Med. 14* (1958) 69.
65. M. Weiner, W. Redisch und M.J. Steele, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med. 98* (1958) 755.
66. P. Meneghini, *Arch. Maragliano Pat. Clin. Med. 4* (1949) 771.
67. R. Chakrabarti, G.R. Fearnley und E.D. Hocking, *Brit. Med. J.* 1 (1964) 534.
68. G.R. Fearnley, R. Chakrabarti und C.T. Vincent, *Lancet 2* (1960) 622.
69. I.R. Shimi und M.W. Kelada, *Arch. Mikrobiol. 50* (1965) 326.
70. M. Karaca, M. Stefanini und R. Mele, *J. Lab. Clin. Med. 59* (1962) 799.
71. H.M. Marin, M. Stefanini, F. Soardi und L. Miller, *J. Lab. Clin. Med. 58* (1961) 47.
72. S. Sherry, A.P. Fletcher und N. Alkjaersig, *J. Clin. Invest. 38* (1959) 1086.
73. C.D. de Wit, *Vox Sanguinis 7* (1962) 526.
74. C.M. Ambrus und G. Markus, *Amer. J. Physiol. 199* (1960) 491.
75. N.K. Sarkar, *Nature 185* (1960) 624.
76. S. Niewiarowski, Z. Latallo und J. Stachurska, *Rev. Hemat. 13* (1958) 320.
77. V. Nussenzweig, M. Seligmann, J. Pelmont und P. Grabar, *Ann. Inst. Pasteur 100* (1961) 377.
78. J.P. Soulier und O. Prou-Wartelle, *Rev. Franç. Etud. Clin. Biol. 4* (1959) 932.
79. S.G. Iatridis und J.H. Ferguson, *Thromb. Diath. Haemorrhag. 6* (1961) 411.
80. V. Eisen, *Brit. Med. Bull. 20* (1964) 205.

Differential-Thermoanalyse und Zustandsdiagramm*

Von A. Gäumann

Institut für Technische Physik an der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Summary

The paper contains a description of a special measuring head for precise differential-thermoanalytical measurements (DTA) of liquid/solid state phase transitions. The interpretation of the position and the shape of the peaks as well as the area enclosed is generally discussed and their use in the construction of *T/C*-diagrams is given. The binary phase diagram of SbJ_3/HgJ_2 over the whole concentration range is cited as an example based on DTA-measurements exclusively.

Zusammenfassung

Es wird ein besonderer Meßkopf für differential-thermoanalytische Präzisionsmessungen (DTA) von Flüssig/kristallin-Phasenübergängen beschrieben. Die Interpretation der Kurvenlage, der Kurvenform und der Ausschlagsflächen wird allgemein besprochen und ihre Auswertung bei der Aufnahme von *T/C*-Diagrammen durch DTA angegeben. Als Beispiel ist das nur aus DTA-Messungen konstruierte binäre Zustandsdiagramm SbJ_3/HgJ_2 über den gesamten Konzentrationsbereich beschrieben.

Einleitung

Bei der Differential-Thermoanalyse (DTA) wird an Stelle der normalen Abkühl- bzw. Aufheizkurve einer Substanz oder einer Substanzmischung nur die Temperaturdifferenz zwischen dieser Probe und einer identisch, synchron zu ihr aufgeheizten Bezugssubstanz gemessen. Während bei üblichen Temperaturkurven jeder wärmeverbrauchende oder -liefernde Vorgang zu einer Neigungsänderung führt, tritt bei der DTA ein zackenförmiger Ausschlag auf. Die Ausschlagseite zeigt dabei an, ob ein exothermer oder endothermer Vorgang stattfindet, die Fläche unter dem Ausschlag ist u. a. proportional der umgesetzten Wärmemenge, und die Lage des Ausschlages zur Temperaturachse ermöglicht eine sehr genaue Bestimmung der Reaktionstemperatur.

Seit etwa vierzig Jahren hat sich die DTA zur Bestimmung von Feststoffumwandlungen in der Tonerdeindustrie, der Zementindustrie und der keramischen Industrie, sowohl zur Beurteilung der Ausgangsstoffe, wie auch bei Untersuchungen von Brennvorgängen, bewährt[1]. Es handelt sich dabei vorwiegend um Vergleichsmessungen gegen einen bekannten Standard; auf sehr genaue Temperaturbestimmung oder gar auf eine Berechnung der Wärmetönung kann daher verzichtet werden[2,3]. Dies ermöglicht Aufheizgeschwindigkeiten von 10 bis 50 °C/min und den Einsatz sehr kleiner Mengen. Neuer sind differential-thermoanalytische Untersuchungen an Kunststoffen (Polymerisationsvorgänge, Erweichungsgebiete usw.)[4]. Auch hier scheinen derartige Messungen zu interessanten Ergebnissen zu führen. Verhältnismäßig spärlich dagegen ist bisher der Einsatz der DTA für Präzisionstemperaturmessungen bei Fest/flüssig-Übergängen (Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt) oder zur Aufnahme von Zustandsdiagrammen mehrkomponentiger Systeme[5,6,7,8]. *T/C*-Diagramme bilden jedoch die Basis unserer Arbeiten über gerichtete Erstarrung und Zonenreinigung nichtmetallischer Leiter[9]. Neben der Reinstpräparation der Ausgangssubstanzen bereiten bei thermoanalytischen Messungen die Reaktionsfähigkeit der Komponenten, ihre oft ungenügende thermische Beständigkeit und ihre schlechte Wärmeleitung Schwierigkeiten. Bei der Aufnahme von Zustandsdiagrammen solcher Systeme müssen daher die beiden folgenden Fragen besonders berücksichtigt werden:

1. Geeignete apparative Gestaltung (Meßkopf, Meßstelle, Heizgeschwindigkeit, Mengen).
2. Auswertung der *DT*-Kurven (Kurvenform, Temperaturbestimmung).

1. Meßanlage, Meßtechnik

Unsern Angaben entsprechend wurde die Standardanlage «Netzsch»[10] in drei Punkten abgeändert.

a) Meßkopf

Fest/flüssig-Phasenübergänge verlangen geschlossene Meßgefäße. Um zudem Probeherstellung und Messung räumlich und zeitlich beliebig trennen zu können, um jede Reaktion der Substanzen mit der Atmosphäre zu vermeiden und um ohne jeden Verlust einzelne Messungen beliebig wiederholen zu können, wurden die Proben in zugeschmolzenen Glas- oder Quarzampullen eingebracht. Dies verunmöglicht, entgegen der üblichen Anordnung, eine Temperaturmessung im Probemittelpunkt. Als Meßstelle und gleichzeitig als Ampullenhalterung dient eine dünne, genau dem Ampullendurchmesser angepaßte Aluminiumhülse. Sie sitzt direkt auf der Thermoelementmeßstelle. Es wird also die Temperatur der Ampullenoberfläche gemessen. Die Meßempfindlichkeit hängt bei dieser Anordnung von der spezifischen Wärme, der Masse der Hülse, der Probemenge und der Heizgeschwindigkeit ab (Tabelle 1).

* Eingegangen am 19. Januar 1966.

1 W. J. Smothers, *Differential Thermal Analysis*, Chemical Publications Co. Inc., New York 1958.
2 R. Mackenzie, *The Differential Thermal Investigation of Clays*.
3 Jonassen, *Technique of Inorganic Chemistry*, Vol. 1 (1963).
4 Symposium *Thermal Analysis of High Polymers*, Interscience Publishers, J. Wiley, 1964.
5 W. Köster und P. Esslinger, Z. Metallkde. *56* (1965) 695, 735.
6 D. H. Wood, *J. Less Com. Met. 9* (1965) 321.
7 T. B. Rhinehammer, *Trans. AIME 230* (1964) 1193.
8 A. C. Glatz, *J. El. Chem. Soc. 112* (1965) 1205.
9 A. Gäumann, *Chimia 18* (1964) 300.
10 Netzsch, Gerätebau GmbH, Selb (Bayern).

Tabelle 1. Einfluß der Heizgeschwindigkeit, des Hülsengewichts und der Einwaage auf die Größe des DTA-Ausschlages

Nr.	Hülsengewicht	Einwaage	Heizgeschwindigkeit	DTA-Fläche	
	mg	mg	°C/min	mm²	mm²/mg Einwaage
1	1573	244,0	1	527,5	2,16
2	1573	244,0	2,5	537,0	2,20
3	1573	499,2	1	990,0	1,98
4	1573	499,2	2,5	1021,0	2,05
5	518	244,0	1	611	2,50
5	518	244,0	2,5	644	2,80
7	518	499,2	1	1355,0	2,71
8	518	499,2	2,5	1425,0	2,85

Bemerkungen zu Tabelle 1:

Probesubstanz: SbJ_3, Smp: 170,0°C, Schmelzwärme 11 kcal/Mol
Bezugssubstanz: CdJ_2, 500 mg
Hülsen: Aluminium, Wandstärke 0,15 mm, Höhe 50 mm bzw. 30 mm
Ampullen: Pyrex, Durchmesser außen 6,00 mm, Höhe 50 mm
Probe- und Bezugssubstanz unter Stickstoff eingeschmolzen
Eindeutig führt die leichtere Hülse bei allen Versuchsbedingungen zu größeren *DT*-Flächen. Größere Einwaage (Proportionalität der *DT*-Fläche zur Schmelzwärme/Mol) und höhere Heizgeschwindigkeit führen zu größeren *DT*-Ausschlägen. Die Quotienten Fläche/Einwaage zeigen bei derselben Hülse wenig Unterschied.

b) Temperaturmessung

Das üblicherweise bei DTA-Meßköpfen eingebaute dritte Thermoelement zur Aufnahme der Probe- oder Bezugstemperatur wurde weggelassen. Die beiden Meßthermoelemente ermöglichen durch automatische Umschaltung laufend die Registrierung der Probetemperatur (T_P), der Temperatur der Bezugssubstanz (T_B) und der Temperaturdifferenz zwischen diesen (DT). DT wird dabei 100fach verstärkt. Diese Schaltung vermeidet die unnötige Wärmeableitung durch ein drittes Thermoelement[11]; die Heizfeldhomogenität um die beiden Meßampullen wird laufend kontrolliert (Deckung der beiden T-Kurven), und neben der DT-Kurve wird auch die übliche Heiz- bzw. Abkühlkurve der Probe und der Bezugssubstanz festgehalten. Abb. 1 zeigt den von uns entwickelten Meßkopf und die erwähnte Thermoelementschaltung.

c) Temperaturprogramm

Die dritte Spezialausführung der Anlage betrifft das automatische Heiz- und Abkühlprogramm. Neben den üblichen Möglichkeiten: auf–konstant, auf–ab, ab–konstant, wurde ein beliebig repetierbares Programm auf–ab–auf ... zwischen zwei wählbaren Grenztemperaturen eingebaut. Jede Messung kann somit automatisch mehrmals wiederholt werden (Nachtbetrieb bei kleinen Heizgeschwindigkeiten), was zur Beurteilung der Streuungen bei Präzisionsmessungen wichtig scheint. Für alle Programme sind geregelte Heiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeiten zwischen 0,25 °C und 50 °C/min einstellbar (bei Temperaturen unter etwa 150 °C verhindert allerdings die Ofenträgheit Abkühlgeschwindigkeiten über 1 °C/min).

d) Bezugssubstanzen

Meist werden Bezugssubstanzen gewählt, die im untersuchten Temperaturgebiet keinerlei Phasenveränderung durchlaufen und möglichst ähnliche thermische Eigenschaften wie die Probe aufweisen (inerte Bezugssubstanzen). Bei Präzisionsmessungen werden dagegen Bezugssubstanzen mit genau definierten Phasenübergängen im Meßgebiet eingesetzt (Eichsubstanzen). Für jeden Zyklus wird dadurch eine spezifische Temperatureichung mitgemessen. Als Eichsubstanzen dienen des scharfen Ausschlages wegen meist Metalle oder spezifische Legierungen (Eutektlegierungen).

[11] L.-S. Boersma, *J. Amer. Ceramic. Soc. 38* (1955).

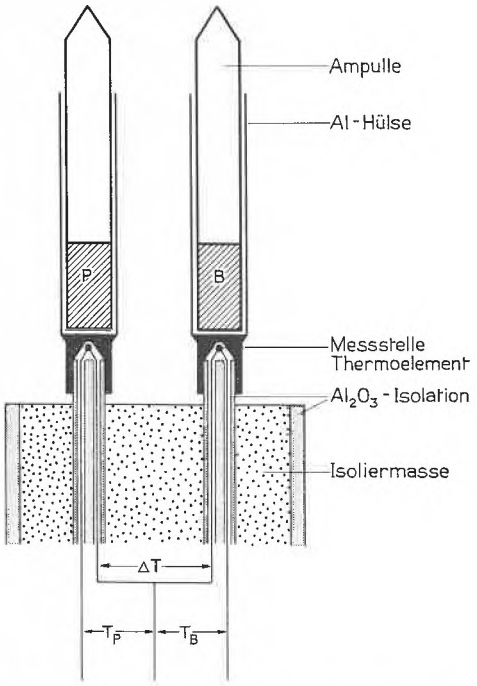


Abb. 1. DTA-Meßkopf für Flüssig/fest-Phasenübergänge

e) Allgemeine technische Daten

Ampullengröße: Durchmesser außen: 5,95 bis 6,00 mm
Höhe 4 bis 6 cm (zugeschmolzen)
Trägerhülsen: Material: Aluminium
Innenbohrung 6,0 mm
Gewicht 50 mm, Hülse: 1573 mg
30 mm, Hülse: 518 mg
Die Hülsenpaare sind genau austariert.
Thermoelement: Chromel/Alumel
Schreiber: T-Messung 5 mV
DT-Messung 50 μV
Vorschub 60, 120, 240 mm/h
Meßpunktfolge: $DT/T_P/DT/T_B/DT/T_0$
(T_0 entspricht der jeweiligen Randmarke pro T-Intervall von 120 °C)
Probemenge: Eichsubstanzen 200 mg, 500 mg
Mischungen, Proben 500 mg, 1000 mg
Füllhöhe in Ampulle (geschmolzen 5 bis 10 mm)

2. Auswertung der *DT*-Kurven

Wie die normalen Heiz- (Abkühlkurven) liefert auch die DT-Kurve zwei Aussagen zu ihrer Auswertung:

$$(DT = T_B - T_P)$$

1. Die Kombination des DT-Ausschlages mit der Temperaturkurve (Zeit/DT-Diagramm) ergibt diejenige Temperatur, bei der ein mit Wärmetönung verbundener Vorgang stattfindet (Schmelzpunkt, Zersetzungstemperatur usw.).

2. Die Kurvenform des *DT*-Ausschlages im Zeit/*DT*-Diagramm liefert Aussagen über den Zeitintervall (Temperaturintervall), währenddem sich der Vorgang abspielt, und gibt damit Auskunft über die entsprechenden Phasenverhältnisse, über Reaktionskinetik usw. – Bei der Aufnahme von Zustandsdiagrammen führt nur die widerspruchslose Kombination beider Aussagen zu einer korrekten Lösung. Ein einwandfreier, geradliniger Verlauf der $DT = 0$-Linie ist dabei für jede quantitative Auswertung Voraussetzung[12].
3. Eine zusätzliche Auswertmöglichkeit der DTA-Kurven ergibt sich aus der Proportionalität zwischen Menge und *DT*-Fläche. Das Fehlen einer einwandfreien, allgemeinen mathematischen Lösung der *DT*-Kurve läßt allerdings die quantitative Aussage derartiger Messungen (Schmelzwärme, Umwandlungswärme usw.) recht unsicher erscheinen. Als relative Vergleichsgrößen dagegen eignen sich die *DT*-Flächen zur genaueren Bestimmung spezifischer Phasenzusammensetzungen (Eutekt, Verbindungsbildung u. ä.).

a) Scharfe, definierte Temperaturpunkte

Der DTA-Ausschlag erscheint als scharfe Zacke. Hohe Heizgeschwindigkeit und relativ kleine Einwaagen ergeben die schärfsten Ausschläge. Bei Präzisionsmessungen kann jedoch des langsamen Temperaturvorschubes wegen nicht die Ausschlagsspitzentemperatur (wie bei den technischen Vergleichsmessungen) bestimmt werden, sondern es muß die korrekte Extrapolation der Anstiegsflanke auf die $DT = 0$-Linie ausgewertet werden. Am eindeutigsten zeigt dies der Vergleich der normalen Heizkurve mit einer entsprechenden DTA-Kurve (Abb. 2). Diese Auswertungsart wird im folgenden als Anfangsauswertung bezeichnet; die so bestimmte Temperatur entspricht dem Beginn eines mit Wärmetönung ablaufenden Vorganges.

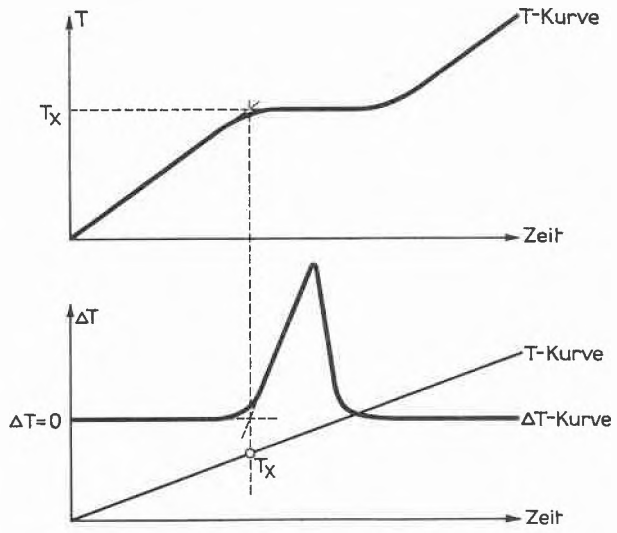


Abb. 2. Temperatur und *DT*-Kurve

[12] *Aminco Laboratories News*, Juli 1965.

b) Temperaturintervalle

Das Gebiet zwischen Solidus und Liquiduskurven in mehrkomponentigen Systemen oder Erweichungsgebiete u. ä. verlangen neben der Anfangsauswertung auch die Bestimmung des Reaktionsendes (Endauswertung). Die *DT*-Ausschläge zeitlich langsam ablaufender Phasenübergänge sind meist flach mit rundlicher, breiter Kuppe.

Bei Zustandsdiagrammen läßt sich aus dem Hebelgesetz ableiten, daß im Gebiet zwischen Solidus und Liquiduskurve (Schmelzintervall) um so weniger der noch festen Phase pro Zeiteinheit erschmolzen wird, je steiler die Liquiduslinie eine Isotherme schneidet. Dies bedingt, daß die *DT*-Kurve im Schmelzintervall im allgemeinen eine stetig stärker steigende, konkave Form aufweist und daß die Messung in Nähe des Eutekts relativ unempfindlich wird. Die schematische *DT*-Auswertung für ein Intervallgebiet zeigt Abb. 3.

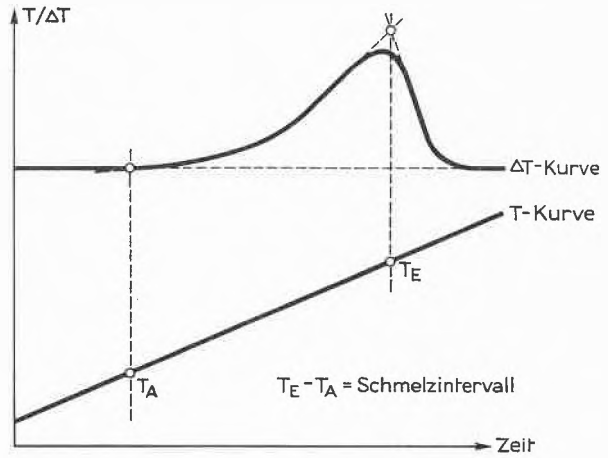


Abb. 3

c) Zustandsdiagramm, Grundtypen

In Zustandsdiagrammen treten im Prinzip drei Grundtypen von DTA-Kurven auf (Modifikationsänderungen, Verbindungsbildung, Reaktionen der Komponenten usw. können noch weitere Varianten bedingen). Der starken Unterkühlungserscheinungen wegen können quantitativ meist nur Heizkurven ausgewertet werden. Qualitativ dagegen erscheinen bei der unterkühlten Erstarrung oft noch Ausschläge (Liquidus/Schmelzintervall), wo die Empfindlichkeit der Heizkurve nicht mehr genügt.

Die drei Grundtypen von DTA-Kurven und ihre Lage im *T*/*C*-Diagramm zeigt Abb. 4.

(A) Schnitt *A* durch den eutektischen Punkt ergibt eine DTA-Kurve, wie sie auch bei Reinstoffen auftritt. Die Kurve weist einen scharfen Ausschlag auf, dessen Temperaturlage sich aus der Anfangsauswertung ergibt.

(B) Schnitt *B* weist zwei Phasenübergänge auf: Eutekt/Intervall und Liquidus. Bei der Eutekttemperatur tritt ein scharfer Ausschlag auf (Anfangsauswer-

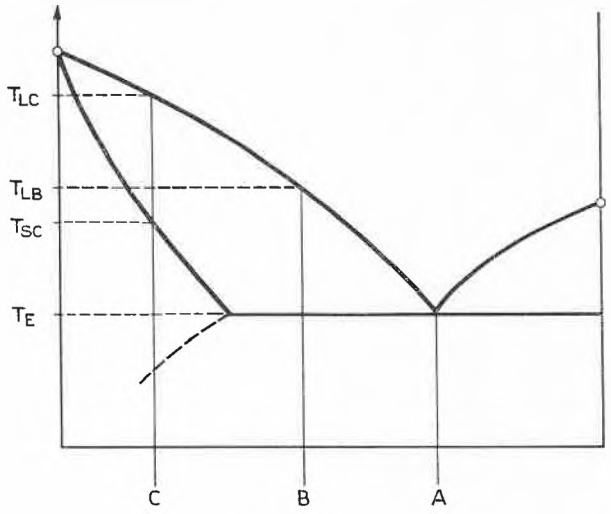


Abb. 4a

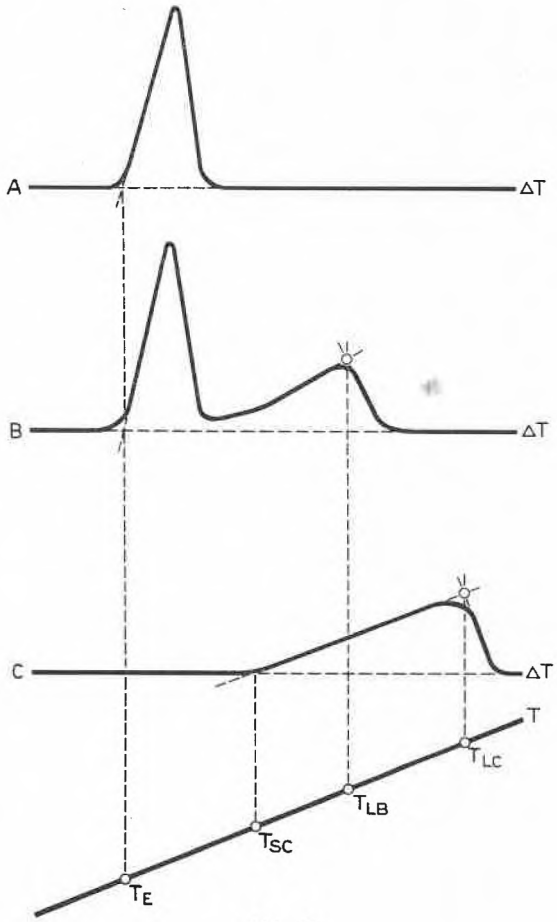


Abb. 4b

tung). Nach diesem Zacken steigt die *DT*-Linie leicht konkav bis zur Erreichung der Liquidustemperatur an und fällt dann schnell zu $DT = 0$ zurück. Die Endauswertung dieses Ausschlages ergibt die Liquidustemperatur.

(C) Schnitt *C* durchläuft wie (B) zwei Phasenübergänge: Solidus und Liquidus. Der scharfe Ausschlag des Eutekts fehlt, es tritt nur ein breiter, leicht konkav ansteigender Höcker auf. Die Anfangsauswertung ergibt die Solidus-, die Endauswertung die Liquidustemperatur. Mischkristallsysteme zeigen identische DTA-Kurven.

Bei der Ausmessung von Zustandsdiagrammen durch DTA scheint es zweckmäßig, zuerst mit günstigen Standardbedingungen (z. B. 1 °C/min ; 500 mg Einwaage) eine Querschnittsserie von etwa 10% zu 10% durchlaufen zu lassen. Die Auswertung dieser Serie wird bei gründlicher Berücksichtigung auch der Kurvenform den Grundtyp des gesuchten Diagramms ergeben. Unsichere Stellen, fragliche Ausschläge usw. müssen mit entsprechend angepaßten Bedingungen (siehe Empfindlichkeit) speziell vermessen werden.

d) Flächenbeziehung

Die *DT*-Flächen sind bei identischer Einwaage und identischen apparativen Größen (Meßkopf, Verstärkung, Papiervorschub usw.) direkt der umgesetzten Wärmemenge proportional. Bei Untersuchungen über Zustandsdiagramme ermöglicht daher die Bestimmung der Ausschlagsflächen eine zusätzliche Aussage über die Lage spezifischer Punkte (Eutektzusammensetzung, Verbindung u. ä.).

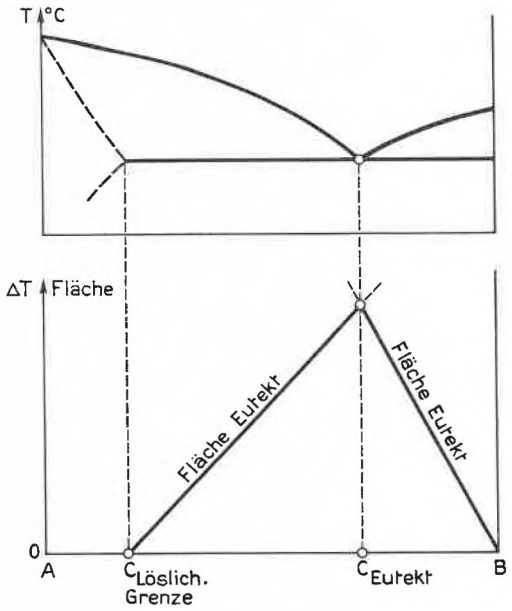


Abb. 5

Die Flächen des Eutektausschlages z. B. müssen im *DT*-Flächen/Konzentrations-Diagramm sowohl im Konzentrationsintervall *A* – Eutekt wie *B* – Eutekt steigende Gerade ergeben. Ihr Schnittpunkt liegt bei der Eutektzusammensetzung. Die Schnittpunkte der einzelnen Geraden mit der Konzentrationsachse (Flächenachse = 0) entsprechen der Löslichkeitsgrenze in fester Phase.

Abb. 5 zeigt schematisch den Zusammenhang zwischen Zustandsdiagramm und *DT*-Flächendiagramm.

3. Das T/C-Diagramm HgJ_2/SbJ_3

Die Zustandsdiagramme von Quecksilber-II-Jodid mit den Jodiden der 5. Gruppe sind unseres Wissens nicht bekannt. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften und die präparativen Möglichkeiten dieser Verbindungen lassen die erwähnten binären Zustandsdiagramme als günstige Testsysteme für unsere Arbeiten über Seigerung und Zonenreinigung erscheinen. Das im folgenden besprochene T/C-Diagramm HgJ_2/SbJ_3 beweist die Eignung der DTA zur Aufnahme von Zustandsdiagrammen.

a) Grundsubstanzen

Quecksilber-II-Jodid wurde naß aus $Hg(NO_3)_2$ und KJ gefällt, filtriert und bei 120 °C getrocknet. Das leuchtendrote Präparat wurde durch Extraktion mit Aceton im Soxhlet gereinigt (HgJ_2 ist heiß relativ gut acetonlöslich). Nach Abdampfen des Acetons und Trocknen im Vakuum (10 mm) bei Zimmertemperatur führte eine zweimalige Sublimation bei 150 °C und 10^{-2} mm Druck zum reinsten Endprodukt. Tabelle 2 gibt die durch DTA bestimmten thermischen Größen verschieden reiner Präparate.

Tabelle 2. $\alpha-\beta$-Umwandlung und Schmelzpunkt von HgJ_2

Nr.	Präparat	Aufheizen $\alpha-\beta$ °C	Aufheizen Smp. °C	Abkühlen $\alpha-\beta$ °C	Abkühlen Smp. °C
1	Umkristallisiert	130,5	248,5	115,5	246,5
	aus Aceton	131,0	249,5	118,5	250,0
2	Extrahiert mit	132,5	251,0	103,5	240,0
	Aceton		251,5		248,0
3	1 mal sublimiert	132,0	251,5	110,0	235,0
		133,0	252,0	115,0	239,0
4	2 mal sublimiert	131,5	252,5	119,0	245,0
			253,0	120,0	246,0
5	Literatur	127,0	259,0		

(Die angegebenen beiden Meßwerte entsprechen den bei vier Zyklen bestimmten Maximal- und Minimalwerten.)
Schmelzwärme HgJ_2: 4,5 kcal/Mol
Molgewicht: 454,9

Antimon-III-Jodid wurde aus den Elementen (Antimonüberschuß) durch Kochen am Rückfluß in Toluol hergestellt und durch Extraktion im Soxhlet mit Toluol vom überschüssigen Antimon getrennt. Nach Abdestillieren des Toluols und Trocknen des kristallinen Rückstandes bei 70 °C (10 mm Hg) wurde das Präparat bei 10^{-2} mm und 150 bis 170 °C umsublimiert. Das grobkristalline Reinpräparat ist orangerot, sein Schmelzpunkt wurde durch DTA bestimmt (Tabelle 3).

Tabelle 3. Schmelzpunkt von SbJ_3

Nr.	Präparat	Aufheizen Smp. °C	Abkühlen Smp. °C
1	Extrahiert, getrocknet	163,0/164,0	157,5/160,5
2	1 mal sublimiert	170,0/170,5	161,5/164,5
3	Literatur	170,0	

Schmelzwärme von SbJ_3: 11 kcal/Mol
Molgewicht: 502,46

b) Meßergebnisse

Die Mischungen zur Bestimmung des T/C-Diagramms wurden direkt durch Einwägen in die Meßampullen und anschließendes Tempern der unter Stickstoff zugeschmolzenen Ampullen während 12 Stunden bei 270 °C hergestellt. Eine Kontrolle der Homogenität ergibt der Vergleich der verschiedenen Meßzyklen. Als Eichsubstanzen wurden Indium und Zinn, als inerte Bezugssubstanz Kadmiumjodid eingesetzt.

Tabelle 4 gibt einen Überblick über die verwendeten Mischungen und die gemessenen Temperaturen.

Bei den Mischungen zwischen 55% und 15% HgJ_2 wurde versucht, durch höhere Heizgeschwindigkeit (2,5 °C/min) oder durch erhöhte Einwaage (Nr. 37 n, 55 n, 81) die Meßempfindlichkeit heraufzusetzen. Eindeutig konnte ein flacher Liquidusausschlag bei 55% und 50% bei größerer Heizgeschwindigkeit beobachtet und ausgewertet werden. Ebenso erschien bei 15% HgJ_2 eine Liquiduszacke. Bei 45% und 41,7% HgJ_2 traten keine auswertbaren DTA-Ausschläge beim Liquidusübergang mehr auf, doch zeigte die Kurvenform bei der Abkühlung stark unterkühlte, entsprechende Zacken. Die Einwaageerhöhung auf 1000 mg führt bei 40,1 und 34,9% HgJ_2 noch zu brauchbaren Liquidusausschlägen. Bei 25,4, 24,9% HgJ_2 sind dagegen weder beim Aufheizen noch beim Abkühlen Hinweise auf einen Schmelzintervall vorhanden. Die eutektische Zusammensetzung des Systems liegt daher zwischen 15 und 25% HgJ_2.

Es treten im gemessenen System vier grundsätzliche DTA-Kurven auf (Abb. 6; vgl. auch Abb. 4):

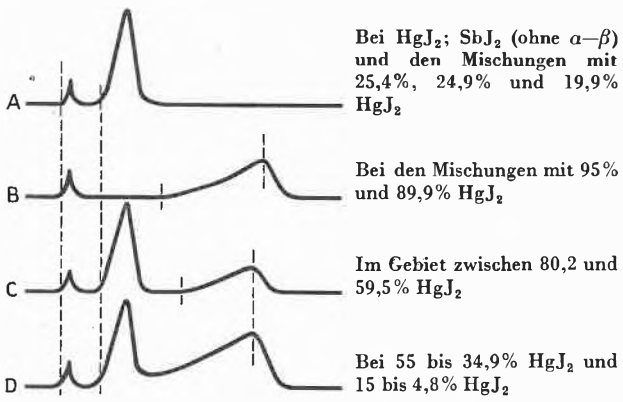


Abb. 6. DTA-Kurven im System HgJ_2/SbJ_3

Typ A entspricht dem DTA-Ausschlag einer Reinsubstanz mit Modifikationsänderung. Hier ist dies der Übergang vom roten α-HgJ_2 ins gelbe β-HgJ_2. Der kleinere α-β-Ausschlag fehlt dementsprechend bei reinem Antimon-III-Jodid.

Typ B zeigt die DTA-Kurve einer Substanzmischung mit Modifikationsänderung, relativ guter Löslichkeit der

Tabelle 4. System HgJ_2/SbJ_3, Grundgrößen

Nr.	Einwaage total mg	Gew.-% HgJ_2	Temperatur, Aufheizen °C α—β	Eutekt	Intervall Anfang	Ende	Bemerkungen
57	499,0	100,0	131,5	–	252,5 253	–	Smp. HgJ_2
32a	500,0	95,2	131,0 132,5	–	237,5 238,0	251,0 252,0	
26a	501,0	89,8	129,0 130,0	–	227,5 228,5	244,0 242,5	
33a	499,0	80,2	131,5	139,0	209,0	234,0	
55n		80,0	133,0	139,5	211,0	235,0	
35	498,0	74,5	133,0 133,5	145,5 146,0	189,0 190,0	232,0 234,0	
28a	501,0	68,8	132,0	145,0	170,0	224,0	
34n			133,0	146,0	172,0	226,0	
34a	500,0	60,0	–	145,0 146,0	158,0 159,0	218,5 220,0	
50n	502,0	59,5	133,0	147,5 148,5	154,0 156,0	212,5 213,5	
25n	500,0	55,0	130,0 132,0	148,0 149,0	– –	204,0 205,5	auch 2,5 °C/min
27a	503,0	50,6	130,0 130,5	144,0 145,0	– –	213,0 215,0	
29n	499,0	50,0	129,0 130,0	148,5 149,0	– –	205,0 207,0	
26n	500,0	45,0	130,0 131,0	148,0 148,5	– –	?	
38a	500,0	41,7	132,0 132,0	147,0 148,0	– –	?	auch 2,5 °C/min
81	997,6	40,1	130,0 131,0	149,0 149,5	– –	194,0 196,5	
37n	1000,0	34,9	130,0 131,0	148,0 149,0	– –	196,0 199,0	Einwaage!
29a	500,0	30,0	131,0	146,0	–	?	auch 2,5 °C/min
33n			132,0	149,5	–		
27n	499,2	25,4	131,0 131,5	147,5 148,0	– –	– –	
55n	1002,0	24,9	–	147,5 148,0	–	–	wie Einstoff Einwaage
31an	502,0	19,9	131,5 132,0	146,0 147,5	–	–	wie Einstoff auch 2,5 °C/min
30a	499,0	15,0	131,5	147,0	–	157,5	auch 2,5 °C/min
32n			133,0	148,0	–	160,0	
25a	600,0	8,3	132,0 133,0	146,0 147,0	– –	164,0 165,0	
40a	499,0	4,8	132,0	147,0 148,0	–	169,0 169,5	
39	244,0	0	–	–	170,0 170,5		Smp. SbJ_3

Die beiden pro Temperaturpunkt angegebenen Zahlen entsprechen den Extremwerten bei mindestens vier Zyklen

unterschüssigen Phase ($DT = 0$) in festem Zustand über dem Umwandlungspunkt der Hauptkomponente und Schmelzintervall.

Typ C weist neben dem Modifikationswechsel noch einen scharfen Ausschlag auf (Eutekt, Verbindung der beiden Komponenten). Das anschließende waagrechte Kurvenstück deutet auf gute Löslichkeit in fester Phase über der Umwandlungstemperatur hin, und schließlich folgt der flache Ausschlag des Schmelzintervalls.

Typ D tritt dann auf, wenn sich der Schmelzintervall direkt an die einheitlich schmelzende Kombination der beiden Komponenten anschließt (Eutekt). Vorgängig ist noch der Ausschlag der Umwandlung feststellbar.

Zur genaueren Festlegung der Eutektzusammensetzung und zur Kontrolle der unter 2d postulierten Flächenbeziehung wurden die Flächen des Eutekt- und des α—β-Ausschlages über den ganzen Konzentrationsintervall ausgemessen (Tabelle 5).

Tabelle 5. *DT*-Flächen im System HgJ_2/SbJ_3, bezogen auf 500 mg Probegewicht

% HgJ_2	Einwaage mg	*DT*-Fläche in mm² $\alpha-\beta$	Eutekt
100,0	499,8	186,5	–
95,0	500,0	161,5	–
80,2	499,0	147,0	184,0
74,4	498,0	130,8	275,0
69,9	501,0	140,0	348,0
59,9	502,0	99,0	496,0
50,2	499,0	107,0	660,0
41,8	499,1	–	740,5
30,0	500,0	60,0	941,0
25,4	499,2	–	1033,0
19,9	502,0	–	898,0
15,1	499,0	34,0	700,0
8,35	600,0	14,2	450,0
4,8	499,2	–	227,5

Bemerkungen zu Tabelle 5:

Die angegebenen Flächenwerte sind Durchschnittsgrößen aus mindestens drei Bestimmungen.

Die α–β-Umwandlung des HgJ_2 ist bei allen Konzentrationen zwischen 100% und 8,35% HgJ_2 sichtbar; sie setzt bei einer mittleren Temperatur von 130,5 °C ein.

Eine Verfälschung der Eutektausschlagsfläche durch ungenügende Aufspaltung in Eutekt- und Liquidusausschlag wurde nur in Eutektnähe, vorwiegend auf der Antimonjodidseite, beobachtet. Die dadurch verzerrten *DT*-Ausschläge (15,1% HgJ_2) oder zweizackige Höcker (8,35%; 4,8% HgJ_2) wurden graphisch korrigiert.

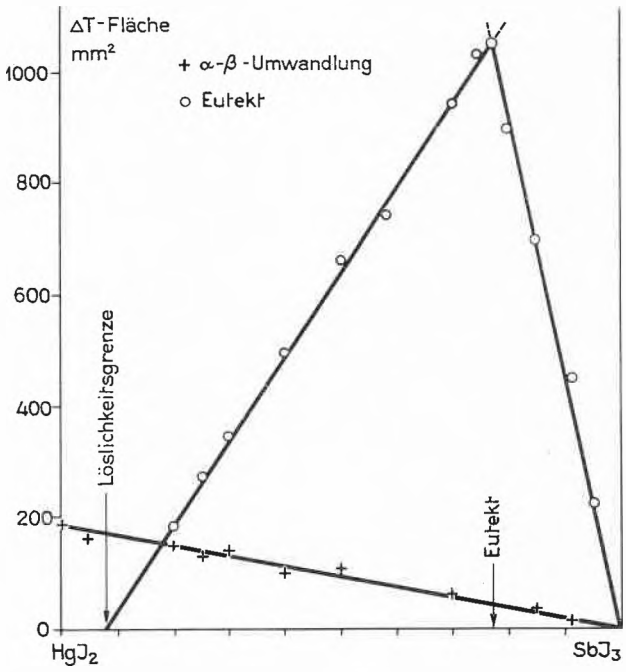


Abb. 7. *DT*-Flächen-/Konzentrations-Diagramm im System HgJ_2/SbJ_3

Abb. 7 zeigt das aus vorstehenden Werten (Tabelle 5) konstruierte Flächen/Konzentrations-Diagramm. Die erwartete lineare Abhängigkeit des $\alpha-\beta$-Ausschlages von der HgJ_2-Konzentration bestätigt sich, und auch die Eutektflächen zeigen die erwartete Linearität. Aus ihrem Schnittpunkt folgt eine Eutektzusammensetzung von 22,5 Gew.-% HgJ_2/ 77,5 Gew.-% SbJ_3. Die Löslichkeit von SbJ_3 in β HgJ_2 beträgt etwa 8 Gew.-% (Schnittpunkt der *DT*-Flächengeraden mit der Konzentrationsachse). HgJ_2 scheint dagegen in SbJ_3 praktisch unlöslich.

d) Zustandsdiagramm HgJ_2/SbJ_3

Abb. 7 zeigt das aus den DTA-Meßwerten (Tabellen 4 und 5), der Kurvenform und der Flächenauswertung konstruierte *T/C*-Diagramm des binären Systems HgJ_2/ SbJ_3. Der steile Abfall der Liquiduslinie gegen das Eutekt (HgJ_2-Seite) ergibt sich aus der Unempfindlichekit der DTA-Messungen im Gebiet zwischen 30 und 20% HgJ_2.

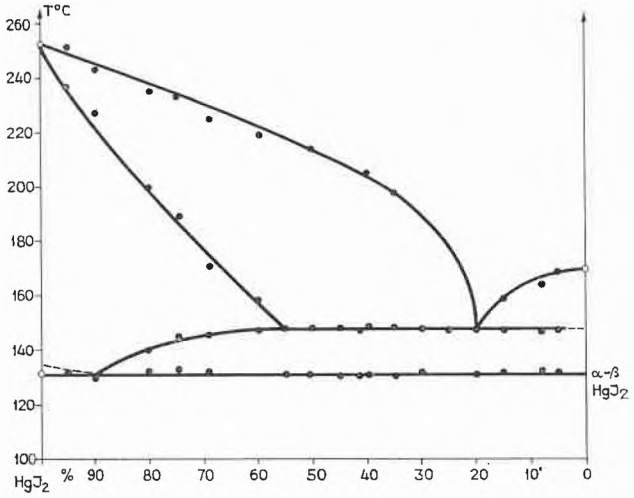


Abb. 8. *T/C*-Diagramm HgJ_2/SbJ_3

Die flachen, konkaven DTA-Ausschläge der Solidus- und Liquidusübergänge führen naturgemäß zu einer etwas höheren Streuung dieser Meßwerte. Auffällig ist die große Löslichkeitsdifferenz in fester Phase zwischen SbJ_3 und α- bzw. β-HgJ_2. Wie auch Feinstrukturaufnahmen zeigen, sind α-HgJ_2 und SbJ_3 bei Zimmertemperatur gegenseitig kaum löslich. In β-HgJ_2 dagegen lösen sich bei 150 °C etwa 40% SbJ_3.

Die vorliegende Arbeit konnte mit Mitteln der Stiftung Seltene Metalle, des Instituts für Technische Physik an der ETH und des Schweizerischen Nationalfonds durchgeführt werden. Die Anschaffung der DTA-Apparatur war uns dank Zuwendungen des Entwicklungsfonds für Seltene Metalle möglich.

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

Endothermic Polymerization in Biological and Biochemical Processes: Polymerization of Tobacco Mosaic Virus Protein*

Tobacco mosaic virus (TMV) A protein is, in *p*H 6.5, 0.1 ionic strength phosphate buffer, a stable trimer of the chemical protein unit, with molecular weight of about 52,500.[1] Upon diluation to very low concentrations, it dissociates into the chemical units[2] with ΔF^0 at 3 °C of about +4000 calories per mole of chemical unit.[3] It polymerizes endothermically[4] and reversibly following the kinetics derived by FLORY[5] for condensation polymerization[6] with ΔH^0 and ΔS^0 of +30,000 calories and +124 eu, at temperatures between 4° and 14 °C[1] and of +190,000 calories and +678 eu at temperatures between 14° and 20 °C[7] per mole of A protein. Double discs consisting of thirty-two chemical units are a stable intermediate.[8] Above 20 °C, polymerization continues until rods resembling the virus are obtained,[4] probably by the mechanism of stacking of double discs[8] followed by slight rearrangement of the chemical units to form a helical structure like that of TMV. Polymerization is accompanied by a release of water molecules and an increase in volume.[9]

All of these properties of TMV A protein can be imitated accurately by a model composed of a slightly elastic ellipsoid of revolution, 24½ Å in maximum diameter and 70 Å long, which is chemically totally inert except for ability to interact with or "bind" water. The model has four kinds of centers each with its own negative ΔH^0 and negative ΔS^0 for interaction with water. Each type of center has its own "melting temperature", defined by the equation, $\Delta F = \Delta H - T\Delta S = 0$. When the temperature is above the melting temperature for a type of center, ΔF for interaction with water will be positive and contact with water will be thermodynamically unfavorable; the center will be hydrophobic. When the temperature is below the melting temperature, ΔF for interaction with water by a center will be negative and water will be a favorable environment; the center will be hydrophyllic. The centers are designated Type I through Type IV in the order of increasing «melting temperature».

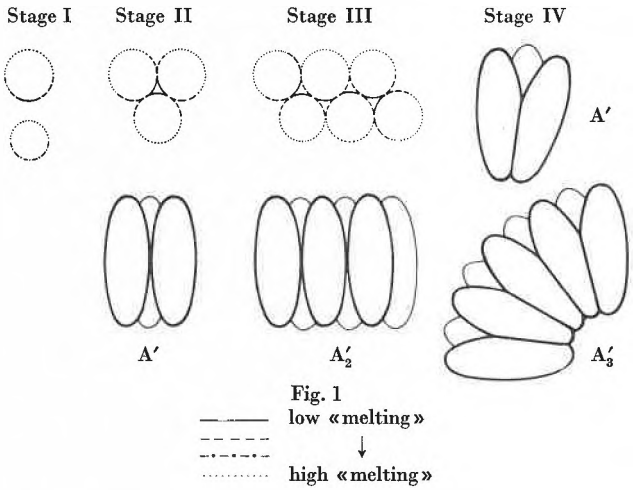


Fig. 1

The circles at the left margin of Figure 1 represent bands on the surface of the ellipsoid, the large circle near the maximum diameter and the small circle near the inside end. Centers are assumed to occupy 60° of arc on a band. Type I centers are at the bottom of the central band. Two Type II centers occupy positions on both sides of the Type I center. Three Type III centers are located on the entire bottom half of the band near the inside end. Six Type IV centers occupy the entire top half of both bands.

Below the melting temperatures of all centers, individual ellipsoids should be stable (Stage I, Fig. 1). Just above the melting temperature of Type I centers, a trimer, designated A′, should be stable (Stage II). If the ellipsoids are essentially parallel, the now hydrophobic Type I centers will be in a non-aqueous environment and all other centers, all hydrophyllic, will be exposed to water. In Stage III, just above the melting temperatures of both Type I and Type II centers, linear polymerization will take place. Figure 1 shows that six Type II centers are exposed to water on each A′ and also on each polymer of A′. Thus, polymerization in Stage III involves the removal of six now hydrophobic Type II centers from water per "bond" formed. In terms of reactive surfaces, the polymer of A′ is equivalent to A′, a condition necessary for the application

* Preliminary communication; Summary of a lecture presented at University of Bern, January 21, 1966.

[1] K. BANERJEE and M. A. LAUFFER, *Biochemistry 5* (1966), in press.
[2] A. T. ANSEVIN and M. A. LAUFFER, *Nature 183* (1959) 1601.
[3] M. A. LAUFFER, *Biochemistry 5* (1966), in press.
[4] M. A. LAUFFER, A. T. ANSEVIN, T. E. CARTWRIGHT and C. C. BRINTON jr., *Nature 181* (1958) 1338.
[5] P. J. FLORY, *J. Amer. Chem. Soc. 58* (1936) 1877.
[6] A. T. ANSEVIN and M. A. LAUFFER, *Biophysic. J. 3* (1963) 239.
[7] M. A. LAUFFER, in *Symposium on Foods: Proteins and Their Reactions*, Avi Publishing Co., Westport (Conn.) 1964, Chap. 5.
[8] R. MARKHAM, S. FREY and G. J. HILLS, *Virology 20* (1963) 88.
[9] C. L. STEVENS and M. A. LAUFFER, *Biochemistry 4* (1965) 31.

of FLORY kinetics. The free energy contributed by reduction of interaction with water during polymerization is thus minus six times the free energy for water interaction of Type II centers. Above the melting temperature of Type III centers, Stage IV takes place. Remaining A′ particles assume the shape shown in the upper right of Figure 1 and subsequent polymerization involves removing six Type III centers plus six Type II centers from water. Polymers will now be curved, as illustrated in Figure 1, bottom right. The values of ΔH and ΔS for water interaction by Type III centers will be minus one-sixth of the difference between the corresponding values for polymerization at temperatures above and below the melting temperature of Type III centers. Stage IV polymerization will continue until double discs are formed. These should be highly stable because all hydrophobic Type I, Type II and Type III centers will be isolated from water and all hydrophyllic Type IV centers will be in contact with water. When the temperature is raised above the melting point of Type IV centers, making them hydrophobic too, double discs will stack. Rotation of some ellipsoids about their long axis and slight rearrangement will transform a stack of double discs into a helical rod resembling TMV without exposing any hydrophobic centers to water.

KAUZMANN[10] has applied the name "hydrophobic bond" to the consideration here described, but we prefer the name "entropic union". Interaction by a center with water can be by "iceberg" formation, by electrostriction, or by any other appropriate mechanism. Transfer of one carboxyl ion, one amino ion and four methane molecules from water to an organic medium involves enthalpy and unitary entropy increases of about 22,500 calories and 93 e.u. These values are close to one-sixth of the differences between the values for polymerization of TMV A protein at temperatures above and below 14 °C. Thus, a region with one carboxyl group, one amino group and four aliphatic chains exposed could resemble a Type III center.

Entropic unions play an important role in many biochemical and biological processes.[7, 10]

By MAX A. LAUFFER

University of Pittsburgh*
and Max-Planck-Institut für Virusforschung, Tübingen

* Publication Number 119 of the Department of Biophysics. Work was supported by U.S. Public Health Service Grant G.M. 10403-03.

[10] W. KAUZMANN, *Advances in Protein Chemistry 14* (1959) 1.

Chronique Chronik Cronaca

Universität Bern. Dr. WALTER JENNY, Ciba, Basel, Privatdozent für Chemie der organischen Farbstoffe und der Färberei, Vorstandsmitglied des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, wurde zum Honorarprofessor ernannt. – Ebenfalls zum Honorarprofessor wurde Dr. OTHMAR SCHINDLER, Privatdozent für Probleme der Konstitutionsermittlung organischer Naturstoffe, wissenschaftlicher Mitarbeiter der Firma Wander AG in Bern, ernannt. – Dr. HOLGER PAUL VON HAHN, Assistent am Gerontologischen Institut in Basel, hat sich als Privatdozent für propädeutischen Unterricht in der organischen Chemie für Biologen und Biologie des Alterns habilitiert.

Universität Genf. Der Genfer Staatsrat hat Dr. PIERRE-FRANÇOIS SPAHR zum außerordentlichen Professor für genetische Biochemie ernannt.

Universität Zürich. Prof. Dr. ALFRED NIGGLI, außerordentlicher Professor für Kristallstrukturforschung, wurde zum Ordinarius befördert. – Auf Beginn des Sommersemesters 1966 hat sich Dr. PETER KALL für das Gebiet der Angewandten Mathematik habilitiert.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Prof. Dr. HENRI CARNAL, Assistenzprofessor für Mathematik, ist auf den 1. April 1966 zurückgetreten.

Schweizerischer Wissenschaftsrat. Als Nachfolger des verstorbenen Schulratspräsidenten Prof. Dr. HANS PALLMANN hat der Bundesrat den neu ernannten Präsidenten des Schweizerischen Schulrates, Minister Dr. JAKOB BURCKHARDT, zum Mitglied des Schweizerischen Wissenschaftsrates gewählt.

† *Dr. Gustav Schmid.* In seinem 72. Lebensjahr starb Dr. GUSTAV SCHMID, Lehrer für Chemie am Kantonalen Technikum Burgdorf von 1926 bis 1960. Der Verstorbene durchlief das Seminar Hofwil, wurde Sekundarlehrer und studierte anschließend Chemie an der Universität Bern. Nach kurzer Assistentenzeit bei Professor BÜRGI am Medizinisch-Chemischen Institut der Universität Bern wurde Dr. SCHMID 1926 als einer der Hauptlehrer an die chemisch-technologische Abteilung des Kantonalen Technikums Burgdorf gewählt, wo er bis zu seiner Pensionierung im Jahre 1960 eine überaus erfolgreiche Lehrtätigkeit entfaltete und dabei immer mit dem Stand der modernen Forschung Schritt hielt.

† *Paul Epstein.* Der Physiker PAUL EPSTEIN ist in Pasadena im Alter von 81 Jahren gestorben. EPSTEIN, Spezialist für theoretische Physik, hat Wesentliches zur Kenntnis der Struktur des Atoms beigetragen. Während mehr als dreißig Jahren lehrte er als Professor am Technologischen Insitut der Universität von Kalifornien.

Neuer Medizinpreis. Der amerikanische Lebensmittelfabrikant VERNON STOUFFER hat in Cleveland einen jährlich zu vergebenden Preis für die Erforschung der Ursachen und die Möglichkeiten der Heilung des erhöhten Blutdrucks und der Arteriosklerose gestiftet, der mit 50000 $ dotiert ist und damit zu den höchsten Preisen der Welt gehört. Der Nobelpreis für Medizin ist mit 36000 bis 55000 $ dotiert.

Ehrungen

August-Kekulé-Medaille. Die Chemische Gesellschaft der DDR verlieh die August-Kekulé-Medaille Professor E. CLAR, Glasgow (Schottland), in Anerkennung seiner wissenschaftlichen Leistungen auf dem Gebiet aromatischer und polyzyklischer Kohlenwasserstoffe, und Prof. Dr. H. BEYER, Greifs-

wald, in Anerkennung seiner wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiet der heterozyklischen Verbindungen und seiner Verdienste um die Lehre im Bereich der organischen Chemie.

Paul-Ehrlich- und Ludwig-Darmstaedter-Preis 1966. Der Stiftungsrat der Paul-Ehrlich-Stiftung verlieh den Paul-Ehrlich- und Ludwig-Darmstaedter-Preis 1966 Prof. Dr. PEYTON ROUS, New York, bekannt durch seine bahnbrechenden Arbeiten auf dem Gebiet der Virus- und Krebsforschung.

Der Friedrich-Wöhler-Preis der Chemischen Gesellschaft der DDR wurde verliehen: für Technische Chemie Dr. H. FÜRTIG, Wolfen; für Anorganische Chemie Dr. R. TAUBE, Greifswald; für Organische Chemie Dr. H. PRACEJUS, Halle an der Saale.

Cavallaro-Medaille. Zum Gedenken an Professor CAVALLARO, Gründer des Istituto Chimico «Aldo Dacco», hat die Universität Ferrara eine Goldmedaille gestiftet, die in jedem zweiten Jahr verliehen werden soll. Diese Medaille wurde 1965 Professor BIANCHI, Mitglied des Wissenschaftlichen Rates der Europäischen Föderation für Korrosion, verliehen für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Elektrochemie und wegen der engen Freundschaft, die ihn mit Professor CAVALLARO verband.

Morley Award. Professor E. L. ELIEL von der Universität Notre Dame in Cleveland, Ohio (USA), hat für seine Arbeiten auf dem Gebiet der theoretischen organischen Chemie, insbesondere Stereochemie, den ersten Morley Award erhalten, den die Cleveland Section der American Chemical Society gestiftet hat.

Høst-Madsen-Medaille. Prof. Dr. E. BAMANN, Ordinarius für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie an der Universität München, wurde von der Section Scientifique de la Fédération Internationale Pharmaceutique die Høst-Madsen-Medaille für 1966 verliehen.

Willard-Gibbs-Medaille. Prof. Dr. G. T. SEABORG, Berkeley, Vorsitzender der Amerikanischen Atomenergiekommission, bekannt durch seine Arbeiten über Transurane, wurde die Willard-Gibbs-Medaille der Chicago Section der American Chemical Society zugesprochen.

Informations Informationen Notizie

Diffusionsphänomene in heterogenen Systemen. Eine Diskussionstagung mit diesem Thema findet vom 13. bis 15. April 1966 im Technisch-Chemischen Institut der ETH in Zürich, Hörsaal D 28, statt unter Leitung von Prof. Dr. H. ZOLLINGER. Referent ist PAUL B. WEISZ, Senior Scientist der Forschungsabteilung Socony Mobil Oil Company, Paulsboro (N. J.). 13. April, 10.00 Uhr: Principles; 15.15 Uhr; Steady State Rate Processes. – 14. April, 9.15 Uhr: Nonsteady State Processes. – 15. April, 9.15 Uhr: Diffusion and Sorption in Dyeing. Jeweils zwei englischen Vorlesungen folgt eine Diskussion in deutscher Sprache.

Euchem-Konferenzen 1966. In einer Sitzung der europäischen Nationalkomitees für Chemie wurde die Veranstaltung von sechs Euchem-Konferenzen für das Jahr 1966 beschlossen. – 1. bis 7. April in Bristol (England): *Metal Hybrides;* Organisation: Professor F. A. G. STONE, Inorganic Chemistry Department of the University, Bristol 8 (Great Britain). – 8. bis 13. Mai auf dem Bürgenstock: *Stereochemistry;* Organisation: Professor D. ARIGONI, Laboratorium für organische Chemie der ETH, Zürich. – 10. bis 13. Mai in Hardanger (Norwegen): *Chemistry in Molten Salts;* Organisation: Professor H. FLOOD, Inorganic Chemistry Department, Technical University, Trondheim (Norwegen). – Im September in England: *Far Infrared Spectroscopy;* Organisation: Professor H. W. THOMPSON, St. John's College, Oxford (Great Britain). – 12. bis 17. September in Varenna (Italien): *Chemistry of Insects;* Organisation: Professor A. QUILICO, Politecnico di Milano, Istituto di Chimica, Milano (Italien). – 24. bis 28. Oktober in Mittenwald (Deutschland): *Synthesis and Characterisation of Organic Radicals;* Organisation: Professor K. DIMROTH, Chemisches Institut der Universität, Bahnhofstraße 7, D-355 Marburg (Deutschland).

Grundlagen der Regelungstechnik. Zusammen mit der VDI/VDE-Fachgruppe Regelungstechnik veranstaltet das VDI-Bildungswerk des Vereins Deutscher Ingenieure vom 18. bis 22. April 1966 in Stuttgart einen Lehrgang über «Grundlagen der Regelungstechnik» für Ingenieure, Physiker und Chemiker. Auf dem Gebiet der Regelungstechnik werden keine speziellen Vorkenntnisse erwartet. Der Lehrgang bringt die allgemeingültigen Grundlagen der Theorie und Praxis der Regelungstechnik ohne Bevorzugung eines bestimmten Anwendungsgebietes. Nähere Auskunft erteilt der Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Bildungswerk, Postfach 10250, D-4 Düsseldorf 10 (Deutschland).

Symposium über unfallbedingte Bestrahlung des Arbeitsplatzes. Vom 26. bis 29. April 1966 veranstaltet EURATOM in Nizza ein Symposium mit diesem Thema. Interessenten wenden sich an das Büro des Eidgenössischen Delegierten für Fragen der Atomenergie, Effingerstraße 55, 3003 Bern, Telephon (031) 61 50 54.

Die Eigenschaften und Funktion genetischer Elemente. Das 3. Treffen der Föderation Europäischer Biochemischer Gesellschaften findet vom 4. bis 7. April 1966 in Warschau statt. Das wissenschaftliche Programm umfaßt ein Symposium mit dem obengenannten Thema, das vorwiegend der Chemie und Struktur von Polynucleotiden, der Mutagenese, der Informationsübertragung und der Biosynthese der Nucleinsäuren gewidmet ist, sowie je ein Kolloquium über die Biochemie der Thrombocyten und die Biochemie der Mitochondrien. Auskunft erteilt das Third FEBS Meeting, Sekretariat, Freta-Straße 16, Warschau 40 (Polen).

Symposium über Technische Mikrobiologie. Vom 18. bis 20. April 1966 findet im Institut für Gärungsgewerbe in Berlin ein Symposium der Deutschen Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie statt. Es sind etwa dreißig Referate zum Thema «Arbeitsmethoden und aktuelle Probleme der Technischen Mikrobiologie» vorgesehen, die mikrobiologische Züchtungs- und Gärverfahren, Meß- und Kontrollmethoden im Betrieb und Laboratorium, Methoden der Abwasserreinigung und der mikrobiologischen Lebensmittelkontrolle behandeln. Vortragsprogramme und weitere Informationen sind beim Institut für Gärungsgewerbe, Seestraße 13, 1 Berlin 65, erhältlich.

Textilchemiker-Repetitorium. Der Schweizerische Verein der Chemiker-Coloristen führt vom 5. bis 7. Mai 1966 wiederum einen Kurs durch, der dieses Jahr dem Thema «Grundlagen der Potentiometrie und Konduktometrie» gewidmet ist für Chemiker aller Ausbildungsstufen. Anmeldungen sind bis zum 21. März 1966 zu richten an den Schweizerischen Verein der Chemiker-Coloristen, Sekretariat, Postfach, 4002 Basel.

Interpetrol. Dieser Internationale Kongreß mit Ausstellung für Erdöl-Verfahren und -Ausrüstung findet vom 13. bis 22. Mai 1966 in Mailand im Palazzo dell'Arte und den naheliegenden Zonen des Parkes statt. Auskunft erteilt: Interpetrol Mostra Internazionale Apparecchiature Petrolifere, Via A. Doria 10, Milano (Italien).

Sonderreisen zum 3. Internationalen Kongreß für Metallische Korrosion nach Moskau mit Besuch von Leningrad und Helsinki. Im Hinblick auf die Bedeutung dieses in *Chimia 19* (1965) 506

angekündigten Kongresses (16. bis 25. Mai 1966) hat der Wirtschaftsdienst Studienreisen in der Hapag-Lloyd-Reisebüro-Organisation, Kirchnerstraße 4, D-6 Frankfurt am Main 1 (Deutschland), eine Fluggemeinschaftsreise (Programm 1) sowie eine individuelle Flugreise mit Kombinationsmöglichkeiten für weitere Nachkongreßreisen (Programm 2) in die UDSSR ausgeschrieben. Die Teilnehmerpreise betragen pro Person ab und bis Frankfurt bei Programm 1) DM 1820,–, bei Programm 2) DM 1565,–. Über Einzelheiten informiert das ausführliche Programm, das bei dem vorgenannten Wirtschaftsdienst unverbindlich angefordert werden kann.

Internationales Symposium über Chemische Reaktionsdynamik. Diese Veranstaltung wird vorbereitet und durchgeführt vom Ausschuß für chemische Wissenschaften des Consiglio delle Ricerche, Rom, und der Société de Chimie Industrielle, Paris, und findet vom 23. bis 25. Mai 1966 in Padua (Italien) statt. Anfragen sind zu richten an das Sekretariat der Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, Paris VII^{e}.

Kunstfaser-Zellstoff-Symposium. Vom 24. bis 27. Mai 1966 veranstaltet die IUPAC zusammen mit der EUCEPA im Finnischen Zellstoff- und Papierforschungsinstitut in Helsinki (Finnland) ein Symposium über Cellulosekunstfasern. Die Vorträge gliedern sich in zwei Hauptthemen: 1. Hochnaßmodulfasern, 2. Celluloseacetat. Auskunft erteilt Dr. HANNES SIHTOLA, Finnisches Zellstoff- und Papierforschungsinstitut, P. O. Box 10136, Helsinki 10 (Finnland).

Europäische Strahlenschutz-Fachtagung in Jülich. Die Europäische Strahlenschutz-Gesellschaft (ESG) wird vom 1. bis 3. Juni 1966 in der Kernforschungsanlage Jülich eine Strahlenschutzfachtagung mit dem Thema «Erfahrungen bei der Anwendung von Strahlenschutzregelungen in Kerntechnik und Industrie» veranstalten. Außerdem ist eine Diskussion zwischen Vertretern der Genehmigungsbehörden und Vertretern von Industrie und Kernenergie geplant. Detaillierte Programme sind beim Tagungssekretariat erhältlich, das auch für weitere Auskünfte zur Verfügung steht und die Anmeldungen entgegennimmt. Adresse: Dr. SCHRÖCK-VIETOR, Kernforschungsanlage Jülich, Zentralabteilung Strahlenschutz, Postfach 365, D-5170 Jülich (Deutschland).

Die Dechema-Jahrestagung 1966 findet am 30. Juni und 1. Juli in Frankfurt am Main statt. Zur Diskussion gelangen Themen aus dem Gesamtbereich des chemischen Apparatewesens, d. h. aus der Verfahrenstechnik, der Technischen Chemie und aus dem Gebiet der Korrosion und des Korrosionsschutzes. Im Mittelpunkt der diesjährigen Tagung steht die Übergabe des zweiten Bauabschnittes des Dechema-Instituts. Aus diesem Anlaß werden einige Vorträge aus der bisherigen Arbeit des Instituts berichten. Auskunft erteilt die Dechema, Theodor-Heuß-Allee 25, Frankfurt am Main.

International Chemical and Petroleum Engineering Exhibition. Vom 15. bis 24. Juni 1966 findet in Olympia, London, die International Chemical and Petroleum Engineering Exhibition statt. Für Auskunft wende man sich an Press Office, F. W. Bridges & Sons Ltd., Commonwealth House, 1–19 New Oxford Street, London W. C. 1.

Internationale Union für Kristallographie. Die 7. Generalversammlung mit internationalem Kongreß findet in Moskau vom 12. bis 19. Juli 1966 statt. Es schließt sich ein Symposium über Kristallwachstum vom 20. bis 21. Juli an. Eine Informationsbroschüre kann bezogen werden über die nationalen Komitees oder vom Soviet Organizing Committee for the Congress, Institute of Crystallography of the Academy of Sciences of the UDSSR, Leninsky prospekt 59, Moskau B-333.

IAEO-*Kolloquien.* Zu den folgenden von der Internationalen Atomenergie-Organisation (IAEO) veranstalteten Kolloquien sind auch schweizerische Fachleute eingeladen: Kolloquium über die Messung von Neutronenstrahlen für den Strahlenschutz in Wien vom 29. August bis 2. September 1966. – Internationales Kolloquium über die Strahlendosimetrie in Medizin und Biologie durch die chemischen Reaktionen und über deren Wirkungen in festen Körpern in Wien vom 3. bis 7. Oktober 1966. Unterlagen für die Anmeldung können beim Büro des Eidgenössischen Delegierten für Fragen der Atomenergie, Effingerstraße 55, 3003 Bern, bezogen werden.

Internationales Symposium über Makromolekulare Chemie. Vom 28. September bis 4. Oktober 1966 veranstaltet die IUPAC zusammen mit der Chemischen Gesellschaft von Japan in Tokyo das obengenannte Symposium. Folgende Themen stehen auf dem Programm: Polymerisationsmechanismen und chemische Struktur. Neue Polymerisationsprozesse und neue Polymere. Licht- und strahleninduzierte Polymerisationen. Polymerreaktion. Wärmebeständige Kunststoffe und verwandte Probleme. Physikalische Charakterisierung von Polymeren in Lösung. Struktur von Polymeren und Polymersystemen. Physikalische Eigenschaften von festen Polymeren, Polymerenschmelzen und konzentrierter Polymerlösung. Polymeres Verhalten biologisch wichtiger Substanzen. Natürliche Polymere. Abbau von Polymeren. Aspekte der Polymertechnologie. Auskunft erhält man beim Organizing Committee, International Symposium on Macromolecular Chemistry, C. P. O. Box 1966, Tokyo (Japan).

XXII. Internationale Mustermesse PLOVDIV *1966.* Die Internationale Mustermesse PLOVDIV (Bulgarien) findet vom 18. September bis 2. Oktober 1966 statt und wird nunmehr ab 1967 alljährlich in der zweiten Hälfte des Monats September abgehalten. Nähere Auskunft erteilt die Generalvertretung für die Schweiz: Natural AG, Internationale Messen, Postfach, 4002 Basel.

Die Einladung zum Europäischen Treffen für Chemische Technik und zur Achema 1967, 15. Ausstellungstagung für chemisches Apparatewesen, die in der Zeit vom 21. bis 29. Juni 1967 in Frankfurt am Main stattfinden wird, ist in deutscher, französischer, italienischer, englischer und spanischer Sprache erschienen und wird Interessenten auf Wunsch von der Dechema, Postfach 7746, D-6 Frankfurt am Main, kostenlos zugesandt.

Textilveredlung. Anstelle der bisherigen Fachzeitschriften *Textil-Rundschau* und SVF-*Fachorgan für Textilveredlung* ist im Januar 1966 die *Textilveredlung* mit erstem Heft in A4-Format erschienen *Chimia 19* [1965] 543). Den Leitsätzen der herausgebenden Verbände (Schweizerischer Verein der Chemiker-Coloristen und Schweizerische Vereinigung von Färbereifachleuten) folgend werden Wissenschaft und Praxis berücksichtigt. Neben schweizerischen Autoren sollen der internationalen Bedeutung unserer Industrie entsprechend auch ausländische Beiträge aufgenommen werden. Die *Textilveredlung* richtet sich auch an die chemische, die Maschinen- und Apparate-Industrie sowie an zahlreiche mit der Textilindustrie zusammenhängende Zweige. Als Redaktoren zeichnen Dr. E. BRUNNSCHWEILER, Dr. A. LAUCHENAUER und H. U. SCHMIDLIN. Das Jahresabonnement kostet in der Schweiz Fr. 40.–. Sämtliche Korrespondenz betreffend Redaktion, Verwaltung und Insertion ist zu richten an *Textilveredlung*, Postfach 207, 4001 Basel.

Radioisotope in der industriellen Meßtechnik. Ein Sonderdruck der *Neuen Technik* mit den Referaten der Studientagung über «Radioisotope in der industriellen Meßtechnik», die von der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie am 12./13. Oktober 1965 an der ETH in Zürich durchgeführt wurde, ist erschienen und kann zum Preise von Fr. 12.– bei der Geschäftsstelle der SVA, Postfach 2613, 3001 Bern, bezogen werden.

Organometallic Chemistry Reviews. Im Verlag Elsevier, Amsterdam, ist das erste Heft einer neuen Zeitschrift, die *Organometallic Chemistry Reviews*, erschienen. Sie soll als selbständige Reihe neben dem *Journal of Organometallic Chemistry* publiziert werden und in unbestimmter Folge herauskommen, sobald genügend Manuskripte für etwa hundert Druckseiten beisammen sind. Es sollen nicht nur Artikel anerkannter Autoritäten aufgenommen werden, sondern auch Arbeiten

jüngerer Chemiker mit Erfahrungen auf bestimmten, wenn eventuell auch begrenzten Gebieten der Organometallchemie. Zwei Typen von Artikeln sind vorgesehen: 1. Literaturübersichten über ein Gebiet oder Neuentwicklungen der Organometallchemie, 2. Arbeiten von aktiven Forschern über ihr eigenes Arbeitsgebiet. Hauptredaktor ist D. SEYFERTH, Cambridge (Mass.), in Zusammenarbeit mit K. A. ANDRIANOV, Moskau, C. EABORN, Brighton (England), E. O. FISCHER München, H. NORMANT, Paris. Adresse: Elsevier Publishing Company, P. O. Box 211, Amsterdam (Niederlande).

Französisch-englische Gemeinschaftsfirma für die Herstellung von Geliermitteln. Die Firmen C. E. C. A. S. A. (Carbonisation et Charbon Actifs) und Abbey Chemicals Ltd. haben die Gründung einer gemeinsamen Firma unter dem Namen Bentone Sud S. A. mit Hauptsitz und Fertigungsstätten in Honfleur (Calvados) zur Herstellung von Bentone-Geliermitteln beschlossen.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Communications de l'Association Suisse des Chimistes
Comunicazioni dell'Associazione Svizzera dei Chimici

Neue Mitglieder

van Baerle Markus, dipl. Chem., c/o van Baerle & Cie. AG, 4142 Münchenstein

Fauchère Jean-Luc, stud. chem., 1961 Les Haudères

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

Kolloquium über Makromolekulare Chemie an der ETH, Zürich

6. Januar 1966

Prof. Dr. W. FRANKE (Technische Hochschule Darmstadt), *Chemie des Cyclododecatriens* (CDT)

Das Cyclododecatrien wurde von G. WILKE[1] präparativ zugänglich gemacht mit Hilfe von Ziegler-Katalysatoren, d. h. Mischkatalysatoren aus einer Schwermetallverbindung (Ti, Fe, Ni, Co u. a.) und einer metallorganischen Verbindung, hauptsächlich des Al, z. B. $(C_2H_5)_3Al$ oder R_nAlCl_{n-3}. Die Ausbeute an *cis-*, *trans-trans-* oder *all-trans-*CDT liegt über 90%. Dieser Kohlenwasserstoffring enthält drei nicht konjugierte Doppelbindungen und 6 CH_2-Gruppen in «Allylstellung». Rein thermisch oder durch saure Stoffe erfolgt Ringisomerisierung, am bemerkenswertesten ist die zu 1,2,4-Trivinylcyclohexan. Mehr als 250 Folgeprodukte des CDT sind bekanntgeworden. Die technisch wichtigsten Synthesen führen zu 1,12-Dodecandisäure für das Weichmachergebiet und zum Laurinlactam für Nylon 12 [2].

Der Syntheseweg vom CDT zum Monoepoxicyclododecadien über Epoxicyclododecan und dessen Isomerisierung mittels MgJ_2 führt in guten Ausbeuten zum Cyclododecanon und in bekannter Weise über das Oxim zum Lactam. Dieser Weg ist zurzeit wegen der Kosten der Epoxidierung zu teuer.

Technisch ausgeführt wird bei den Chemischen Werken Hüls mit 6000 Jahrestonnen die Hydrierung des CDT zum Cyclododecan, Luftoxydation in Gegenwart von Borsäure zu Cyclododecanol und dessen Weiterverarbeitung über das Anon und Oxim zum Lactam.

Die Synthesewege über Nitrocyclododecan, die Photonitrosierung und die Herstellung von Cyclododecancarbonsäure durch Oxo-Reaktion des CDT sind gleichfalls beschrieben, ohne daß bisher eine technische Durchführung bekanntgeworden ist.

[1] G. WILKE, *Angew. Chem. 69* (1957) 397.
[2] W. FRANKE und K. A. MÜLLER, CIT *36* (1964) 960.

Autoreferat

3. Februar 1966

H. GERRENS (Kunststofflaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein), *Über Fällungspolymerisation*

Als Fällungspolymerisation bezeichnet man allgemein Polymerisationsverfahren, bei denen die Ausgangssubstanzen in einer homogenen Mischung vorliegen, aus der das Polymere dann im Verlauf der Polymerisation ausfällt. Das einfachste Beispiel ist die Substanzpolymerisation eines Monomeren wie Vinylchlorid, das sein eigenes Polymeres nicht löst. Bei der Société de Saint-Gobain wird dieses Verfahren in 12-m^3-Rollautoklaven durchgeführt[1]; eine Reihe von umlaufenden schweren Kugeln hält das ausfallende Polyvinylchlorid in Pulverform.

Bei einer anderen Ausführungsform geht man von Monomeren aus, die ihr Polymeres lösen, und bewirkt die Ausfällung des Polymeren durch ein Fällungsmittel, das zu Beginn der Polymerisation mit dem Monomeren homogen gemischt ist. Bei der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik wird nach diesem Verfahren ®Luran, ein Kopolymerisat aus Acrylnitril und Styrol, hergestellt[2]. Das Monomerengemisch ist ein Lösungsmittel für das Kopolymere, als Fällungsmittel dient Methanol. Die Kopolymerisation wird diskontinuierlich bei 65 °C mit Azobisisobutyronitril als Initiator ausgeführt; man erhält nur dann ein über den ganzen Umsatz gleichbleibendes Kopolymerisat, wenn man von der «azeotropen» Monomerenmischung mit knapp 40 Mol-% Acrylnitril ausgeht. Die Fällungspolymerisation wird deshalb bevorzugt, weil bei Emulsions- und Perlpolymerisation die unterschiedliche Wasserlöslichkeit der beiden Komonomeren zu Verschiebungen des Monomerenverhältnisses in der organischen Phase und dadurch zu inhomogenen Kopolymerisaten führt[3,4]. Eine feine Verteilung des ausfallenden Kopolymerisats wird durch Zusatz von Polyvinylmethyläther bewirkt, der als Schutzkolloid dient. Die Polymerisation beginnt in einem Lösungsmittel (Monomere)/Fällungsmittel-Gemisch und endet in reinem Fällungsmittel; die anfängliche Monomerenkonzentration muß so niedrig gewählt werden, daß von Beginn der Polymerisation an Polymeres ausgefällt wird.

Analysen von Gel- und Solphase, Messungen der Zusammensetzung der Kopolymerisate und der Anfangsgeschwindigkeit der Fällungskopolymerisation von Styrol und Acrylnitril sowie ein Vergleich mit der Lösungspolymerisation ergeben, daß die

[1] US Pat. 2856272 (1953), Société de Saint-Gobain, Erfinder: A. E. M. BAEYAERT; *Plastics 25* (1960) 225.
[2] H. GERRENS, H. OHLINGER und R. FRICKER, *Makromol. Chem. 87* (1965) 209. H. GERRENS und D. J. STEIN, *Makromol. Chem. 87* (1965) 228.
[3] R. G. FORDYCE und E. C. CHAPIN, *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 581. R. G. FORDYCE und G. E. HAM, *J. Polymer Sci. 3* (1948) 891.
[4] G. MINO, *J. Polymer Sci. 22* (1956) 369.

Polymerisation im Anfangsstadium (bis etwa 5% Umsatz) vorwiegend in der Solphase abläuft. Man kann bei der azeotropen Kopolymerisation formal mit dem bekannten Gleichungssystem der Homopolymerisation rechnen. Die kinetischen Messungen und eine Bestimmung der Molgewichtsverteilung deuten darauf hin, daß der Kettenabbruch durch Kombination erfolgt. Die summarische Übertragungskonstante $\sum \frac{v_{\ddot{u}}}{v_w} = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$ und das Verhältnis

$$\frac{k_{ab}}{k_w^2} = 1{,}97 \cdot 10^2 \quad [\text{mol} \cdot \text{sec} \cdot \text{l}^{-1}]$$

von Abbruchskonstante zu Quadrat der Wachstumskonstante wurden bestimmt.

Mit zunehmendem Umsatz verlagert sich die Polymerisation aus der Solphase in die Gelphase. Diffusionsbehinderung der Abbruchsreaktion zwischen zwei wachsenden Polymerradikalen ergibt eine Abnahme der Abbruchsgeschwindigkeit und führt zu einer Erhöhung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit v_{Br} und des Polymerisationsgrades $\bar{P}_n$ (Trommsdorff-Effekt). $\bar{P}_n$ steigt jedoch stärker an, als der Erhöhung von v_{Br} entspricht, daraus kann auf das Auftreten von Verzweigungsreaktionen geschlossen werden.

Das Kopolymerisat fällt in kugelförmigen Teilchen aus; die Auswertung von Korngrößenverteilungen zeigt, daß die Ausbildung dieser Teilchen in zwei Schritten abläuft. Der erste Schritt besteht in der Ausfällung der Polymermoleküle und anschließenden Koaleszenz zu klaren Primärteilchen von der Größenordnung 10^{-3} cm. Im zweiten Schritt treten einige hundert Primärteilchen zu einem Sekundärteilchen von der Größenordnung 10^{-2} cm zusammen, das meist trübe Einschlüsse und Lunker enthält. Das Kopolymere der kleinen Primärteilchen wird vorwiegend in der Solphase gebildet, in der kein Trommsdorff-Effekt auftritt. Deshalb weisen Siebfraktionen mit großen Teilchendurchmessern oft wesentlich höhere Polymerisationsgrade auf als Fraktionen mit kleinen Teilchendurchmessern. Bei völlig auspolymerisierten Ansätzen ist die Gesamtoberfläche der Polymerteilchen der eingesetzten Schutzkolloidmenge proportional, 1 g Polyvinylmethyläther stabilisiert $3{,}5 \cdot 10^5$ cm² Oberfläche.

Eine auffällige Ähnlichkeit mit der Fällungspolymerisation findet sich bei der Herstellung von schlagfesten Polystyrolen und ABS-Polymerisaten[5]. Im einfachsten Fall beginnt man die Polymerisation mit der homogenen Lösung eines Polybutadiens in Styrol. Nach Bildung einer kleinen Menge von Polystyrol kommt es zu einer Phasentrennung, weil die beiden Polymeren miteinander unverträglich sind. Durch Pfropfpolymerisation von Styrol auf Polybutadien entsteht eine Art Schutzkolloid, das eine feine Verteilung der Kautschukphase im fertigen Polymerisat bewirkt. *Autoreferat*

[5] G. E. Molau, *J. Polymer Sci. A 3* (1965) 1267.

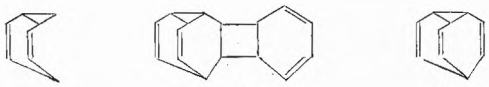
Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de Chimie

Sitzung vom 19. Januar 1966

Priv. Doz. Dr. G. Schröder (TH Karlsruhe), *Moleküle mit fluktuierenden Bindungen*[1]

Moleküle mit fluktuierenden Bindungen zeigen eine schnelle und reversible Valenzisomerisierung. Es ist darauf zu achten, daß nur die an der Valenzisomerisierung beteiligten Bindungen fluktuieren oder oszillieren. Zu diesen Molekülen zählen wir nur solche, bei denen die mittlere Lebensdauer der Valenzisomeren bei 0°C höchstens in der Größenordnung von 100 Sekunden liegt.

Auf chemischem Wege ist die schnelle und reversible Bindungsverschiebung wohl kaum zu erkennen. Der Nachweis gelingt durch NMR-Spektroskopie, da die Dauer der Besetzung einer Position mit gegebener magnetischer Umgebung durch ein Proton das NMR-Spektrum stark beeinflußt. Moleküle mit fluktuierenden Bindungen sind z. B. Cyclooctatetraen und einige seiner Derivate, ungesättigte Siebenringsysteme, Homotropiliden (I)[1], überbrückte Homotropilidensysteme (z. B. II) sowie Bullvalen (III) und substituierte Bullvalene. Die Klasse der Bullvalene ist besonders interessant, da hier die Kohlenstoffatome unablässig ihre Plätze tauschen.



I II III

Die Synthese des Bullvalens ist überraschend einfach. Beim Erhitzen von Cyclooctatetraen entsteht das Dimere (II). Photolyse ergibt Bullvalen. Man erhält so aus 100 g Cyclooctatetraen in einer zweistufigen Synthese wenigstens 10 bis 12 g Bullvalen.

Bullvalen repräsentiert während eines gewissen Zeitintervalls ein System von 1,2 Millionen strukturgleichen Valenzisomeren[2]. Bei einem mono- oder auch höhersubstituierten Bullvalen haben wir die gleiche Anzahl an Valenzisomeren, die zum Unterschied zum Bullvalen aber nicht alle strukturgleich sind. Während beim Bullvalen die Valenzisomerisierung durch *eine* Geschwindigkeit charakterisiert wird, muß man bei monosubstituierten Bullvalenen *sieben* elementare Isomerisierungsgeschwindigkeiten unterscheiden. Um Größe und Einfluß einiger dieser sieben Isomerisierungsgeschwindigkeiten abschätzen zu können, wurden einige monosubstituierte Bullvalene synthetisiert und NMR-spektroskopisch untersucht.

[1] Vgl. auch G. Schröder, J. F. M. Oth und R. Merenyi, *Angew. Chem. 77* (1965) 774.

[2] z. B. W. von E. Doering und W. R. Roth, *Angew. Chem. 75* (1963) 27.

Autoreferat

Sitzung vom 9. Februar 1966

Dr. P. Zeller (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), *Entwicklung eines neuen Typs von Cytostatica*

Die Entdeckung der antituberkulösen Wirkung des Isonicotinsäurehydrazids und der antidepressiven Eigenschaften aliphatischer und araliphatischer Hydrazine haben der Erforschung der biologischen Effekte substituierter Hydrazine neuen Auftrieb gegeben. Im Laufe solcher Untersuchungen wurde die cytostatische Wirkung von N_1-Methyl-N_2-benzylhydrazin gefunden. Durch systematische Variation wurde die Struktur I als essentiell für die Wirkung erkannt.

$$R{-}CH_2{-}NH{-}NH{-}CH_3$$

I

Wenn der Rest R in I aliphatisch, cycloaliphatisch oder heterozyklisch gewählt wurde, erhielt man meist schwach wirksame Verbindungen. Gute Wirkung resultierte, wenn R einen substituierten Phenylrest bedeutet. Aus mehreren hundert Verbindungen wurde das Präparat II (Natulan ®) für die ausgedehnten tierexperimentellen und klinischen Versuche ausgewählt.

II

Natulan entfaltet eine starke cytostatische Wirkung gegen eine größere Zahl von transplantablen Tumoren bei Mäusen und Ratten. Über den Wirkungsmechanismus ist noch wenig bekannt, doch scheint er von demjenigen bekannter Cytostatica verschieden zu sein. Auf Grund dieser Vermutung wurde erwartet, daß in der Klinik keine Kreuzresistenz zu bekannten Krebsmitteln auftreten sollte, und dies war auch der Fall. Über den Metabolismus ist bisher bekanntgeworden, daß die erste Stufe der Umwandlung im Organismus in der Oxydation zum Azoderivat besteht, wobei Wasserstoffperoxyd oder oxydierende Radikale entstehen. Die Methylgruppe des Methylhydrazinteils wurde bisher in Form von Methylamin und CO_2 in der Ausatmungsluft festgestellt. In der Klinik hat sich Natulan bisher zur Behandlung von malignen Lymphogranulomatosen bewährt. *Autoreferat*

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Dezember 1965, verglichen mit Dezember des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Dezember 1965	Total Jan.-Dez. 1965	Dezember 1964	Total Jan.-Dez. 1964	Dezember 1965	Total Jan.-Dez. 1965	Dezember 1964	Total Jan.-Dez. 1964
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	4028	41056	3653	38190	15048	177538	14045	161458
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	103318	815432	70650	708529	37165	517892	44502	483347
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	52499	569968	40263	498133	12728	96897	8070	85957
Düngemittel	*31a*	476	4199	321	3800	5636	47543	2913	44659
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	58894	627843	56092	620180	9421	131365	13301	130093
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	9856	111508	8151	92906	5711	61905	5303	56182
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	5364	57467	5457	56328	3681	43205	3460	39667
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	693	6815	522	7809	1763	16498	1046	14463
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	584	3216	233	2558	146	4406	300	4359
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	*37c*	25	254	17	148	590	5070	399	4961
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	21374	156981	11210	125354	8838	98620	7231	84708
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	12562	141708	9363	120604	26630	290182	23371	251677
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div.*e*	3211	40551	3782	44883	17892	199878	20062	207861
Total		272884	2576998	209714	2319422	145249	1690999	144003	1569392
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:			+ 30,1 %	+ 11,1 %			+ 0,9 %	+ 7,7 %	

Zur Beachtung. Die Ergebnisse der Monatsstatistik, die noch Abänderungen erfahren können, sind als provisorisch zu betrachten. Die endgültigen Resultate erfolgen in der Jahresstatistik.

a Ohne Position 3101. – *b* Ohne Position 3607.10 – *c* Nur Position 3708.01. – *d* Ohne Position 3907. – *e* 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* 2705.01, 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – *40* 4006.10/20/30. – *48* 4812.01. – *59* 5910.01.

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Dezember 1965, kumulativ für Januar – Dezember 1965, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Dezember 1965	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Dez. 1965	Dezember 1964	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Dez. 1964
Maschinen und Apparate	323 150	24,8	2 872 391	258 966	24,1	2 604 356
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	78 563	6,0	752 015	61 589	5,7	636 969
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	56 134	4,3	555 049	50 932	4,8	489 265
Diverse Fahrzeuge	10 968	0,8	87 316	5 493	0,5	60 558
Diverse Metalle	75 587	5,8	783 044	57 897	5,4	637 915
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	40 618	3,1	500 305	31 542	2,9	380 972
Uhren	184 103	14,1	1 798 473	162 023	15,1	1 630 768
Chemische Erzeugnisse	272 884	20,9	2 576 998	209 714	19,5	2 319 422
Textilien*	115 526	8,9	1 289 305	105 696	9,8	1 225 413
Erzeugnisse übriger Industrien	148 000	11,3	1 646 153	131 309	12,2	1 476 005
Total	1 305 533	100,0	12 861 049	1 075 161	100,0	11 461 643
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 21,4 %		+ 12,2 %			

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Dezember 1965	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Dez. 1965	Dezember 1964	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Dez. 1964
Maschinen und Apparate	155 617	10,8	1 646 832	140 660	10,6	1 739 160
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	74 017	5,1	746 169	63 355	4,8	690 992
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	28 616	2,0	311 667	25 907	2,0	275 929
Diverse Fahrzeuge	101 687	7,0	1 411 609	91 673	6,9	1 412 861
Diverse Metalle	169 074	11,7	1 947 670	181 925	13,7	1 820 063
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	49 314	3,4	510 322	38 656	2,9	468 695
Uhren	7 063	0,5	75 062	5 389	0,4	58 952
Chemische Erzeugnisse	145 249	10,0	1 690 999	144 003	10,9	1 569 392
Textilien*	123 040	8,5	1 453 579	121 259	9,1	1 491 460
Erzeugnisse übriger Industrien	591 832	41,0	6 132 527	512 865	38,7	6 013 258
Total	1 445 509	100,0	15 926 436	1 325 692	100,0	15 540 762
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 9,0 %		+ 2,5 %			

* Ohne Position 5910.01

Sudan

Die Regierung hat das Antragsverfahren für Einfuhrlizenzen neu geregelt. Allen Anträgen auf Einfuhrgenehmigungen müssen nunmehr drei Kopien einer Proforma-Rechnung beigefügt werden, die vom Hersteller einer Ware oder von seinem offiziellen Händler ausgestellt sein müssen. Damit will die Regierung Preissteigerungen durch den Zwischenhandel verhindern.

Tunesien

Seit kurzem wird infolge Devisenknappheit eine Importlizenz für liberalisierte Waren nicht mehr automatisch erteilt. Der ausländische Lieferant muß sich deshalb vor der Verschiffung einer Sendung versichern, ob dem Importeur in Tunesien eine gültige Einfuhrlizenz erteilt wurde.

Brasilien

Gemäß Rundschreiben der Zentralbank Nr. 23 ist ab 18. Januar 1966 für alle Verkaufskontrakte von Termindevisen das Garantiedepot von 100% des Kontraktwertes in Cruzeiros auf 25% reduziert worden.

Rhodesien

Rhodesien beabsichtigt, die Einfuhrkontrolle für die Periode April bis Juli 1966 zu lockern. Dabei wird es sich wahrscheinlich lediglich um eine Erhöhung der bisherigen Quoten handeln und nicht um eine Ausweitung der Warenliste. Einfuhranträge können von den rhodesischen Importeuren seit dem 24. Januar 1966 eingereicht werden. Ferner sollen die Einfuhren auch insofern erleichtert werden, als die Einfuhrlizenzen ab April 1966 eine Laufzeit von sechs Monaten statt wie bisher von vier Monaten haben werden.

Sierra Leone

Gemäß Verordnung des Finanzministeriums vom 1. Dezember 1965 wurden praktisch alle Zollansätze um 10 oder 25% erhöht.

Philippinen

Die Regierung hat mit Wirkung ab 15. Januar 1966 die Einfuhrzölle – u. a. auch für Chemikalien – erhöht. Damit soll die einheimische Wirtschaft geschützt werden.

Libyen

Die Nationalbank of Libya hat an die Geschäftsbanken eine Weisung gerichtet, wonach Bürgschaften von Nichtansässigen für im Lande Wohnhafte nicht mehr gestattet sind. Somit können ausländische Firmen für ihre Filialen in Libyen keine Bürgschaften mehr eingehen. Die Niederlassungen müssen Bankgarantien und dergleichen aus eigenem Kapital in Libyen stellen.

Zambia

Zambia hat alle Zollpräferenzen aufgehoben und die bisherigen vier unterschiedlichen Zollansätze vereinheitlicht. Für England und die Commonwealth-Länder wird die Aufhebung der Empire-Präferenzen eine Erhöhung der Zölle bedeuten, während die Ansätze für die übrigen Länder leicht gesenkt werden dürften.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Schweizerisches Lebensmittelbuch, Erster Band: *Allgemeiner Teil.* Bearbeitet von der Schweizerischen Lebensmittelbuchkommission und dem Eidgenössischen Gesundheitsamt. 5., völlig neu bearbeitete Auflage. XX + 857 Seiten. Verlag Eidgenössische Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1964. Gebunden Fr. 75.–. – Das *Schweizerische Lebensmittelbuch* ist definiert als amtliche schweizerische Sammlung der Methoden für die Untersuchung und der Grundsätze zur Beurteilung von Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen. Seit der letzten einbändigen Auflage aus dem Jahre 1937 hat die analytische Chemie in den methodischen Möglichkeiten einen Aufschwung von der Art eines Potentialsprungs erlebt. Der Einbezug dieser Vielfalt neuer Methoden sowie die grundsätzliche Behandlung der herkömmlichen Analytik führte bei der heutigen Neuauflage notgedrungen dazu, daß die Darstellung der theoretischen Grundlagen wie auch die Beschreibung der Anwendungsmöglichkeiten der verschiedenen analytischen Verfahren in der Lebensmittelchemie in einem gesonderten ersten Band zusammengefaßt werden mußten. – Dieser erste, allgemeine Teil liegt nun in einem Umfange vor, der bereits denjenigen der gesamten 4. Auflage erheblich überschreitet. Unter der Gesamtredaktion von Professor O. Högl, ehemals Chef der Abteilung Lebensmittelkontrolle am Eidgenössischen Gesundheitsamt, haben an die 35 Autoren in nahezu ebensoviel Kapiteln eine Fülle von elementarem und speziellem Wissensstoff zusammengetragen, so daß der Praktiker der analytischen Chemie und insbesondere der Lebensmittelchemiker dem Werk für ihre Arbeiten jederzeit wertvolle grundlegende Informationen entnehmen können. Gerade der Praktiker, der bei der Überprüfung und Neuentwicklung von Methoden immer wieder an die Basisprobleme herangeführt wird, weiß ein derart zuverlässiges Wissensgerüst zu schätzen. Eine Auswahl der wichtigsten Kapitel sei nachstehend genannt, um ein Bild zu vermitteln über die Reichhaltigkeit des Inhaltes: Fehlermöglichkeiten bei lebensmittelchemischen Untersuchungen, Sinnenprüfung, Mikroskopie, Prüfung auf Verschmutzung, Chromatographie und verwandte Methoden, Optische Methoden, Elektrische Methoden, Radioaktivität, Bestimmung der chemischen Grundbestandteile eines Lebensmittels wie Wasser, Stickstoff, Fett, Kohlehydrate usw., Bakteriologie und Serologie, Vitaminbestimmungen, Enzyme, Nährwert der Lebensmittel. – Die Kapitel enthalten teilweise zahlreiche ausführungsreife und erprobte Nachweis- und Bestimmungsmethoden, welche das Buch neben seinem Charakter als Grundlagenwerk vor allem zum Laboratoriumsbuch stempeln. Besonders zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang die Aufnahme der Tabellen zur bewährten Zuckerbestimmung nach Potterat/Eschmann, ferner die ausführlichen Alkohol- und Extrakttabellen, die nun auf den für die Praxis angenehmen Dichtewerten 20°/20° basieren. Den Kapiteln sind eine mehr oder weniger große Zahl von Literaturzitaten beigegeben, bei welchen man höchstens die Angabe vermißt, bis zu welchem Zeitpunkt sie jeweils berücksichtigt werden konnten. – Das schöne Gemeinschaftswerk hat seit seinem Erscheinen die Bewährungsprobe im Laboratorium des Berichterstatters längst mit bestem Erfolg bestanden. Es ist ihm große Verbreitung zu wünschen. *E. Baumgartner*

Dünnschichtchromatographie. Von K. Randerath. 2., neubearbeitete und erweiterte Auflage. Monographie Nr. 78 zu «Angewandte Chemie» und «Chemie-Ingenieur-Technik». XV + 291 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1965. Gebunden DM 28,–. – Die neue, etwa um 20% erweiterte Auflage hat den Charakter und die allgemeinen Vorzüge der ersten Auflage durchaus beibehalten (s. *Chimia 17* [1963] 60) und ist auf den technisch neuesten Stand gebracht worden; außer dem methodischen Teil haben davon insbesondere die Kapital über Steroide, Lipide und Nucleotide profitiert, am besten das dem Verfasser besonders nahe liegende letztgenannte Gebiet. Wenn das Buch auch für den Routinier viele Anregungen bringt, so erscheint es doch in erster Linie geeignet, in diese spezielle Methodik einzuführen. Hinweise auf die automatische Ausbildung von Lösungsmittelgradienten während des Laufes sowie auf die bevorzugte Eignung dieser oder jener Trennkammer für Lösungsmittelsysteme bestimmter Zusammensetzung sind kaum zu finden. Es ist bei der sonst so vorzüglichen Darstellung auch schade, daß keine objektiven Angaben zu finden sind, wann Dünnschichtchromatographie und wann andere der zahlreichen und auf gewissen Gebieten mehr leistenden chromatographischen Methoden zu empfehlen sind. Solche Angaben für alle Spezialgebiete gehen aber sicher über die Möglichkeiten eines einzelnen Autors hinaus, dessen Buch sonst uneingeschränkt empfohlen werden kann. *R. Neher*

The Alkaloids. Chemistry and Physiology. Vol. VIII: *The Indole Alkaloids.* Von R. H. F. Manske. XVI + 861 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden $ 32.00, Fr. 126.–. – Für den an Naturstoffen interessierten Chemiker ist der «Manske» als bestbekanntes Nachschlagewerk und Lehrbuch der Alkaloide schon so sehr zum Begriff geworden, daß sich eigentlich Worte der Empfehlung erübrigten. Und doch galt es, im neusten Band noch einige Mängel zu beheben, die seinen Vorgängern angehaftet hatten, wie z. B. die allzu lange Verweilzeit zwischen Redaktionsschluß und Erscheinen. – Band VIII behandelt ausschließlich die Gruppe der Indolalkaloide. Waren dieser Materie im 1960 erschienenen Band VII schon 200 Seiten gewidmet, so beleuchtet der heute vorliegende vierfache Textumfang sehr deutlich die großen Fortschritte auf diesem Gebiet. Die früheren Referate über Indolalkaloide (Bände II und VII) waren jeweils einem einzelnen Autor anvertraut worden. Nun drängte aber die zunehmende Fülle und Differenzierung des Stoffes zu einer Aufteilung, und der neue Band gliedert sich demnach in zweiundzwanzig, meist nach Ringsystemen abgegrenzte Kapitel, die von zwölf kompetenten Fachgelehrten verfaßt worden sind. Die meisten dieser Autoren stehen in sehr engem Kontakt mit ihren Forschungsgebieten, was ihnen erlaubt, die Hauptprobleme klar herauszuschälen und auch die neusten Entwicklungen (Literatur bis 1964) zu berücksichtigen. – Abgesehen von einigen Umstellungen in der Reihenfolge ist die thematische Gliederung weitgehend dieselbe geblieben wie in Band VII. Die Ajmalin-Sarpagin-Gruppe wird jedoch, entsprechend ihrer strukturellen Sonderstellung, in einem eigenen Kapitel untergebracht. Unter dem Titel «Chinazolinocarboline» finden wir eine Anzahl strukturähnlicher Rutaceen-Alkaloide vereinigt. Neu erscheinen in zusammengefaßter Form die Pentaceras- und Eburnamin-(Hunteria)-Vincamin-Alkaloide. Schließlich sei auf die sehr eingehende Behandlung der Aspidosperma-Alkaloide und verwandter Strukturtypen hingewiesen (etwa 180 Seiten). – Klare räumliche Formelbilder komplizierter Ringsysteme und eine zeitgemäße Formulierung der Reaktionsabläufe, wie sie hier zu finden sind, bilden die Voraussetzung für eine gut verständliche Darstellung. Entsprechend ihrer zentralen Bedeutung für die Strukturaufklärung komplexer Naturstoffmoleküle wird den physikalisch-analytischen Methoden (Kernresonanz- und Massenspektrographie usw.) der gebührende Platz eingeräumt. Die Übersicht wird erleichtert durch Alkaloidtabellen und Kreuzreferenzen zur Literatur früherer Bände. Leider ist das Sachregister nur kurz gehalten und beschränkt sich auf botanische Bezeichnungen und die Namen der eingehender behandelten Alkaloide. – Das Werk macht einen vorzüglichen Gesamteindruck und wird sich zweifellos in weiten Kreisen als sehr nützlich erweisen. *J. M. Müller*

Trockner einteilen, ordnen, benennen, benummern. Von K. KRÖLL. Schilde-Schriftenreihe, Band 6. 53 Seiten. Benno Schilde, Maschinenbau-AG, Bad Hersfeld 1965. Broschiert. – Das vorliegende Buch bietet eine freigewählte und zweckmäßige Klassifizierung des außerordentlich mannigfaltigen Apparatewesens der modernen Trocknungstechnik an. Der Autor geht bei der Einteilung der Trockner von acht Konstruktionsmerkmalen aus. Die wichtigsten drei davon sind der Druck- und Temperaturbereich, in dem die Apparate arbeiten; die Art, wie sie die Energie zum Gut führen, und die Art der Gutsförderung. Nach diesen Merkmalen geordnet ergibt sich ein System der Trockner, welches eine eindeutige Benennung und Numerierung der zahlreichen Typen erlaubt. Die Rangordnung der Klassen richtet sich überdies nach der natürlichen Reihenfolge, wie die verschiedenen Trockner historisch auftraten. In der Tafel 3, die das Kernstück des Büchleins darstellt, sind 81 der wichtigsten Trockner nach diesem System zusammen mit ihren gebräuchlichen Namen und Verwendungszwecken tabelliert. – Den Hauptkapiteln des Buches, in welchen das Ordnungssystem erörtert wird, schließen sich 29 Aufnahmen und 2 Arbeitsschemata von industriellen Trocknungsanlagen mit Benennung und Ordnungsnummer an. Am Schluß findet sich ein Kapitel über die technischen Fragen beim Bestellen von Trocknern. – Die Nützlichkeit einer solchen Klassifizierung für den Konstrukteur, Verfahrensingenieur, Dokumentator und Kaufmann ist offenbar. Wie bei jeder Systematisierung ergeben sich auch hier «weiße Flecken», die dem Fachmann zu neuen Ideen verhelfen können. Das Buch ist jedem zu empfehlen, der irgendwie mit diesem Zweig der chemischen Verfahrenstechnik zu tun hat. *S. Gál*

Progress in Reaction Kinetics, Vol. 3. Herausgegeben von G. PORTER. VIII + 515 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1965. Gebunden £ 5. – Da ein einzelner selbst auf einem begrenzten Gebiet kaum mehr alle erscheinenden Arbeiten lesen, geschweige denn verdauen kann, ist es in den letzten Jahren üblich geworden, zusammenfassende Werke herauszugeben, die, von verschiedenen Autoren geschrieben, in mehr oder regelmäßigen Abständen erscheinen. Infolge der Vielzahl dieser Serien ist es dabei nicht immer zu vermeiden, daß einzelne Gebiete gleichzeitig an verschiedenen Orten behandelt werden. Leider sind einzelne Kapitel dieses vorliegenden Buches dieser Duplizität zum Opfer gefallen. Der Inhalt erstreckt sich auf Radikalreaktionen verschiedenster Art, von Wasserstoffatomen bis zu Hochpolymeren, wie auch auf schnelle Reaktionen, die ja zusehends an Bedeutung gewinnen, und auf theoretische Betrachtungen über bimolekulare Reaktionen. Ein Verzeichnis aller Reaktionen, die in den ersten drei Bänden behandelt wurden, erleichtert die Übersicht. – Aus Gründen, die hier nicht zur Diskussion stehen, hat sich die Herausgabe dieses Bandes verzögert. Deshalb datieren einzelne Artikel im wesentlichen aus dem Jahr 1963. Der Band wendet sich vor allem an denjenigen, der sich für Radikalreaktionen interessiert. Es hieße Eulen nach Athen tragen, wollte man das hohe Niveau dieser Serie noch speziell hervorheben. Aber gerade darum kann ich mir eine gewisse Kritik an die Adresse des Herausgebers nicht versagen: Es sollte beispielsweise nicht vorkommen, daß in ein und demselben Band verschiedene Reaktionskonstanten für die gleiche fundamentale Reaktion angegeben werden. Es wäre ferner zu begrüßen, wenn die einzelnen Kapitel unter einen gemeinsamen Nenner gestellt würden. Im vorliegenden Fall wäre es sicher möglich gewesen, eine recht schöne Zusammenfassung über den heutigen Stand unserer Kenntnisse von Radikalreaktionen zu geben. Diese Kritik soll keineswegs den Wert dieses guten Buches herabmindern; es will mir aber scheinen, daß angesichts der momentanen Flut von «reviews» eine straffere Konzentration innerhalb eines Bandes angezeigt wäre. *Tino Gäumann*

Crystal Structures of Minerals. Von L. BRAGG und G. F. CLARINGBULL. The Crystalline State, Vol. 4. X + 409 Seiten. Verlag Bell, London 1965. Gebunden 70 s. – Das Buch von Sir LAWRENCE BRAGG *Atomic Structure of Minerals* (1937) ist seit langem vergriffen. In der Zwischenzeit sind viele Mineralstrukturen neu bestimmt worden. Eine Neubearbeitung des gesamten Stoffes drängte sich daher auf. Diese liegt nun in der Form von Band 4 des Werkes *The Crystalline State* vor. Die Haupteinteilung der Strukturen nach chemischen Gesichtspunkten ist beibehalten worden (1. Geometry of Crystal Patterns, 2. Some Factors governing the Structures of Minerals, 3. Elements, 4. Halides, 5. Sulphides, Arsenides and related Compounds, 6. Oxides, 7. Oxygen Compounds, 8. The Structure of Silicates, 9. Silicates containing separate SiO_4 groups, 10. Alumino-Silicates, 11. Double Tetrahedra and Ring Silicates, 12. Chain Silicates, 13. Sheet Silicates, 14. Framework Silicates: The Feldspars, 15. Framework Silicates: Zeolites and Others). Die Feldspäte (Kapitel 14) erfuhren eine sorgfältige Sonderbearbeitung durch W. H. TAYLOR. Viele wichtige Mineralstrukturen sind beschrieben und durch Figuren veranschaulicht worden. (Es ist schade, daß in den Büchern für das MoS_2 immer wieder die alte Figur aus den Strukturberichten übernommen wird, welche die S...S-Bindungen zwischen den Schichten in gleicher Stärke wie die [Mo—S]-Bindungen angeben). Literaturlisten über nicht im Text behandelte Strukturen sind jedem Kapitel beigegeben worden. – Das Buch stellt für jeden mineralogisch orientierten Kristallographen ein unentbehrliches Werkzeug dar, das wärmstens empfohlen werden kann.
W. Nowacki

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 3., völlig neu gestaltete Auflage. 16. Band: *Soja bis Terpentinöl.* Herausgegeben von W. FOERST. XII + 779 Seiten. Verlag Urban & Schwarzenberg, München/Berlin 1965. Gebunden DM 182,–. – Der neue Band umfaßt 36 Stichworte. Die Beziehung zwischen Zusammensetzung und Vorgeschichte der «*Stähle*» und ihren Eigenschaften wird in einer ausgezeichneten Abhandlung herausgestellt (135 Seiten), in welcher Chemiker und Ingenieure Richtlinien zur Auswahl geeigneter Werkstoffe für spezielle Zwecke erhalten. Der Abschnitt über «*Sprit*» (62 Seiten) geht auf die Herstellung und Reinigung des Gärungsäthylalkohols und anschließend auf die Spirituosen ein. Aktuell und aufschlußreich ist darin ein kurzer Artikel zum Thema «Physiologie und Toxikologie». Das Stichwort «*Sprengstoffe*» (54 Seiten) behandelt nicht nur die chemische Seite; spezielle Erwähnung finden u. a. Explosionseigenschaften, Prüfung, Sicherheitsmaßnahmen, Gesetzgebung. Die «*Sulfonsäuren*», ihre Eigenschaften, Herstellung, Verwendung und die Beschreibung einzelner Sulfonsäuren und Derivate, beanspruchen 53 Seiten. Wichtig sind die jedem Abschnitt vorausgestellten Hinweise über andere im «Ullmann» behandelte verwandte Themata, so z. B. im Zusammenhang mit den Sulfonsäuren die Erwähnung des Stichwortes «Waschmittel». Den «*Sulfonamiden*» und chemotherapeutisch wirksamen Sulfonen sind 37 Seiten gewidmet. Drei weitere Abschnitte gehen auf «*Strontium*», «*Tantal*», «*Tellur*» und ihre Verbindungen ein. Dem «*Stickstoff*» und den «*anorganischen Stickstoffverbindungen*» stehen nur 10 Seiten zur Verfügung, da die technisch wichtigen anorganischen Stickstoffverbindungen an anderer Stelle ausführlich zur Darstellung gelangen. Die notwendigen Hinweise auf die entsprechenden Kapitel im «Ullmann» sind vollständig und übersichtlich angeführt. Der Abschnitt «*Strahlenchemie*» (30 Seiten) befaßt sich mit den Reaktionen durch energiereiche Strahlen, den Strahlenquellen, der Bestrahlungsdosis, dem Mechanismus der Strahlenreaktionen und mit Beispielen zur präparativen Anwendung. Abschließend werden die photochemischen Reaktionen besprochen. Neben der willkürlichen Auswahl von Stichworten seien noch beiläufig erwähnt (Seitenzahl in Klammer): Steinkohle (41), Teer und Pech (45), Synthesegas (37), Speisefett und -öle (29), Stärke (42), Tabak (14), Tee (6), Terpene (12), Terpentinöl (11), Steroide (14), Styrol (16), Terephthalsäure (14), Tenside (18). Mit dem Erscheinen des sechzehnten Bandes nähert sich das wertvolle Nachschlagewerk ULLMANNS allmählich dem Abschluß. Hoffen wir, daß diese führende deutschsprachige Encyklopädie bald vollständig vorliegt! *H. Ammann*

Acid-Base Equilibria. Von E. J. KING. The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, Topic 15, Vol. 4. XII + 341 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1965. Gebunden £ 6.–. – Die *International Encyclopedia*, deren 4. Band vorliegt, soll in etwa hundert Bänden alle zwischen der Chemie und Physik liegenden Gebiete erschöpfend darstellen. Der zu besprechende Band macht einen ausgezeichneten Eindruck. Der Autor befaßt sich allerdings lediglich mit der auf das Proton zurückzuführenden Acidität, deren Phänomene aber mit jeder nur wünschbaren Exaktheit und Vollständigkeit beschrieben werden. – Die Kapitel 2 bis 6 behandeln die Methoden zur Bestimmung der Aciditätskonstanten von Protonsäuren, die auf der Auswertung von Leitfähigkeitsmessungen, EMK-Messungen oder optischen oder kinetischen Daten beruht. Neben diesen üblichen Verfahren werden auch weniger gebräuchliche beschrieben, nämlich die Verwendung von Verteilungskoeffizienten von Molekelsäuren oder Molekelbasen zwischen Gasphase und Lösungsphase oder zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsphasen, sowie die Möglichkeit, die IR-, Raman- und Protonresonanzspektroskopie für spezielle Aufgaben heranzuziehen. Der Behandlung mehrprotoniger Säuren ist ein spezielles Kapitel gewidmet. Für jede der verschiedenen Methoden werden Zahlenbeispiele gegeben, aus denen klar hervorgeht, wie man mit den beobachteten Meßdaten umzugehen hat. Besonders wichtig ist das Kapitel: «The *p*H-Scale», dessen Studium man für

jeden obligatorisch erklären sollte, der den *p*H-Begriff verwendet. In weiteren Kapiteln kommen die Beziehungen zwischen Acidität und Molekularstruktur, die Temperaturkoeffizienten der Aciditätskonstanten, die Mediumeffekte, die Behandlung protolytischer Gleichgewichte in nichtwässerigen Lösungsmitteln und die Aciditätsfunktionen zur Sprache. – Jeder, der sich mit der Chemie des Protons beschäftigt, wird dieses Buch begrüßen, weil darin alle Grundlagen, die man sich sonst aus verschiedenen Monographien zusammensuchen mußte, in einem einzigen Band vereinigt sind.

G. Schwarzenbach

Humidity and Moisture. Measurement and Control in Science and Industry. Herausgegeben von A. Wexler. Band 4 der *Principles and Methods of Measuring Moisture in Liquids and Solids*, Herausgeber: P. N. Winn. XIV + 333 Seiten. Reinhold Publishing Corp., New York 1965. Gebunden $ 20.00. – Das Buch ist der vierte und letzte Band einer Serie von Veröffentlichungen über das «International Symposium on Humidity and Moisture», welches vom 20. bis 23. Mai 1963 in Washington (D.C.) stattgefunden hat. Die ersten drei Bände behandeln die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes in Gasen, während der vorliegende Band diejenigen Vorträge enthält, die sich mit der Methodik der Feuchtigkeitsmessungen in Flüssigkeiten und festen Körpern befassen. Es sind dies Arbeiten vor allem amerikanischer Forscher aus den Gebieten der Bodenkunde, Meteorologie, Agronomie, Bauindustrie, Klimatechnik usw. – Das Buch ist in zwei Teile gegliedert. Der Teil A trägt den Titel «Prinzipien und Methoden der Bestimmung von Feuchtigkeit in Flüssigkeiten und festen Körpern». Im Abschnitt 1 sind zehn Beiträge unter dem Titel «Physikalische und chemische Methoden» zusammengestellt. Der Abschnitt 2 enthält neun Arbeiten über die Feuchtigkeitsbestimmung mit Hilfe von Dielektrizitäts-, Widerstands- und Kapazitätsmessungen. Der Abschnitt 3 bringt acht weitere Beiträge zum Thema «Nucleare Methoden», wie die magnetische Kernresonanz, Neutronenzerstreuung und Isotopentechnik. Teil B ist betitelt «Wechselwirkungen zwischen Feuchtigkeit und festen Körpern» und hat im Abschnitt 1 drei Arbeiten über die Theorie der Wasserbindung in kapillarporösen Materialien und im Tonerde-Wasser-System. Der Abschnitt 2, «Experimentelles», enthält sechs weitere Beiträge über Wasserdampfdurchlässigkeit, Sorptionskinetik, dimensionale Quellung usw. – Das Buch erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, vermittelt aber ein gutes Bild vom heutigen Stand der Feuchtigkeitsmessungen mit dem Hauptgewicht auf den sogenannten Feldmethoden, die die kontinuierliche Messung an Ort und Stelle und ohne Zerstörung des Materials ermöglichen. Es enthält viele Angaben und Hinweise für jedermann, der mit den theoretischen und praktischen Aspekten der Feuchtigkeitsmessungen beschäftigt ist.

S. Gál

Spectroscopic Techniques in Organic Chemistry. Von A. J. Baker und T. Cairns. Spectroscopy in Education, Vol. 2. IV + 87 Seiten. Verlag Heyden & Son Limited, London 1965. Ringheft 21 s. – Es handelt sich bei diesem Werk um einen zweiten Band in einer Reihe, die vorwiegend dem Unterricht auf dem Gebiete der Spektroskopie gewidmet ist. Im Hinblick auf den Einsatz der Infrarot-, Kernresonanz-, Massen- und Elektronenspektroskopie (Spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich) in der Strukturaufklärung organischer Verbindungen beabsichtigen die Autoren, in diesem Band je eine Einführung in die Grundlagen, in die Arbeitstechnik sowie die Anwendung der vier Methoden zu geben, wobei eine Reihe beigehefteter Korrelationstabellen die Interpretation der Daten erleichtern soll. Leider sind die Autoren bei dieser an sich sehr lobenswerten Absicht stehengeblieben. Der Aufbau des Werkes läßt sehr zu wünschen übrig und läßt darauf schließen, daß lediglich eine Reihe von Vorlesungsnotizen etwas unglücklich sortiert und zu einem Band vereint wurden. Die Einführungen in die vier spektroskopischen Methoden, die auf Grund des zur Verfügung stehenden Raumes selbstverständlich sehr knapp ausfallen mußten, sind verworren und enthalten schwerwiegende Fehler. So ist z.B. auf S. 1 in der Einführung zur Infrarotspektroskopie zu lesen: "Since each different chemical bond in the molecule has a different dipole moment, absorption of radiation will occur over a range of frequencies." In der Einführung zur Spektroskopie im ultravioletten Spektralbereich werden die elektronischen Energieniveaus folgendermaßen formuliert (S. 63):

$$E = \left(e + \tfrac{1}{2}\right) h\nu_0 c$$

h = Planck's const.
c = Velocity of light
e = Electronic quantum number
ν_0 = Fundamental vibration frequency

Es hat sich hier offensichtlich ein Durcheinander von Infrarot- und Elektronenspektroskopie eingenistet, wobei die auf dem europäischen Kontinent unbekannte «Electronic quantum number» darauf schließen läßt, daß nicht nur der Druckfehlerteufel am Werk war. Die eindeutig fehlende Sorgfalt kommt auch darin zum Ausdruck, daß eine Reihe aus anderen Werken übernommene Kernresonanzspektren ohne Koordinatensysteme präsentiert werden und somit weitgehend unbrauchbar sind. Es ist zu bedauern, daß derartige Werke in der heutigen Flut von Veröffentlichungen den Weg zum Buchhandel und in die Hände von Studenten finden, doch bleibt immerhin die Hoffnung, daß Studierende vor diesem Werk gewarnt werden.

W. Simon

Handbuch der Lebensmittelchemie, Band 1: *Die Bestandteile der Lebensmittel.* Von J. Schormüller. XXVIII + 1288 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1965. Gebunden DM 298,– (Subskriptionspreis DM 238,40). – Vor 33 Jahren begann der Springer-Verlag mit der Herausgabe eines Handbuches der Lebensmittelchemie, welches in neuer Konzeption das grundlegende Werk der Jahrhundertwende *Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel* von J. König ablöste. Heute ist es wiederum der Springer-Verlag, welcher in verdienstvoller Weise unter der Gesamtleitung von J. Schormüller das *Handbuch der Lebensmittelchemie,* zwar nicht in neuer Konzeption, aber in völliger Neuredaktion als Zusammenfassung des gesamten Wissensstoffes über die Lebensmittelchemie erneut herausgibt. In diesem, in einem Umfang von zehn Bänden vorgesehenen Werk wird nicht nur das Basiswissen, sondern auch der unverhältnismäßig große Wissenszuwachs der letzten dreißig Jahre auf dem gesamten Gebiete der Lebensmittelchemie zur zusammenfassenden Darstellung gelangen. Wiewohl die Lebensmittelchemie ein Spezialgebiet ist, läßt schon die Seitenzahl des ersten Bandes erkennen, daß der Umfang dieses Zweiges der Chemie entsprechend seiner Bedeutung beachtlich ist. – Dieser erste Band beginnt mit einer an Einzelangaben überaus reichen und interessanten Geschichte der Lebensmittelwissenschaft und -kontrolle. Über die mannigfachen Forschungsprobleme und den Aufgabenbereich der Lebensmittelwissenschaft berichtet in schöner und klarer Übersicht ein weiteres Kapitel. Den Hauptteil des ersten Bandes bilden die 17 Kapitel, in welchen die zahlreichen Komponentenklassen der Lebensmittel eingehend besprochen werden. Wenn auch die Unterteilung in Kapitel gegenüber der früheren Ausgabe nicht erheblich verändert ist, so fällt doch auf, daß die vielen in der Zwischenzeit gewonnenen Erkenntnisse zu einer knapperen Darstellung führen mußten, aber gleichzeitig auch präziser formuliert werden konnten. Einzelne Kapitel enthalten zudem willkommene analytische Angaben, wie z. B. diejenigen über «Farbstoffe» und «Pflanzenphenole». – Ein dritter Abschnitt behandelt Komponenten von Lebensmitteln, die nicht natürlichen Ursprungs sind, sondern absichtlich bei der Gewinnung oder Verarbeitung zugefügt werden, und bietet eine schöne Gesamtdarstellung dieser Zusatz- oder Fremdstoffe. – Es liegt in der Natur eines derart umfangreichen Handbuches, daß auch die übersichtlichste Darstellung zum Weiterstudium einzelner Probleme unumgänglich auf die Originalliteratur verweisen muß, damit der Zusammenhang von allgemeiner Zusammenfassung bis zum dazugehörigen Detail gewährleistet ist. Dieses Prinzip ist in den meisten Kapiteln konsequent und im Blick auf das Interesse des Spezialisten in sehr reichem Ausmaß durchgeführt, fehlt dagegen leider weitgehend in Kapiteln wie «Fette» und «Enzyme». Da zudem der redaktionelle Abschluß der einzelnen Kapitel und der Zeitpunkt der letztberücksichtigten Literatur mit dem Jahr der Herausgabe nicht immer übereinstimmt, wäre vor allem die letztgenannte Angabe in den weiteren Bänden zu begrüßen. – Das ganze Werk wird dank der vorzüglichen Redaktion und der kaum zu überbietenden Reichhaltigkeit wie sein Vorgänger als Leitwerk der Lebensmittelchemie und somit als unentbehrliches Nachschlagewerk sowohl für die Lebensmittelanalytik und -forschung wie auch für die gesamte Lebensmittelindustrie dienen.

E. Baumgartner

Kinetics of Precipitation. Von A. E. Nielsen. International Series of Monographs on Analytical Chemistry, Vol. 18. X + 151 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris/Frankfurt 1964. Gebunden 40s. – In konziser Art wird hier die Theorie der Fällungskinetik dargestellt. Dabei kommen hauptsächlich die beiden Teilerscheinungen Keimbildungs- und Wachstumsphase zur Sprache. Gegenüber klassischen Texten auf diesem Gebiet (z.B. M. Volmers oder J. Frenkels Bücher) sind durch Dislokationen kontrolliertes Wachstum, Fällung durch homogene Keimbildung sowie eine hübsche Darstellung der diffusionskontrollierten Ostwald-Reifung aufgenommen worden. Außerdem wird die Theorie für viele Details entwickelt, für welche experimentelle Evidenz fehlt, «because I hope

(the conclusions) may be helpful for someone else who wants to plan experiments in this field» (Vorwort). – Die Crux bei der Anwendung der Resultate dieser schönen Theorien besteht darin, daß Grenzflächenspannungen fester Stoffe gegen Lösungen nicht gemessen werden können und ferner anscheinend von der Kristallflächengröße nicht unabhängig sind. Der Fällungsanalytiker wird sich mit den Regeln von Weimarns zufrieden geben können, während jeder Chemiker, der sich mit technischen Fällungsvorgängen beschäftigt, in diesem empfehlenswerten Buch die theoretischen Grundlagen seiner Arbeit findet. Ferner sind etwa 200 Referenzen auch aus dem neuesten Schrifttum (älter als 1962) angegeben. *E. Schumacher*

Valence Theory. Von J. N. Murrell, S. F. A. Kettle und J. M. Tedder. XIV + 401 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 50s. – Die Autoren von *Valence Theory* wollen mit dem vorliegenden Buch die Lücke zwischen einer mehr qualitativen Darstellung der Theorie der chemischen Bindung (z.B. Coulson) und einem eher abstrakten, formalistischen Werk (z.B. Eyring, Walter, Kimball) ausfüllen. Sie verzichten daher auf streng mathematische Herleitungen und Beweise, so daß ein großer Teil des Buches der Anwendung der Quantentheorie auf chemische Probleme gewidmet ist. – In den ersten Kapiteln wird auf die wichtigsten Grundlagen der Quantentheorie eingegangen, wobei die Behandlung des Wasserstoffatoms sinnvoller nach dem Kapitel mit dem mathematischen Formalismus stehen dürfte. Neben der Diskussion von Mehrelektronenatomen findet sich eine knappe Einführung in die Gruppentheorie, wobei auch hier für die mathematische Seite auf entsprechende Spezialliteratur verwiesen wird. Die speziellen Kapitel behandeln zwei- und mehratomige Moleküle nach der MO- und VB-Methode, Ligandenfeldtheorie, Hückel-Theorie mit Anwendungen auf die Elektronentheorie der organischen Chemie, sowie Borhydride und schwache chemische Bindungen. – *Valence Theory* bietet eine sehr lesbare Einführung in die Quantenchemie dar. Dank der klaren Darstellung und der reichen Auswahl von Übungsbeispielen samt Lösungen eignet sich das Buch gut zum Selbststudium. *A. Ludi*

A History of the Concept of Valency to 1930. Von W. G. Palmer. VIII + 178 Seiten. Cambridge University Press, Cambridge 1965. Gebunden 42s. – Daß sich immer mehr Chemiker für die Geschichte ihrer Wissenschaft interessieren, dürfte vorwiegend einer Anzahl von Neuerscheinungen zuzuschreiben sein, die sich ausschließlich mit der Entwicklungsgeschichte nur einer bestimmten Theorie befassen. Im Gegensatz zu den älteren Standardwerken der Chemiegeschichte hat eine solche Darstellung den Vorteil, daß die Zusammenhänge klar herausgearbeitet werden können. Palmer hat im vorliegenden Buch die einzelnen Entwicklungsabschnitte teilweise anhand von Auszügen aus Originalpublikationen dargestellt und auch im Text die Nomenklatur und Terminologie der damaligen Zeit beibehalten. Die ersten sieben Kapitel befassen sich vorwiegend mit den Beiträgen von insgesamt siebzehn Forschern von Dalton bis Werner. Die Entwicklung der Valenztheorie im 20. Jahrhundert ist in einem einzigen, verhältnismäßig kurzen Kapitel abgehandelt. Die ausführlichen Literaturangaben zu jedem einzelnen Abschnitt trösten jedoch darüber hinweg, daß manche Einzelheit nicht oder nur sehr kurz erwähnt wird. Das Buch gibt eine sehr flüssig geschriebene Darstellung der Geschichte der Valenztheorie; es ist aber auch das umfassendste Werk über diesen Gegenstand. *R. Grauer*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Handbuch der Lebensmittelchemie, Band II, 1. Teil: *Analytik der Lebensmittel. Physikalische und physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden.* Herausgegeben von J. Schormüller. XXIV + 944 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1965. Gebunden DM 236,–.

Introduction to Photographic Principles. Von L. Larmore. X + 229 Seiten. Dover Publications, New York 1965. Broschiert $ 1.50.

La cryométrie à haute température et ses applications. Par G. Petit. Collection de monographies de chimie, publiée sous la direction de G. Pannetier. 158 pages. Masson, Paris 1965. Broché 38 F.

Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie. Von H. Suhr. Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band 8. VIII + 424 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1965. Gebunden DM 68,–.

Crystal Structures, Vol. 3. Von R. W. G. Wyckoff. 2. Auflage. VIII + 981 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 210 s.

Radiochemistry of Arsenic. Von H. C. Beard. Revised Edition, 1965. VI + 39 Seiten. Nuclear Science Series, Nr. 3002. National Academy of Sciences, National Research Council, Washington 1965. Broschiert $ 1.00.

Oxidases and Related Redox Systems. Proceedings of an International Symposium held in Amherst, Mass., 1964. Herausgegeben von T. E. King, H. S. Mason und M. Morrison. LII + 1144 Seiten, in zwei Bänden. John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 245 s.

Die Ursachen der vielfältigen Lösungseigenschaften des Wassers. Von E. Wicke. – *Aus einer Forschungsstätte der anorganischen Chemie.* Ergebnisse aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Münster. Von W. Klemm. Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Heft 150. 78 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1965. Broschiert DM 12,–.

Die Welt der Elementarteilchen. Von K. W. Ford. Heidelberger Taschenbücher, Band 9. XII + 242 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Steif geheftet DM 10,80.

The Concepts of Classical Thermodynamics. Von H. A. Buchdahl. Cambridge Monographs on Physics. X + 223 Seiten. Cambridge University Press, London 1966. Gebunden $ 8.50.

Manometrische Methoden und ihre Anwendung in Biologie und Biochemie. Herausgegeben von A. Kleinzeller. XX + 620 Seiten. Verlag Fischer, Jena 1965. Gebunden MDM 75.60.

Exposés de chimie macromoléculaire. Structure chimique des Polyosides. Von J. Néel. Monographies de chimie physique. Herausgegeben von Y. Cauchois. 165 Seiten. Gauthier-Villars, Paris 1965. Broschiert 40 F.

Les bases théoriques de la chimie. Exercices et problèmes résolus. Von M. Laffitte. Collection enseignement de la chimie. Herausgegeben von A. Casadevall. 239 Seiten. Gauthier-Villars, Paris 1966. Broschiert 26 F.

Introduction to Chemical Process Control. Von D. D. Perlmutter. XII + 204 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 53 s.

Grundlagen zur Lack-Elektrophorese. Von K. Weigel. 278 Seiten. Holzverlag, Mering 1966. Gebunden DM 48,–.

Advances in Cancer Research, Vol. 9. Herausgegeben von A. Haddow und S. Weinhouse. VIII + 432 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden $ 16.00.

Transactions of the Society of Rheology, Vol. 9, Part 1, 1965. Herausgegeben von R. R. Myers. 462 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Broschiert 105 s.

Fortschritte der chemischen Forschung. Herausgegeben von E. Heilbronner, U. Hofmann, K. Schäfer und G. Wittig. Schriftleitung: F. Boschke. V. Band, Heft 2: *Edelgas-Chemie.* 181 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1965. Steif geheftet DM 28,80.

Die Ni-Resist-Gußeisenwerkstoffe in der chemischen Industrie. Herausgegeben von der International Nickel Ltd. 12 Seiten. Gratis erhältlich bei International Nickel AG, Dreikönigstraße 21, 8002 Zürich.

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. Von H. Ulich und W. Jost. 16., neubearbeitete Auflage. XVIII + 482 Seiten. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1966. Gebunden DM 29,40.

Ionic Equilibria. Von J. E. Prue. The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics. Herausgegeben von E. A. Guggenheim, J. E. Mayer und F. C. Tompkins. XIV + 115 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Toronto/Frankfurt 1966. Gebunden 35 s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Cibacronviolett 4R-E* ist eine weitere Ergänzung des Cibacron-E-Sortimentes als Nuancierkomponente und Selbstfarbstoff. Diese neue Violettmarke ist reiner und röter als Cibacronviolett F2R-A und hat in allen Verfahren eine bessere Ausgiebigkeit. Cibacronviolett 4R-E ist besonders für das Färben nach dem Ausziehverfahren auf allen Cellulosefasern geeignet.

Eigenschaften: sehr gute Ausgiebigkeit, hoher Fixiergrad, gute Auswaschbarkeit, nicht reduktionsempfindlich, gute Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität, in hellen Tönen weiß ätzbar.

Echtheiten: gute Lichtechtheit, gute Naßechtheiten, trockenreinigungsecht, für PVC-Beschichtungen und Kunstharzappretur geeignet.

® Registrierte Marke.

CHIMIA

Volumen 20 Fasc. 4 1966 Pag. 101–136

Optimierungsverfahren in der chemischen Industrie*

Von P. GRASSMANN

Institut für Kalorische Apparate, Kältetechnik und Verfahrenstechnik der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Einleitung

Optimierungsverfahren lassen sich immer anwenden, wenn wir noch gewisse Freiheiten in der Wahl der den Prozeß bestimmenden Parameter haben. Ein Beispiel hiefür ist die Rektifikation: Wir können entweder mit sehr wenig Rücklauf arbeiten. Dann sind die Kosten für Heizung der Blase und Kühlung des Kondensers klein, aber die Kolonne wird wegen der erforderlichen großen Bodenzahl sehr teuer. Im umgekehrten Fall, d.h. bei großem Rücklauf, sind die Betriebskosten vergleichsweise hoch, aber wir benötigen nur wenige Böden. Um die Kolonne zu optimieren, d.h. das Minimum der Gesamtkosten aufzusuchen, variieren wir den einen verbleibenden Freiheitsgrad so lange, bis dieses Minimum erreicht ist. Als diesen einen Freiheitsgrad können wir entweder den Rücklauf oder die Bodenzahl wählen. Sobald wir aber über eine dieser Größen verfügt haben, ist die andere durch Bedingungen festgelegt, über die wir nicht mehr frei verfügen können. Gerade weil es sich hier nur um einen Freiheitsgrad handelt und die Kopplung mit den anderen Parametern leicht zu durchschauen ist, ist dieses Problem leicht zu lösen und es würde sich nicht lohnen, hier darüber zu sprechen.

Das Problem wird wesentlich komplizierter, sobald es mehrere Freiheitsgrade besitzt oder auch die gegenseitige Abhängigkeit der Variablen nicht mehr ohne weiteres durchschaut werden kann. Für seine rationelle Lösung müssen dann Methoden benützt werden, über die ich Ihnen im folgenden berichten möchte.

Die Methoden der Optimierung sind so vielfältig und wurden in letzter Zeit so gut ausgebaut, daß ihre eingehende Darstellung einen Vortragszyklus beanspruchen würde. So kann hier nur ein allgemeiner Überblick gegeben und auf die sehr reichhaltige Literatur hingewiesen werden.

Ganz allgemein tritt uns das Problem der Optimierung z.B. in folgenden Fällen entgegen:

1. Die Kosten einer Anlage oder eines Herstellungsverfahrens sollen minimiert werden.
2. Die Ausbeute an einem bestimmten Produkt soll maximiert werden.
3. Es soll ein Versuchsplan aufgestellt werden, der in möglichst wenig Schritten oder mit möglichst geringem Aufwand den günstigsten Wert einer gesuchten Funktion liefert.

In all diesen Fällen ist also das Maximum bzw. Minimum irgendeiner Funktion – wir nennen sie die *Zielfunktion* (= objective function) H – aufzusuchen. Wir wollen im folgenden jedoch immer davon ausgehen, daß ein *Maximum* gesucht werde. Haben wir nämlich das Minimum einer Funktion H' $(x_1, x_2, x_3 \ldots)$ zu ermitteln, so können wir statt dessen auch das Maximum z.B. der Funktion $H = -H'$ oder der Funktion $H = 1/H'$ aufsuchen.

Fast immer müssen gewisse Nebenbedingungen beachtet werden. Z.B. darf der Druck in den Apparaturen nicht über den Konstruktionsdruck gesteigert, eventuell auch nicht unter Atmosphärendruck abgesenkt werden. Analoge Bedingungen ergeben sich für die Temperatur, ferner z.B. für die Drehzahl eines Rührwerks oder eines Turbokompressors. Diese einschränkenden Bedingungen nennt man *Restriktionen* (= restraints). Sie sind als Ungleichungen gegeben, durch die das für die Variation der Variablen zulässige Feld begrenzt wird. Daneben bestehen häufig noch gewisse Beziehungen zwischen den einzelnen Variablen $x_1, x_2 \ldots x_n$, z.B. eine Zustandsgleichung für den verwendeten Stoff oder – wie in dem eingangs erwähnten Beispiel – eine Beziehung zwischen Rücklauf und Bodenzahl einer Rektifizierkolonne.

Um die mathematischen Beziehungen zu veranschaulichen, stellt man sie sich meistens räumlich vor. Müssen z.B. nur zwei Variablen x_1, x_2 beachtet werden, so entspricht die Zielfunktion H einer Fläche im Raum über der $x_1 - x_2$-Ebene. Es ist also – wenn wir H mit der Höhe über der $x_1 - x_2$-Ebene identifizieren – der höchste Punkt dieser Fläche zu bestimmen. Bei mehr als 2 unabhängigen Variablen gelangt man dann natürlich zu mehr als 3-dimensionalen Räumen mit den Variablen $x_1, x_2 \ldots x_n$ und dem Wert der Zielfunktion als Achsen. Auch die Restriktionen entsprechen Hyperflächen in diesen vieldimensionalen Räumen.

Lineare Programmierung

Das Problem liegt vergleichsweise einfach, wenn sich die Zielfunktion (objektive function) sowie die Restriktionen (= restraints) mit genügender Näherung als lineare Gleichungen darstellen lassen. Zu den Restriktionen sind auch die Bedingungen zu zählen, daß gewisse Variable, wie etwa Konzentrationen, Drücke usw.,

* Vortrag, gehalten am 10. Februar 1966 vor der Basler Chemischen Gesellschaft.

nicht negativ werden können. Alle diese Restriktionen entsprechen dann Ebenen im dreidimensionalen Raum bzw. Hyperebenen im mehrdimensionalen Funktionsraum. Es dürfte ohne weiteres einleuchten, daß Maximalwerte der Zielfunktion H dann nur am Rande des erlaubten Gebietes auftreten können. Dieses ist durch ein Vieleck gegeben, das auf der durch die Zielfunktion bestimmten Ebene liegt und durch die Schnittlinien mit den den Restriktionen entsprechenden Ebenen begrenzt wird. Es läßt sich beweisen, daß dieses Vieleck überall konkav in bezug auf die umschlossene Fläche ist, also keine einspringenden Ecken aufweist. Um den höchsten Punkt dieses erlaubten Vielecks und damit den maximalen Wert der Zielfunktion H zu finden, muß man nur von irgendeinem Punkt der erlaubten Ebene in irgendeiner Richtung fortschreiten, auf der H zunimmt – bildlich gesprochen also nach aufwärts gehen –, bis man den Rand des erlaubten Gebietes erreicht. Längs dieses Randes geht man dann weiter in Richtung steigender Werte von H. Gelangt man zu einem Eckpunkt, so untersucht man, ob bei weiterem Fortschreiten längs der durch die neue einschränkende Bedingung gegebenen Gerade H weiter anwächst. Ist dies nicht der Fall, dann hat man bereits das absolute Maximum erreicht. Es ist das *einzige* Maximum im gesamten erlaubten Gebiet. Nur für den singulären Fall, daß längs einer begrenzenden Gerade H konstant bleibt, sind alle Punkte längs dieser Gerade Maxima. Nimmt dagegen H längs den neuen Begrenzungsgeraden weiter zu, so setzt man das Verfahren fort, bis das Maximum erreicht ist.

Nicht lineare Zielfunktion

Häufig läßt sich die Zielfunktion H nicht mit genügender Näherung durch eine lineare Gleichung darstellen. Außer Extremwerten am Rande des erlaubten Gebietes können dann auch Maxima im Innern auftreten. Falls H überall stetig ist, ist eine notwendige Bedingung für ein solches Maximum im Innern des Gebietes, daß alle partiellen Ableitungen zu Null werden, also

$$(\partial H/\partial x_1) = 0;\ (\partial H/\partial x_2) = 0;\ \ldots\ (\partial H/\partial x_n) = 0. \quad (1)$$

Dies ist aber noch nicht hinreichend, da auch ein Minimum oder ein Sattelpunkt vorliegen kann. Um diese Möglichkeiten auszuschalten, müssen auch noch die zweiten oder höheren Ableitungen herangezogen werden.

Auch die Untersuchung von Extremwerten an den Rändern des erlaubten Gebietes gestaltet sich hier wesentlich schwieriger als im Falle der linearen Programmierung. Schon wenn die Zielfunktion oder eine der Restriktionen nicht linear ist, können Maximalwerte an irgendeinem Punkt der Begrenzungslinie auftreten und nicht etwa nur in den Eckpunkten oder längs der gesamten betreffenden Begrenzungslinie.

Diese Probleme lassen sich nach den Methoden der «nicht linearen Programmierung» lösen.

Vorgehen bei einer Variablen

Die vorgehend beschriebenen Verfahren versagen, wenn die Zielfunktion H nicht durch eine algebraische Gleichung gegeben ist oder die Auflösung des Gleichungssystems (1) zu kompliziert wird. Das erste trifft z.B. zu, wenn die Funktion H überhaupt noch unbekannt ist und nur schrittweise durch Versuche oder durch zeitraubende Näherungsverfahren oder auf graphischem Weg ermittelt werden muß. Man gelangt dann zum Problem der möglichst sinnvollen und ökonomischen *Versuchsplanung.*

Zunächst nehmen wir an, daß die zu bestimmende Funktion $H(x)$ nur von der einen Variablen x abhänge. Wird etwa die maximale Temperatur längs eines Reaktionsrohres gesucht, so ist offenbar mit guter Näherung $T \equiv H = H(x)$, wenn x die Entfernung vom Anfang des Rohres darstellt. Es darf ferner in vielen Fällen angenommen werden, daß die Funktion $H(x)$ nur *ein* Maximum $H_{max} = H(x^*)$ besitzt, so daß H im gesamten Bereich von x mit wachsender Entfernung von x^* abnimmt. Dies läßt sich ausdrücken durch:

$$\begin{aligned} &\text{wenn } x_1 < x_2 < x^*, \text{ dann ist } H(x_1) < H(x_2) < H(x^*) \\ &\text{und} \qquad (2) \\ &\text{wenn } x^* < x_1 < x_2, \text{ dann ist } H(x^*) > H(x_1) > H(x_2). \end{aligned}$$

Eine solche Funktion wird «unimodal» genannt. Einen derartigen Verlauf hätte z.B. die Temperatur in einem Adsorptionsrohr, wenn aus einem Trägergas nur *eine* Komponente adsorbiert wird. Werden jedoch zwei Komponenten adsorbiert, so ergeben sich zwei Temperaturmaxima, nämlich je eines an der Adsorptionsfront der betreffenden Komponente. Wir wollen jedoch im folgenden die Gültigkeit der Ungleichungen (2) voraussetzen. [Die Funktion $H(x)$ oder eine ihrer Ableitungen kann jedoch unstetig sein!]

Es ist nun zwischen zwei Fällen zu unterscheiden:

1. Die Stellen $x_1, x_2 \ldots x_n$, an denen Versuche durchzuführen sind, müssen von vorneherein angegeben werden.
2. Man kann zunächst an einer oder mehreren zweckmäßig gewählten Stellen Versuche durchführen, um dann nach den erhaltenen Ergebnissen die zweckmäßigsten Stellen für weitere Versuche anzugeben.

Ist im ersten Fall über den mutmaßlichen Verlauf der Funktion H gar nichts bekannt, so werden wir die n Meßpunkte gleichmäßig über den gesamten möglichen Variationsbereich von x – das wäre im angeführten Beispiel die gesamte Rohrlänge – verteilen. Unter der Voraussetzung, daß die Werte der Funktion H am Anfang und Ende bekannt sind, können wir dann angeben, innerhalb welches der $n+1$ Teile das Maximum zu suchen ist. Der mögliche Bereich, in dem das Maximum liegen kann, würde damit auf den $n+1$ten Teil des ursprünglichen Variationsbereiches eingeschränkt.

Im zweiten Fall legen wir zwei Meßpunkte x_1 und x_2 in die Nähe der Mitte des Variationsbereiches von x,

etwa den einen um die Strecke ε links von der Mitte, den anderen um die Strecke ε rechts. [Die Entfernung 2ε der beiden Meßpunkte ist dabei so groß zu wählen, daß die voraussichtliche Differenz $H(x_1) - H(x_2)$ die Größe der möglichen Meßfehler übersteigt. Im folgenden sei jedoch von Meßfehlern abgesehen.] Ergibt sich für den linken Meßpunkt der höhere Wert von H, so muß nach den Ungleichungen (2) auch das Maximum von H links der Mitte liegen. Es liegt nahe, jetzt dasselbe Verfahren auf diese linke Hälfte des Variationsbereiches anzuwenden, usw. Nach dieser Methode des «sequential dichotomous search» läßt sich also durch n Messungen die Lage des Maximums auf den $2^{n/2}$ten Teil des ursprünglichen Variationsbereiches einschränken. Wenn auch nach diesem Verfahren mit zunehmender Zahl der Messungen die Länge des Bereichs, in dem das Maximum liegen muß, rascher verkürzt werden kann als nach der zunächst beschriebenen Methode, so stellt es doch noch nicht ganz das optimale Verfahren dar. Auf dieses, bei dem die sogenannten FIBONACCI-Reihen (= FIBONACCI sequences) verwendet werden, kann jedoch hier der Kürze halber nicht eingegangen werden.

Vorgehen bei zwei Variablen

Die Aufgabe lautet hier, das Optimum einer zunächst noch unbekannten und erst durch Versuche ermittelbaren Funktion H der beiden unabhängigen Variablen x_1 und x_2 zu finden. Geometrisch gesprochen, soll also der «Gipfel» einer Fläche bestimmt werden, deren Form erst nach und nach durch Versuche abgetastet wird. Wir befinden uns also in der Lage eines im Nebel irrenden Bergsteigers, der nur mittels der Angaben seines Höhenmessers den Weg auf den Gipfel finden soll.

Es ist klar, daß wir einen «Gipfel» erreichen, wenn wir immer längs der Fallinie nach aufwärts gehen, d.h. nach der Methode des steilsten Anstieges (= «steepest ascent») vorgehen. Dazu ist allerdings folgendes zu bemerken:

1. Wir werden nach dieser Methode nur denjenigen Gipfel erreichen, auf dessen Abhang wir bereits stehen, nicht aber einen anderen eventuell höheren Gipfel, der auch innerhalb des erlaubten Bereiches liegen könnte. Diese Ungewißheit läßt sich durch die Forderung der «unimodality» ausschalten. Sie besagt in diesem zweidimensionalen Fall, daß H nur *ein* Maximum durchläuft, wenn die Variablen x_1 und x_2 in der $x_1 - x_2$-Ebene längs einer Geraden variiert werden.
2. Statt auf einen Gipfel können wir eventuell auf einen Sattelpunkt gelangen. Um diese Möglichkeit auszuschließen, ist die Umgebung des betreffenden Punktes abzutasten. (Im Fall einer gegebenen Zielfunktion H würde man die Vorzeichen des 2. bzw. höheren partiellen Differentialquotienten untersuchen.)
3. Im allgemeinen haben die beiden Variablen x_1 und x_2 verschiedene Dimensionen. x_1 entspricht z.B. einem Druck, x_2 einer Temperatur oder x_1 einer Druckdifferenz, x_2 einem Volumenstrom. Wir können dann *beide* Größen in beliebigen und voneinander unabhängigen Maßstäben aufzeichnen. Ja, in manchen Fällen ist nicht nur der Maßstab beliebig zu wählen, sondern auch die Art der Abtragung, so z.B. eine log-Skala, eine quadratische oder eine Wurzelskala anstelle der linearen Skala. In diesem hier nicht weiter diskutierten allgemeinsten Fall werden dann Gerade zu Kurven. Dies stellt einen prinzipiellen Unterschied zu unserem Bergsteigermodell (= hill climbing model) dar, denn es wird niemand beim Zeichnen einer Karte verschiedene Maßstäbe für die Nord–Süd- und die Ost–West-Richtung verwenden.

In Abb. 1 sind die Linien $H = \text{const}$ projiziert auf die $x_1 - x_2$-Ebene dargestellt. Wir bezeichnen sie im folgenden als «*Isolinien*» («contour» im Artikel von WILDE). Beim Bergsteigermodell entsprechen sie den Höhenlinien. In Abb. a und b ist zwar dieselbe Funktion $H = H(x_1, x_2)$ dargestellt, jedoch ist in Abb. b ein doppelt so großer Maßstab für die Variable x_1 gewählt als in Bild a. Um das Maximum M zu suchen, untersuchen wir den Wert von H von einem beliebigen Punkt P_0 ausgehend längs einer Geraden – der Suchlinie (= «line of search»). Da sich die Punkte dieser Geraden durch *eine* Hilfsvariable, z.B. λ, darstellen lassen, läßt sich das Maximum P von H nach der früher beschriebenen Methode mehr oder minder genau ermitteln. Ist die

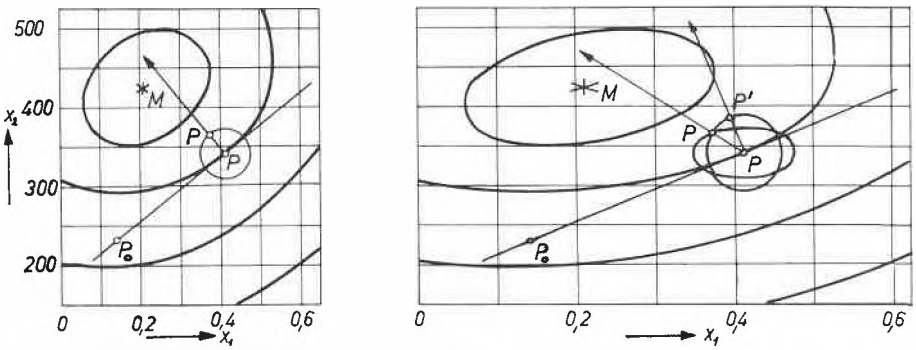


Abb. 1. Die Richtung des «steilsten Anstieges» hängt von der Wahl der Koordinatenmaßstäbe ab!

Funktion H in der Nähe dieses Punktes stetig und liegt P im Innern des Bereiches, so ist dort auch die erste Ableitung von H nach der Hilfsvariablen λ gleich Null. Für die Punkte der Suchlinie, die P unmittelbar benachbart sind, ergibt sich deshalb in erster Näherung derselbe Wert von H wie für den Punkt P selbst. Sie liegen also auf einer Isolinie. Anders ausgedrückt: Im Punkt P des Maximums von H längs der Suchlinie ist diese Tangente an die Isolinie.

Es liegt nahe, zur möglichst raschen Annäherung an das Maximum H diejenige Linie auszuwählen, längs der die Funktion am raschesten anwächst. Diese Linie des steilsten Anstiegs (= steepest ascent) steht immer senkrecht zur jeweiligen Isolinie. Wie man erkennt, gehen diese Linien aber im Bild a und b durch *verschiedene* Punkte. Wir können uns diese auch in folgender Weise klarmachen:

Um die Richtung des steilsten Anstieges zu ermitteln, könnten wir um den Punkt P einen kleinen Kreis schlagen und denjenigen Punkt p auf seinem Umfang bestimmen, in dem H maximal wird. Der Kreis in Abb. 1a wird zu der gezeichneten Ellipse in Abb. 1b. Die Verbindungsgerade P–p ist aber jetzt nicht mehr die Linie des steilsten Anstieges. Diese finden wir, wenn wir in Abb. 1b einen kleinen Kreis um P schlagen und längs seines Umfanges das Maximum von H ermitteln. Als Radius dieses Kreises wählen wir z. B. die Strecke P–p in Abb. b, so daß also auch dieser neue Kreis den Punkt p enthält. Da er aber auch Punkte enthält, die *außerhalb* der Ellipse liegen, wird im allgemeinen der Maximalwert von H nicht mehr beim Punkt p, sondern bei einem anderen Punkt p' liegen.

Wir ersehen daraus, daß die Richtung der neuen Suchlinie, die dem steilsten Anstieg entspricht, nicht definierbar ist, sondern von der willkürlichen Wahl der Maßstäbe abhängt. Es ist also zwecklos, diese genau zu ermitteln und dann die Variablen x_1 und x_2 jeweils so zu ändern, daß man längs einer solchen Geraden fortschreitet. Tatsächlich kommt es uns auch gar nicht darauf an, das Maximum M längs des kürzesten Weges zu erreichen, sondern mit möglichst niedrigem Zeit- und Kostenaufwand. Hier ist aber vor allem im Auge zu behalten, daß die Änderung gewisser Variablen – allgemeiner ausgedrückt, das Fortschreiten längs gewisser Suchlinien – vergleichsweise einfach und billig, die Änderung anderer Variablen aber sehr umständlich sein kann. Wählen wir etwa als Beispiel eine pulsierte Extraktionskolonne oder auch einen Schaukelkristallisator. Die beiden Variablen können hier in beiden Fällen Frequenz und Amplitude der Schwingung sein. Wenn die Drehzahl des Antriebsmotors leicht zu variieren ist, läßt sich die eine Variable – nämlich die Frequenz – leicht ändern. Dabei wird sich aber im allgemeinen auch die zweite Variable – die Amplitude – ändern. Dies macht aber nichts; denn wir sind bei diesen Methoden nicht darauf angewiesen, die Suchlinien jeweils parallel zu einer der Achsen zu legen. Auch läßt sich – wie wir eben gesehen haben – die Linie des steilsten Anstieges gar nicht definieren. Wir können deshalb ohne weiteres Suchlinien benützen, die durch die Eigenarten des betreffenden Apparates – in diesem Fall durch seine dynamischen Eigenschaften – gegeben sind. Auch ist es ja nicht das Ziel der Versuchsplanung, mit möglichst wenig *Versuchspunkten* das Maximum zu finden, sondern innerhalb einer möglichst kurzen *Zeit*.

Die geeignetsten Richtungen der Suchlinien sind also weniger auf Grund irgendwelcher ausgeklügelter mathematischer Methoden auszuwählen, sondern auf Grund der Einschätzung der experimentellen Möglichkeiten. Man wird zunächst längs derjenigen Suchlinien fortschreiten, bei denen die Variablen durch ein einziges Stellglied – z. B. Öffnen oder Schließen eines Ventils – geändert werden können oder die Apparatur sich vergleichsweise rasch auf den neuen Betriebszustand einspielt. Man wird dann die schwieriger zu ändernden Größen mitberücksichtigen und schließlich auch noch diejenigen, zu deren Änderung große Teile der Apparatur umgeändert werden müssen.

Es sei in diesem Zusammenhang auch auf die viel verwendete Box-Wilson-Methode verwiesen.

Dynamische Programmierung

Alle bisher genannten Verfahren werden mit wachsender Zahl der Freiheitsgrade rasch sehr mühsam und aufwendig. Aufgaben mit zwei Variablen lassen sich noch mit vernünftigem Aufwand bewältigen, drei Variable machen die Rechnungen schon äußerst mühevoll, und vier und mehr Variable lassen sich kaum mehr bewältigen. In manchen Fällen lassen sich aber auch Aufgaben mit vier und mehr Variablen noch mit vertretbarem Aufwand nach der Methode der dynamischen Programmierung nach Bellman bewältigen. Dieses Verfahren ist dann anwendbar, wenn die Einzelentscheidungen *nacheinander* auf das gesetzte Ziel hinführen, wie es im folgenden Schema stark symbolisiert dargestellt wird.

Dieses Schema kann als Gedankenmodell sehr verschiedenartiger Vorgänge dienen.

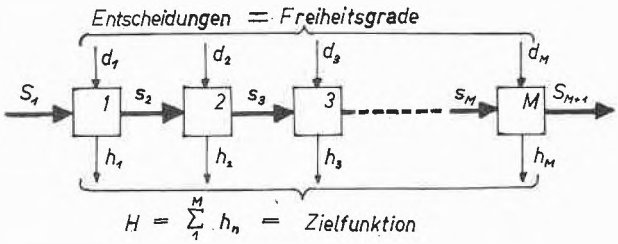


Abb. 2. Gedankenmodell der dynamischen Programmierung

Wir können z. B. annehmen, die mit 1, 2, 3 ... M gekennzeichneten Vierecke stellen Rührkessel dar, das Ganze also eine Rührkesselkaskade, in der ein Massenstrom mit der vorgegebenen Eigenschaft S_1 in ein Endprodukt mit der ebenfalls vorgegebenen Eigenschaft

S_{M+1} umgewandelt werden soll. Die Entscheidungen, die wir zu treffen haben, seien durch die Pfeile d_1, $d_2 \ldots d_M$ symbolisiert. Es können dies z. B. die Temperaturen sein, die wir den einzelnen Rührkesseln aufzwingen. Es könnten aber auch die *p*H-Werte sein, die wir in den einzelnen Kesseln einstellen, oder auch die Katalysatorfüllungen, die wir wählen. Durch die Wahl von d_1 ist sowohl der Zustand beim Austritt aus dem ersten Kessel, also s_2, als auch h_1 gegeben. h_1 kann z. B. die Menge eines unerwünschten Nebenprodukts sein, aber z. B. auch der Preis des betreffenden Rührkessels. Jedenfalls ist die Aufgabe gestellt, die Summe aller h zu minimieren. Diese Summe der h ist also unsere Zielfunktion H.

Wir haben in diesem speziellen Fall ein Problem mit M Variablen d_1, $d_2 \ldots d_M$ vor uns, dessen Behandlung nach den bisher beschriebenen Verfahren schon für $M=3$ recht mühsam wäre. Die Praxis führt aber sehr oft zu Problemen mit $M > 3$.

Dasselbe Gedankenschema läßt sich nämlich auch auf ein recht hübsches Beispiel anwenden, das ich meinem Mitarbeiter F. WIDMER verdanke. Sie alle stehen immer mal wieder vor der Frage, ob Sie sich heuer einen neuen Wagen leisten sollen oder ob es noch der alte tut. Nun, in diesem Falle stellt S_1 den Zustand Ihres Wagens am Jahresanfang dar, s_2 den Zustand zu Beginn des Jahres 1967, usw. Die früheren Rührkessel 1, 2, 3 ... sind also jetzt zu Jahren geworden. d_1, $d_2 \ldots d_M$ steht für die Entscheidung: neues Auto kaufen oder altes behalten, kann also in diesem Fall nur 2 Werte annehmen. Die Pfeile h_1 bis h_M stehen für die Kosten, die Ihnen das Auto im betreffenden Jahr verursacht. Sie müssen natürlich minimiert werden. Sie sind hoch für diejenigen Jahre, in denen Sie ein neues Auto kaufen, sind in den darauffolgenden Jahren vergleichsweise niedrig, da Sie wenig Reparaturen haben, erhöhen sich dann aber von Jahr zu Jahr, je baufälliger Ihr Wagen wird.

Um wieder zur Chemie zurückzukehren, sei erwähnt, daß sich im Prinzip die genau gleiche Aufgabe stellt, wenn entschieden werden soll, wann eine Katalysatorfüllung erneuert oder eine Anlage überholt werden soll.

Wie bearbeitet man derartige Aufgaben? Der Trick ist, von hinten anzufangen. Wir nehmen an, die Aufgabe wäre gelöst. Die der Optimierung entsprechenden Werte seien jeweils mit den entsprechenden großen Buchstaben, also $S_2, S_3 \ldots, D_1, D_2, D_3 \ldots, H_1, H_2, H_3 \ldots$, bezeichnet. Im Gegensatz zu den durch kleine Buchstaben dargestellten Größen sind dies also keine Variablen mehr, sondern konstante Größen, die uns allerdings zunächst noch unbekannt sind. Da der Anfangs- und Endzustand S_1 und S_4 schon durch die Aufgabenstellung gegeben sind, wurden sie schon von vorneherein mit großen Buchstaben bezeichnet.

Wir betrachten nun zunächst die letzte Stufe. Die allgemeine Optimierungsbedingung lautet

$$\text{opt} \sum h_n = \sum_1^M H_n = \sum_1^{M-1} H_n + \text{opt}\, h_M .$$

Da die erste Summe fest gegeben ist, läßt sich also d_M durch die Optimierung der letzten Stufe finden. Dabei ist aber zu bedenken, daß h_M sowohl von d_M wie auch von dem noch unbekannten Zustand s_M abhängt. (Zurückgreifend auf unser Beispiel des Autokaufs heißt dies, daß die Kosten für das Auto im Jahre M sowohl von der Entscheidung abhängt, ob wir uns in diesem Jahr ein neues Auto kaufen, als auch vom Zustand des Autos zu Beginn des Jahres M.) Die Optimierung der letzten Stufe muß also bei Variation *beider* Variablen d_M und s_M vorgenommen werden. Dies läßt sich nacheinander vornehmen, indem man z. B. zunächst bestimmte Werte von s_M vorgibt und für jeden einzelnen von ihnen den Optimalwert d_M aufsucht (Abb. 3a). Die so gefundenen Optimalwerte von d_M können dann als Funktion $D_M = D_M(s_M)$ (Abb. 3b) aufgetragen werden.

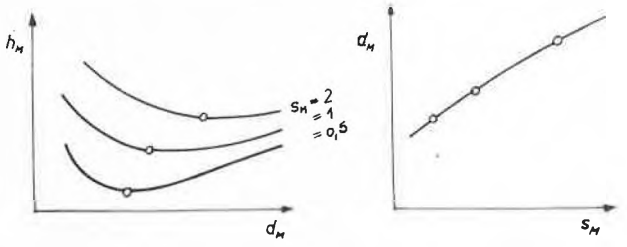


Abb. 3a und 3b. Optimierung des letzten Gliedes

Damit ist die Zahl der zu untersuchenden Möglichkeiten schon sehr stark reduziert. Für die letzte Stufe kommen jetzt nämlich nicht mehr beliebige Kombinationen von d_M und s_M in Frage, sondern nur noch diejenigen, die durch die Kurve $D_M = D_M(s_M)$ ausgewählt sind. Das bedeutet gerade in komplizierten Fällen schon eine beträchtliche Kürzung des Rechenprogrammes. Hat man etwa einen 5stufigen Vorgang ($M=5$), und kann jedes d 10 verschiedene Werte annehmen, so würde dies auf insgesamt 10^5 Fälle führen, die zu untersuchen wären. Durch die dynamische Programmierung wird diese Fülle verschiedener Fälle auf 1/10 also auf 10^4 eingeschränkt. Man muß nämlich jetzt nur noch die d_n der ersten 4 Stufen beliebig variieren, was 10^4 Fälle und damit auch 10^4 Werte von s_n gibt. Jedes s_n muß jetzt aber *nur* noch mit demjenigen Wert D_M von d_M kombiniert werden, der sich aus der für die letzte Stufe ermittelten Abhängigkeit $D_M = D_M(s_M)$ ergibt. Damit ergeben sich aber keine neuen Fälle bzw. Kombinationsmöglichkeiten mehr.

Die Zahl der zu untersuchenden Fälle läßt sich noch weiter einschränken, wenn man auch das vorletzte Glied in etwa ähnlicher Weise behandelt, wie wir es hier für das letzte gezeigt haben. Es ist hier auf die Literatur verwiesen.

Auf die «Evolutionary Operation» (=EVOP) kann nicht mehr eingegangen werden. Sie befaßt sich mit der Verbesserung eines schon laufenden Produktionsprozesses, in dem man sich durch kleine die Produktion nicht störende Variationen der Versuchsvariablen empirisch an die besten Arbeitsbedingungen herantastet.

Literaturzusammenstellung über Optimierungsverfahren

a) *Einführungen in das Gesamtgebiet*

A. Linder, *Statistische Methoden für Naturwissenschafter, Ingenieure und Mediziner*, Verlag Birkhäuser, Basel 1960.

D. J. Wilde, in *Advances Chem. Eng. 3* (1962) 273–332.

D. W. T. Rippin, *J. Imperial College, Chem. Eng. Soc.* (London) *13* (1960/61) 30–44.

A. H. Boas, *Chem. Eng. 69* (1962) Nr. 25, S. 147–52 und *70* (1963) Nr. 5, S. 97–104.

P. Benedek und A. László, *Grundlagen des Chemie-Ingenieur-Wesens*, VEB Deutscher Verlag Grundstoffindustrie, Leipzig 1965, Kap. 15.

b) *Lineare Programmierung*

S. I. Gass, *Linear Programming*, McGraw-Hill, 1958.

A. Charnes, W. W. Cooper und A. Henderson, *An Introduction to Linear Programming*, Wiley & Sons, 1953.

D. U. Greenwald, *Linear Programming and the Simplex Algorithm*, Ronald Press, New York 1956.

G. H. Symonds, *Linear Programming: The Solution of Refinery Problems*, Esso Standard Oil, 1955.

S. Vadja, *Readings in Linear Programming*, Wiley & Sons, 1958.

S. Danø, *Linear Programming in Industry*, Springer-Verlag, Wien/New York 1965.

c) *Nicht lineare Progammierung*

W. Krelle und H. P. Künzi, *Nicht lineare Programmierung*, Springer-Verlag, 1962.

Böhm, *Nicht lineare Programmplanung*, Wiesbaden 1959.

G. Zoutendijk, *Methods of Feasible Directions: A Study of Linear and Non-Linear Programming*, Elsevier, Amsterdam 1960.

R. L. Graves und P. Wolff (Ed.) *Recent Advances in Mathematical Programming*, McGraw-Hill, 1963.

d) *Versuchsplanung bei einer Variablen*

O. L. Davies (Ed.), *The Design and Analysis of Industrial Experiments*, 2nd Ed., Oliver & Boyd, London 1960.

A. Linder, *Planen und Auswerten von Versuchen*, Verlag Birkhäuser, Basel 1953.

K. A. Brownlee, *Industrial Experimentation*, Her Majesty's Stationary Office, London 1956.

W. G. Cochran und G. M. Cox, *Experimental Designs*, Wiley & Sons, 1956.

O. Kempthorne, *The Design and Analysis of Experiments*, Wiley & Sons, 1952.

e) *Versuchsplanung bei zwei Variablen («Hill climbing»)*

G. E. P. Box, *Biometrics 10* (1954) 16.

G. E. P. Box und K. B. Wilson, *J. Roy. Sta. Soc. B 13* (1951) 1.

S. I. Neuwirth und L. M. Naphati, *Chem. Eng. 64* (1957) Nr. 6, S. 238–42.

A. E. Hoerl, *Chem. Eng. Progr. 55* (1959) Nr. 11, S. 69–78.

f) *Dynamische Programmierung*

R. Bellman, *Dynamic Programming*, Princeton University Press, Princeton (N. J.) 1957.

R. Avis, *The Optimal Design of Chemical Reactors*, Academic Press, New York/London 1961.

g) *Evolutionary Operation*

H. Kölbel und J. Schulze, Arbeitsmethoden der Rationalisierung verfahrenstechnischer Anlagen, *Chem. Ind. 17* (1965) Nr. 7, S. 377.

J. S. Hunter, Optimize your chemical Process with EVOP, *Chem. Eng. 67* (1960) Nr. 19, S. 193.

E. H. Barnett, Introduction to EVOP, *Ind. Eng. Chem. 52* (1960) 500.

G. E. P. Box, EVOP: A Method for Increasing Industrial Productivity, *Appl. Statistics 6* (1957) Nr. 2, S. 3.

Biochimie des cyclitols*

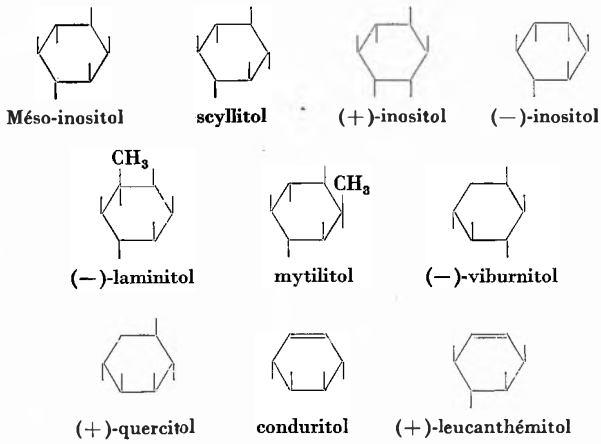
Par Th. Posternak

Laboratoire de Chimie biologique et organique spéciale de l'Université de Genève

Généralités

On entend par cyclitols des polyalcools isocycliques. Leurs représentants naturels (tableau I) sont tous des dérivés du cyclohexane. Le plus répandu et le plus important de tous les cyclitols est le *méso-* ou *myo*-inositol, qui semble être un composant obligatoire de la matière vivante.

Tableau I. Cyclitols naturels



Oxydations microbiologiques

Des oxydations microbiologiques de cyclitols en cétoses cycliques (cycloses) ont été effectuées le plus fréquemment au moyen d'*Acetobacter suboxydans*. Toutes les souches étudiées contiennent des déshydrogénases qui s'attaquent aux cyclitols inférieurs (possédant au maximum 3 OH voisins); certaines souches possèdent en outre des ferments qui utilisent comme substrats des cyclitols supérieurs contenant plus de 3 OH voisins[1,2].

Déshydrogénases des cyclitols inférieurs[1,2]. On distingue parmi ces ferments :

1. des déshydrogénases «acides» particulaires, de *p*H optimum 5,0, non activées par le DPN ou le TPN, activées par Mg^{++} $5 \cdot 10^{-3}$ jusqu'à $1 \cdot 10^{-2}$ M.
2. Des déshydrogénases «alcalines», solubles, de *p*H optimum 8,0, activées par le DPN ou le TPN, non activées par Mg^{++}.

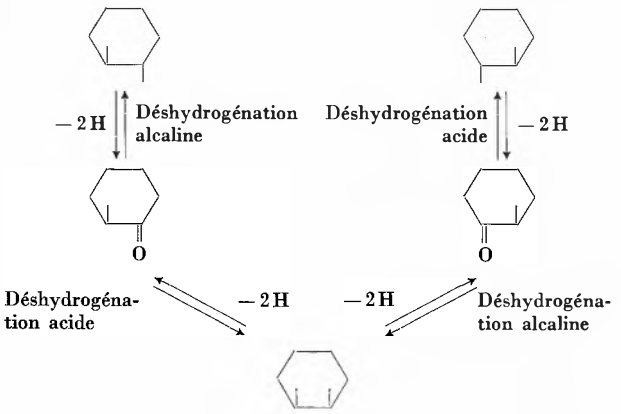
* Résumé d'une conférence faite le 23 février 1966 devant la Section de Chimie de la Société Vaudoise des Sciences naturelles à Lausanne.

[1] A. Rapin, Thèse, Université de Lausanne (1958).

[2] A. L. Haenni, Thèse, Université de Genève, nº 1336 (1962).

Les enzymes particulaires «acides» s'attaquent aux carbones de configuration D, les enzymes solubles «alcalins» aux carbones de configuration L. Les déshydrogénations, par les ferments «acides» et «alcalins», du cyclohexane-diol-1,2 *cis* ou du cyclohexane-diol-1,2 *trans* racémique fournissent ainsi des cyclohexanolones-1,2 énantiomères (tableau II).

Tableau II. Déshydrogénations de cyclitols inférieurs

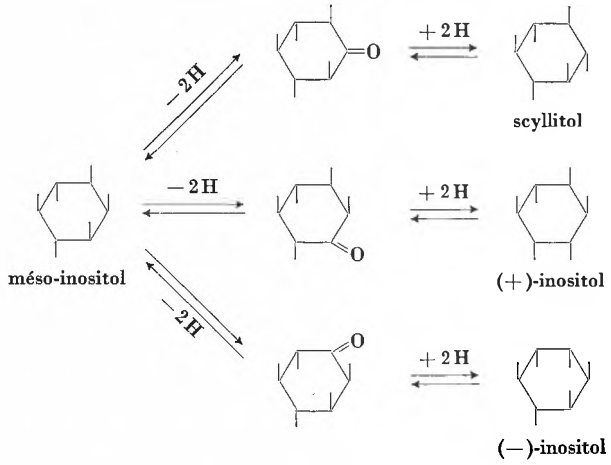


Déshydrogénases des cyclitols supérieurs. Ce sont des ferments particulaires, de *p*H optimum 6,5, non activés par le DPN ou le TPN, activés par Mg^{++} $5 \cdot 10^{-3}$ jusqu'à $1 \cdot 10^{-2}$ M. Ils ont été étudiés chez *Acetobacter suboxydans* ATCC 621 [3,4,5] et chez *Acetobacter suboxydans* KLUYVER et DE LEEUW [1,6,7]. Ces ferments sont remarquables par leurs exigences conformationnelles. Ils s'attaquent uniquement aux carbones porteurs d'hydroxyles axiaux; la souche ATCC 621 a encore d'autres exigences: présence de OH équatoriaux en *para* et en *méta* (dans le sens contraire des aiguilles d'une montre lorsque le OH axial est dirigé vers le haut).

Biosynthèses des cyclitols

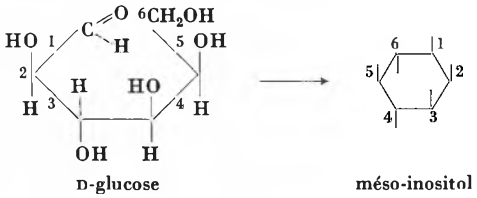
Certains cyclitols sont interconvertibles *in vivo*. Chez le rat, le méso-inositol-^{14}C et le scyllitol-^{14}C sont ainsi interconvertibles; le produit intermédiaire est probablement le méso-inosose-2 [8]. Ce cyclose administré sous forme radioactive à l'animal est en effet transformé en scyllitol et en ms-inositol avec un rendement radioactif global atteignant 60%. Chez la plante supérieure *Calicanthus occidentalis*, la biosynthèse du scyllitol a lieu par la même voie [9]. Le méso-inositol est également la substance mère du (+)-inositol et du (−)-inositol présents respectivement chez *Trifolium incarnatum* [10] et chez *Artemisia vulgaris* ou *A. dracunculus* [11]; ici encore, la conversion se fait probablement par l'intermédiaire des inososes correspondants (tableau III) [11a].

Tableau III. Interconversions de cyclitols



Le méso-inositol lui-même prend naissance dans la nature suivant un mécanisme déjà proposé en 1887 par MAQUENNE [12,13], impliquant une aldolisation interne (tableau IV). Des essais effectués avec des glucoses marqués au moyen de ^{14}C en C-1, C-2 et C-6, ont conduit à du ms-inositol dont la localisation isotopique est compatible avec un tel processus. Des systèmes enzymatiques effectuant de telles synthèses ont été obtenus à partir de la levure *Candida utilis* [14] et des testicules de rats [15]. La nécessité de la présence de DPN rend probables des oxydo-réductions conformément au schéma du tableau V. Seuls les composés (1) et (2) ont pu être mis en évidence. Il est possible qu'il existe dans la nature d'autres modes d'inositogenèse.

Tableau IV. Cyclisation du D-glucose



[3] B. MAGASANIK et E. CHARGAFF, *J. Biol. Chem. 174* (1948) 173.
[4] B. MAGASANIK, R. E. FRANZL et E. CHARGAFF, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 2618.
[5] L. ANDERSON, R. TAKEDA, S. J. ANGYAL et D. J. MCHUGH, *Arch. Biochem. Biophys. 78* (1958) 518.
[6] TH. POSTERNAK et D. REYMOND, *Helv. Chim. Acta 36* (1953) 260.
[7] TH. POSTERNAK, A. RAPIN et A. L. HAENNI, *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 1594.
[8] TH. POSTERNAK, W. H. SCHOPFER, B. KAUFMANN-BOETSCH et S. EDWARDS, *Helv. Chim. Acta 46* (1963) 2676.
[9] R. SCHOLDA, G. BILLEK et O. HOFFMANN-OSTENHOF, *Z. physiol. Chem. 339* (1964) 28.
[10] R. SCHOLDA, G. BILLEK et O. HOFFMANN-OSTENHOF, *Z. physiol. Chem. 335* (1964) 180.
[11a] En réalité, la biosyntèse du (+)-inositol se fait probablement par l'intermédiaire du 5-*O*-méthyl-méso-inositol (séquoyitol), d'un *O*-méthyl-inosose et d'un *O*-méthyl-(+)-inositol (pinitol).
[11] R. SCHOLDA, G. BILLEK et O. HOFFMANN-OSTENHOF, *Mh. Chem. 95* (1964) 541, 1305.
[12] L. MAQUENNE, *Ann. Chim. Physique 12* (1887) 129.
[13] L. MAQUENNE, *Les sucres et leurs principaux dérivés*, p. 189, Gauthier-Villars, Paris 1900.
[14] I. W. CHEN et F. C. CHARALAMPOUS, *J. Biol. Chem. 239* (1964) 1905.
[15] F. EISENBERG, A. H. BOLDEN et F. A. LOEWUS, *Biochem. Biophys. Res. Comm. 14* (1964) 419.

Tableau V. Biosynthèse du méso-inositol

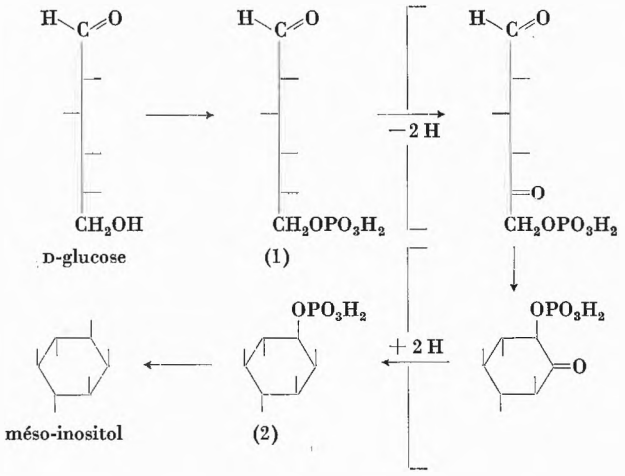


Tableau VII. N^{os} des C principalement marqués par le deutérium

Ms-inositol administré	Intermédiaires supposés Ac·D-glucuronique	D-xylulose	Glucose urinaire
2	2	5	6
4	4	3	pas de D
6	6	1	1 et 3

Glucogenèse à partir de l'inositol

Inversément, l'inositol est converti *in vivo* en glucose. La réaction clé est due à la présence dans les reins de rats[16], dans des plantes supérieures et chez divers microorganismes d'un ferment qui, par oxydation, transforme l'inositol en acide D-glucuronique. A partir de ce dernier, des réactions enzymatiques connues conduisent au glucose par l'intermédiaire, entre autres de l'acide 3-céto-gulonique, des L- et D-xyluloses, et par la voie des pentoses (tableau VI). Partant d'inositols deutériés en des emplacements déterminés, on peut prévoir la localisation de l'isotope dans le glucose, ce qui est en accord avec les observations effectuées sur le glucose urinaire de rats phlorizinés auxquels le cyclitol avait été administré par injections intrapéritonéales [17,18] (tableau VII).

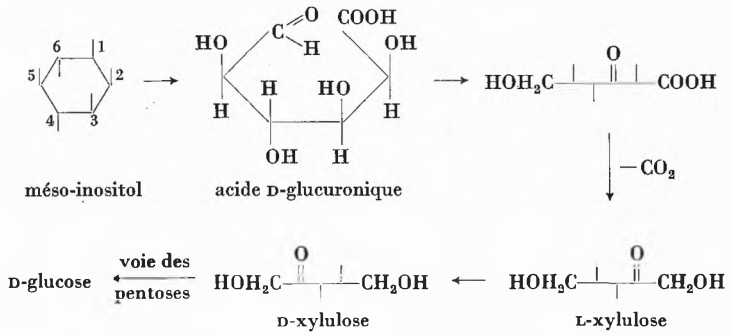
Lorsqu'on administre à l'animal de l'inositol-2-^{14}C, on trouve l'isotope à la fois en position 1 et 6 du glucose (randomization) alors que le deutérium n'est présent qu'en position 6 du glucose formé à partir d'inositol-2-d. Ceci est dû essentiellement à une perte du deutérium en position 1, par suite de l'énolisation stéréospécifique qu'implique la réaction de la phosphoglucose isomérase. Chez le rat normal, la glucogenèse à partir de l'inositol n'est que de 3–4%; elle atteint par contre 37% chez le rat phloriziné[19].

Esters inositol-phosphoriques

Les dérivés naturels les plus importants du méso-inositol sont représentés par ces esters phosphoriques qui se rencontrent aussi comme composants de phospholipides nommés phosphoinositides. L'ester inositol-phosphorique qui a donné lieu au plus grand nombre de travaux est sans doute l'hexaphosphate, nommé aussi acide phytique. Très répandu dans les plantes à chlorophylle, en quantité particulièrement abondante dans les graines, il était considéré avant tout comme une réserve phosphorée pour la jeune plante. D'après des travaux récents, il représente aussi une réserve énergétique. La richesse en énergie de certaines liaisons de cet hexaphosphate permet des transphosphorylations sous l'action d'enzymes, décelés en particulier dans l'endosperme de blé[20].

Acide phytique + ADP $\rightleftarrows$ ATP + pentaphosphate d'inositol

Tableau VI. Conversion du méso-inositol en D-glucose

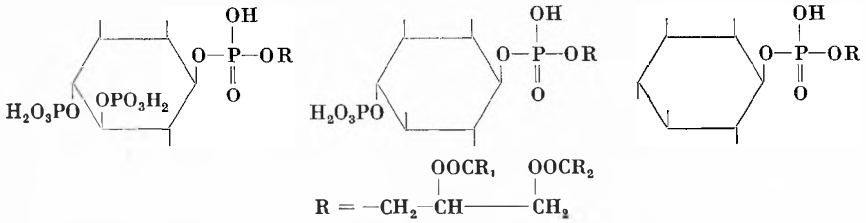


Les phosphoinositides

Dans la nature, on a trouvé notamment trois formes de phosphoinositides : mono-, di- et tri-phosphoinositides. Les polyphosphoinositides se forment à partir des monophosphoinositides sous l'action de kinases. Leurs groupes phosphoryles sont très mobiles *in vivo*; on leur attribue parfois pour cette raison un rôle dans le transport des ions à travers les membranes cellulaires. La synthèse chez l'animal des mono-phosphoinositides s'effectuerait d'après les équations du tableau VIII[21].

[16] F.C. Charalampous, *J. Biol. Chem. 234* (1958) 220.
[17] Th. Posternak, W.H. Schopfer et D. Reymond, *Helv. Chim. Acta 38* (1955) 1283, 1660.
[18] Th. Posternak, W.H. Schopfer, D. Reymond et C. Lark, *Helv. Chim. Acta 41* (1958) 235.
[19] E. Charollais et Th. Posternak, *Helv. Chim. Acta 48* (1965) 280.
[20] R.K. Morton et J.K. Raison, *Nature 200* (1963) 429.
[21] H. Paulus et E.P. Kennedy, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 1303.

Tableau VIII. Phosphoinositides

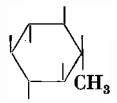


L-α-glycerophosphate + 2 R—CO—SCoA ⇌ acide phosphatidique + 2 CoASH
acide phosphatidique + CTP ⇌ CDP-diglyceride + pyrophosphate
CDP-diglyceride + inositol ⇌ CMP + mono-phospho-inositide
(CTP = cytidine-triphosphate; CMP = cytidine-monophosphate)

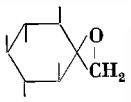
Antagonistes de l'inositol et rôle microbiologique des phosphoinositides

Les phosphoinositides représentent la forme fonctionnelle de beaucoup la plus importante du méso-inositol. On sait que ce cyclitol joue un rôle de facteur de croissance vitaminique pour divers microorganismes. On a effectué des analyses de cultures de *Neurospora crassa* inositolless et de *Schizosaccharomyces pombe* qui ont un besoin absolu en inositol comme facteur de croissance et qui ne catabolisent pas le cyclitol : on a constaté que plus de 80% de l'inositol offert sont transformés en phosphoinositides.

Tableau IX. Inhibiteurs compétitifs pour *S. pombe*



isomytilitol



myo-époxyde

Divers dérivés du méso-inositol agissent comme inhibiteurs compétitifs chez *N. crassa* inositolless[22] ; deux d'entre eux seulement ont une action notable sur la levure *S. pombe*[23] : l'isomytilitol et le myo-époxyde. Les inhibitions de croissance de *S. pombe*, levure qui se multiplie par scission transversale, s'accompagnent de modifications morphologiques très curieuses supprimées par addition au milieu d'inositol supplémentaire : allongement allant jusqu'à 10–20 fois sous l'action du myo-époxyde ; formation de cellules compartimentées sous l'action de l'isomytilitol. Des effets morphogénétiques analogues sont obtenus en présence d'inhibiteurs non compétitifs[24] : cellules allongées : azaguanine, 5-fluoro-uracile, β-propionolactone ; cellules allongées et compartimentées : actinomycine C. Ces substances, comme on sait, réagissent au niveau des acides nucléiques. Nous avons étudié quelques perturbations biochimiques qui accompagnent ces altérations morphologiques ; des perturbations analogues ont été observées dans certains cas chez des cellules de *S. pombe* en hypovitaminose, dont le milieu de culture contenait moins de 1 à 2 γ d'inositol par ml, ou chez des cellules en hypervitami nose, cultivées en présence de quantités supérieures d'inositol. Le tableau X montre que l'incorporation d'inositol par mg de cellules et aussi les teneurs en phosphoinositides, sont beaucoup plus élevés dans les cellules anormales, à l'exception de celles en hypovitaminose[24]. Le cas des cellules à isomytilitol est particulier. Leur teneur en phosphoinositides est voisine de celle des cellules normales, mais on y trouve en outre, dans nos conditions d'expériences, des quantités 2 à 3 fois plus importantes de phospholipides aberrants contenant de l'isomytilitol : ces cellules ont donc elles aussi une teneur exagérée en phospholipides à cyclitol[25].

Tableau X. Incorporations d'inositol chez *S. pombe*

Types de cellules	% d'inhibition de croissance	Incorporations relatives d'inositol-^{14}C par mg de cellules
Normal	0	1,00
Hypovitaminose	70	0,28
Hypervitaminose	0	3,40
Isomytilitol	53	0,85
Myo-époxyde	49	2,97
Epi-époxyde	43	1,85
Azaguanine	77	3,50
5-Fluoro-uracile	80	4,35
β-Propionolactone	78	5,35
Actinomycine C	77	3,53
2,4-Dinitrophénol	78	3,75

Nous avons constaté que toutes les cellules allongées ont *par cellule* une respiration voisine de celle des cellules normales ; la respiration est, par contre, fortement réduite chez les cellules en hypovitaminose, ainsi que chez les cellules à isomytilitol. Les cellules à actinomycine C ont, par cellule, une respiration comprise entre celle des cellules allongées et celle des cellules à isomytilitol[24].

Le tableau XI montre chez les cellules anormales examinées des modifications de la composition des polysaccharides des parois cellulaires. Les proportions en mannanes sont abaissées, elles sont remplacées en partie par des galactanes[24].

Le tableau XII indique des modifications des teneurs en bases des acides ribonucléiques ribosomiques (r-RNA) et solubles (s-RNA). Dans les cellules anormales, les

[22] TH. POSTERNAK et W. H. SCHOPFER, *Arch. Sci.* (Genève) *8* (1955) 316.

[23] W. H. SCHOPFER, TH. POSTERNAK et D. WUSTENFELD, *Arch. Mikrobiol. 44* (1962) 113.

[24] TH. POSTERNAK, J. DESHUSSES, V. PARANJAPYE, J. P. CHENEVAL et S. BERTHOUD, recherches non publiées.

[25] TH. POSTERNAK, W. H. SCHOPFER et J. DESHUSSES, *Helv. Chim. Acta 42* (1959) 1351.

Tableau XI. Composition des polysaccharides des parois cellulaires de *S. pombe*

Types de cellules	Glucanes %	Mannanes %	Galactanes %
Normal	85,0	15,0	0
Hypovitaminose	84,5	8,1	7,3
Hypervitaminose	82,3	8,8	8,9
Isomytilitol	88,2	6,1	5,6
Myo-époxyde	90,0	3,8	6,2

acides ribonucléiques contiennent moins de cytosine, et le rapport G/C est notablement augmenté[24].

Tableau XII. Composition des acides ribonucléiques de *S. pombe*

	r-RNA					s-RNA				
Types de cellules	G	A	C	U	G/C	G	A	C	U	G/C
Normal	29,8	23,2	16,1	30,9	1,85	27,1	17,6	23,0	32,3	1,18
Hypervitaminose	30,8	24,2	16,4	28,6	1,88	28,1	24,1	17,5	30,3	1,60
Hypovitaminose	32,4	22,4	13,2	32,0	2,45	31,0	20,0	16,9	32,1	1,83
Isomytilitol	33,3	25,0	11,3	30,4	2,95	28,8	20,0	17,2	34,0	1,67
Myo-époxyde	31,7	24,8	11,5	32,0	2,75	29,2	25,9	14,9	30,0	1,96

G = guanine, A = adénine, C = cytosine, U = uracile

En ce qui concerne la composition des nucléotides solubles (tableau XIII), on constate au contraire une élévation de la teneur en cytosine; ceci est peut-être significatif en raison du rôle joué par le CTP dans la formation des phosphoinositides et traduit probablement un pouvoir accru de synthèse, dans les cellules anormales, des phospholipides à cyclitols[24].

L'effet primaire, dans les cellules en hypo- et en hypervitaminose, et dans les cellules à isomytilitol, concerne sans doute la quantité et la composition des phospholipides à cyclitols. Il semble alors qu'il existe entre ces derniers et les acides nucléiques des interactions de mécanismes inconnus. Les cellules à myo-époxyde ont, elles aussi, une teneur modifiée en phosphoinositides, mais, d'autre part, le myo-époxyde, substance très réactive, peut réagir avec divers composants cellulaires. Nous avons constaté en particulier qu'il se combine *in vitro*, dans des conditions physiologiques, avec des restes de guanine du RNA de levure par une réaction analogue à celle qui a été établie dans le cas de la β-propiono-lactone[26].

Tableau XIII. Compositions des nucléotides solubles de *S. pombe*

Types de cellules	Teneurs en bases (en μmol.) par g de cellules A	G	C	U
Normal	37,8	8,0	4,4	20,2
Hypovitaminose	15,7	8,6	6,5	15,3
Hypervitaminose	25,4	18,3	9,8	31,0
Isomytilitol	53,7	30,3	14,4	52,3
Myo-époxyde	20,7	10,3	8,4	21,6

Les modifications concernant les phospholipides à cyclitols que présentent les cellules anormales ont comme corollaires des changements de la composition des membranes cellulaires qui sont riches, comme on sait, en phospholipides. Il en résulte peut-être des altérations de la perméabilité cellulaire et de la formation de parois. Cette dernière formation est probablement induite et réglée par la membrane cytoplasmique; or, les modifications morphologiques décrites se ramènent précisément, en fin de compte, à des perturbations de la formation des parois.

[26] J. J. ROBERTS et G. P. WARWICK, *Biochem. Pharmacol. 12* (1963) 1441.

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

Die UV-Bestrahlung von 3,19-Dioxo-17β-acetoxy-Δ^4-androsten[1]

Summary

3,19-Dioxo-17β-acetoxy-Δ^4-androstene (**3**) exhibits ultraviolet absorption indicative of electronic interaction of the α,β-unsaturated ketone and the γ-aldehyde group. Irradiation of **3** in a 0,058 molar ethanol solution at room temperature with light of wavelength 253,7 nm caused decarbonylation to product **4** and isomerization to products **5** and **6**, exclusively.

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über die Photochemie von konjugierten Cyclohexenonen (z. B. Testosteron)[2,3] und β,γ-ungesättigten, homoallylisch

[1] Vorgetragen an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 19. Februar 1966 in Basel. – Photochemische Reaktionen, 35. Mitteilung; 34. Mitteilung: J. FREY *et al.*, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) im Druck.

[2] B. NANN, D. GRAVEL, R. SCHORTA, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta 46* (1963) 2473. Für weitere Ergebnisse vgl. K. SCHAFFNER, *Adv. Photochem. 4* (1966) im Druck (Ed.: W. A. NOYES jr., G. S. HAMMOND und J. N. PITTS jr.; Interscience Publishers, New York).

[3] Vgl. auch H. E. ZIMMERMAN, R. G. LEWIS, J. J. MCCULLOUGH, A. PADWA, S. STALEY und M. SEMMELHACK, *J. Amer. Chem. Soc. 88* (1966) 159; O. L. CHAPMAN, J. B. SIEJA und W. J. WELSTEAD jr., *ibid.* 161.

konjugierten Aldehyden[4,5] wurde auch *3,19-Dioxo-17β-acetoxy-Δ⁴-androsten* (**3**) in die Untersuchungen einbezogen[6]. Das UV-Spektrum von **3** zeigt bei etwa 315 nm eine $n \rightarrow \pi^*$-Absorption, deren Extinktion ($\varepsilon = 320$) jene des O-Acetyl-testosterons (siehe Abb. 1) um etwa das Fünffache übertrifft. Zudem besitzt die $\pi \rightarrow \pi^*$-Bande von **3** eine etwas asymmetrische Form mit höherer Intensität der kurzwelligen Seite (< 240 nm). Die erwähnten spektralen Charakteristika weisen auf eine homoallylische Konjugation des Aldehydcarbonyls mit dem π-System des α,β-ungesättigten Ketons hin[8].

Die Bestrahlung einer 0,058-molaren Lösung von **3** in Äthanol bei Zimmertemperatur mit Licht der Wellenlänge 253,7 nm[9] lieferte ein Gemisch, aus dem nebst 20% Ausgangsmaterial (**3**) die bekannte Verbindung **4** (15%)[10] sowie die neuen Produkte **5** (30%) und **6** (25%) isoliert werden konnten (Schema 1). Die Bildung weiterer Produkte ließ sich dünnschichtanalytisch nicht nachweisen.

Die Anwesenheit des Dreirings im *Photoprodukt* **5** sowie dessen vicinale Stellung zu einer Fünfring-Ketogruppe und einer tertiär gebundenen Aldehydogruppe [UV: $\lambda_{max} = 283$ nm ($\varepsilon = 122$), Endabsorption bei 215 nm ($\varepsilon \sim 6000$); IR: u.a. $\nu_{max} = 1715$–1735 (breit), 2720 cm^{-1}; NMR: u.a. $\delta = 9{,}62/s$ C*H*-5′] wurde wie folgt bewiesen: Hydrierung von **5** mit Palladiumkohle in Äthanol lieferte ein Dihydroderivat, dessen Spektraldaten [UV: keine Absorption unterhalb 230 nm; IR: u.a. $\nu_{max} = 1725$ (breit), 1740, 2720 cm^{-1}; NMR: u.a. $\delta = 9{,}74/d/J_{5,5'} = 3$ Hz C*H*-5′] die Konstitutionsvarianten **10a** und **10b** offenlassen (Schema 2). Oxydation von **5** mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung und Aufarbeitung des Alkaliauszugs des Rohgemisches ergab die Hydroxyketosäure **7**, die in der Schmelze bei etwa 200° zu 19-Nortestosteron (**11**)[11] decarboxylierte. Veresterung von **7** mit Diazomethan und Acetylierung des entstandenen Methylesters **8** führte zur Verbindung **9** [UV: Endabsorption bei 215 nm ($\varepsilon \sim 3700$)], deren Dreiring bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure in Eisessig hydrolytisch geöffnet wurde. Die Spektren des resultierenden Produktes stehen im Einklang mit der Struktur **12** [UV: keine Absorption unterhalb 230 nm; IR: u.a. $\nu_{max} = 1700$–1730 (breit), 3450 cm^{-1}; NMR: kein >C*H*–OH-Signal]. Die *cis*-Anordnung von Hydroxy- und Carbomethoxygruppe geht aus der starken intramolekularen Wasserstoffbrückenbildung des Hydroxyls hervor. Das Photoprodukt **5** bildet sowohl thermisch (Sublimation bei

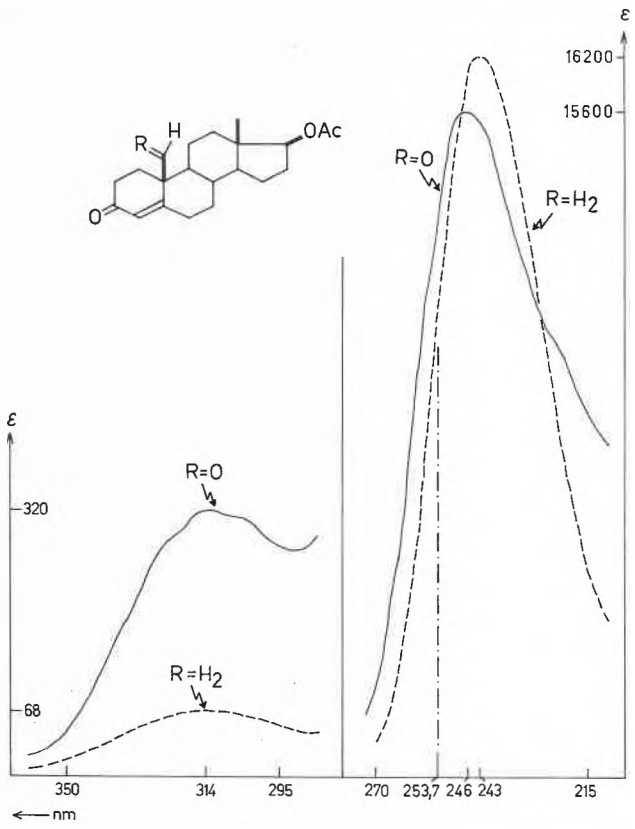
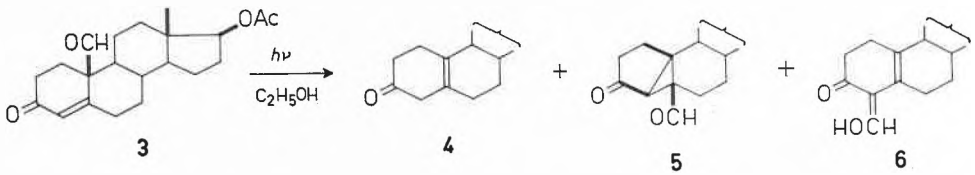


Abb. 1. UV-Spektren von O-Acetyl-testosteron und 3,19-Dioxo-17β-acetoxy-Δ⁴-androsten (**3**)

Lösungsmittel: C_2H_5OH



Schema 1

[4] J. Iriarte, J. Hill, K. Schaffner und O. Jeger, *Proc. Chem. Soc. 1963*, 114; J. Hill, J. Iriarte, K. Schaffner und O. Jeger, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 292; K. Schaffner, *Chimia 19* (1965) 575.

[5] Vgl. auch M. Akthar, *Tetrahedron Letters 1965*, 4727.

[6] Die Herstellung von **3** erfolgte durch partielle Reduktion von 3,17-Dioxo-19-hydroxy-Δ⁴-androsten[7] mittels Lithiumaluminium-tri-*tert.*-butoxyhydrid zum entsprechenden 17β-Hydroxyprodukt, Veresterung zum 17β,19-Di-O-acetylderivat (**1**), selektive Hydrolyse (→**2**) und Oxydation der 19-Oxyfunktion (→**3**).

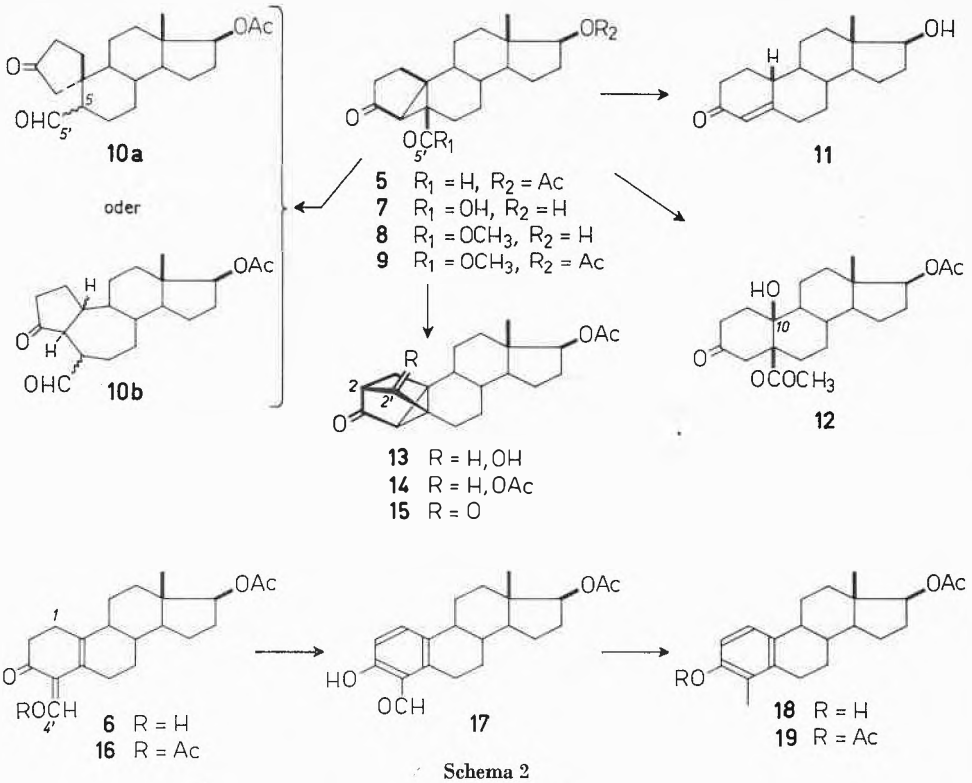
[7] A. S. Meyer, *Experientia 11* (1955) 99.

[8] Eine optimale Überlappung der Aldehyd-*n*- und Enon-π-Orbitale ist dann gewährleistet, wenn sich der Aldehydsauerstoff nach C-5 ausrichtet und Ring A Halbwannenform einnimmt. Damit im Einklang stehen die Cotton-Effekt-Vorzeichen von **3** [$\Delta\varepsilon^{+20°}_{310\,nm} + 2{,}63$, $\Delta\varepsilon^{+20°}_{359\,nm} - 0{,}61$; $\Delta\varepsilon^{-178°}_{310\,nm} + 0{,}53$, $\Delta\varepsilon^{-178°}_{352\,nm} - 0{,}39$], deren drastische Temperaturabhängigkeit zudem auf die Destabilisierung dieser sterisch relativ ungünstigen Konformation mit sinkender Temperatur hinweist[16].

[9] Lichtquelle: Hg-Niederdruckbrenner NK 6/20, Quarzlampen GmbH, Hanau.

[10] J. A. Campbell und J. C. Babcock, U.S. Pat. 2846452 (1958) [*Chem. Abstr. 53* (1959) 4352 g].

[11] A. J. Birch und S. M. Mukherji, *J. Chem. Soc. 1949*, 2531; A. J. Birch, *ibid. 1950*, 367; A. L. Wilds und N. A. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 5366.



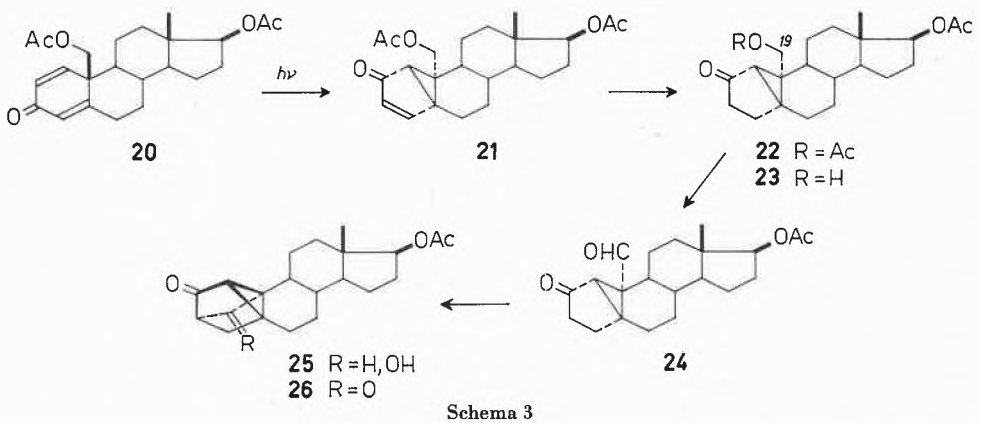
Schema 2

130° im Vakuum) als auch unter milder Basen-(Aluminiumoxid, Pyridin) oder Säureneinwirkung (Essigsäure, Kieselgel) unter Aldolzyklisation ein Hydroxyketon (**13**), das sich acetylieren (→**14**) bzw. zu einem Diketon (**15**) oxydieren ließ. Die Reduktion der Verbindungen **13** und **15** mit Natriumborhydrid führte zu demselben Dihydroxyprodukt [IR: ν_{max} = 1255, 1725, 3650 cm^{-1}], das nicht weiter untersucht wurde. Der Trizyklen-artige Gerüstaufbau in **13**–**15** wurde aus der Bildungsweise dieser Produkte[12], deren UV- und IR-Daten [z. B. **13**: Endabsorption bei 215 nm ($\varepsilon \sim 5000$); ν_{max} = 1250, 1700–1750 (breit), 3600 cm^{-1}; **15**: Endabsorption bei 215 nm ($\varepsilon \sim 3500$); ν_{max} = 1250, 1725, 1735 (Schulter), 1780 cm^{-1}] sowie der Dublettstruktur des CH(-2′)-Signals im NMR-Spektrum von **14** [δ = 5,07, $J_{2,2'}$ = 2 Hz] abgeleitet. Die besprochenen Umsetzungen belegen hinlänglich die Konstitution des Photoproduktes **5**. Auf den in der Formel **5** wiedergegebenen sterischen Aufbau wurde aus dem Zirkulardichrogramm der Verbindung **8** geschlossen, das einen positiven Cotton-Effekt

[12] Die große Zyklisationstendenz der Verbindung **5** ist in Anbetracht der starren *cis*-Anordnung der beiden Reaktionspartner am Dreiring plausibel. Der konstitutionell ähnliche Ketoaldehyd **24** neigt zu einer analogen Aldolzyklisation (Schema 3). Die Spektraldaten des resultierenden Hydroxyketons (**25**) und dessen Oxydationsproduktes (**26**) sind mit denjenigen von **13** und **15** kongruent. Die Herstellung der Verbindung **24** erfolgte aus 3-Oxo-17β,19-diacetoxy-Δ^4-androsten (**1**), das mittels Dichlor-dicyan-*p*-benzochinon zum Dienon **20** dehydriert und dieses photochemisch zum Bicyclohexenon **21** isomerisiert wurde (vgl. dazu [13]). Hydrierung von **21** mit Palladiumkohle lieferte das Dihydroderivat **22** [14], dessen primäre 19-Oxyfunktion selektiv hydrolysiert (→**23**) und oxydiert wurde (→**24**).

[13] J. Frei, C. Ganter, D. Kägi, K. Kocsis, M. Miljković, A. Siewinski, R. Wenger, K. Schaffner und O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* *49* (1966) im Druck.

[14] Die Struktur der Verbindung **22** wurde von C. Berse bewiesen (unveröffentlichte Resultate).



Schema 3

($\Delta\varepsilon_{max}^{287,5\,nm} = +5{,}48$, $\Delta\varepsilon_{max}^{295\,nm} = +5{,}48$; $c = 1{,}12$ in Dioxan) zeigt[15,16].

Das *Photoprodukt* **6** [IR: $\nu_{max} = 1255, 1585, 1625, 1645, 1720\ cm^{-1}$] lag als Gemisch der β-Aldehydoketon- und der enolisierten Hydroxymethylen-Form (vgl. **6**) im ungefähren Mengenverhältnis 1:3 vor, wie dies speziell aus dem NMR-Spektrum dieses Präparates hervorgeht. Die Dicarbonylform ist durch ein undeutlich strukturiertes C*H*(-4')-Signal bei $\delta = 9{,}20$ (Halbwertsbreite etwa 4 Hz) und die Enolform durch ein *AX*-Doppeldublett bei $\delta = 7{,}38$ (C*H*-4') und 14,20 (4'-O*H*, $J_{4',O} = 10$ Hz) charakterisiert. Mit dem Austausch des Hydroxylprotons durch Schütteln mit Deuteriumoxid vereinfachte sich das Signal bei kleinerer Feldstärke zu einem Singlett. Das UV-Spektrum des alkalilöslichen Präparates zeigte in neutraler Äthanollösung Absorptionsmaxima bei 236 ($\varepsilon = 12600$) und 333 nm ($\varepsilon = 2880$), und in 0,01 *N* äthanolischer Kaliumhydroxidlösung solche bei 235 ($\varepsilon = 8200$), 265 ($\varepsilon = 9850$) und 345 nm ($\varepsilon = 7800$). Veresterung von **6** in Acetanhydrid-Pyridin-Gemisch führte zu einem einheitlichen O-Acetylderivat [**16**; UV: $\lambda_{max} = 230$ ($\varepsilon = 11250$), 297 nm ($\varepsilon = 5870$); IR: $\nu_{max} = 1175, 1250, 1590, 1620, 1695, 1725, 1765\ cm^{-1}$; NMR: u.a. $\delta = 2{,}22/s$ 4'-OCOCH_3, 8,11/*s* C*H*-4'], das bei der Hydrierung mit Palladiumkohle (unter Absättigung der beiden Doppelbindungen und hydrogenolytischer Abspaltung der Enolestergruppierung) sowie nachfolgender alkalischer Hydrolyse der 17β-Acetoxygruppe ein amorphes Hydroxycyclohexanonderivat lieferte [IR: $\nu_{max} = 1700, 3600\ cm^{-1}$]. In Gegenwart von molekularem Sauerstoff und unter milder Säureeinwirkung (Kieselgel in Benzollösung, Essigsäure) entstand schon bei Zimmertemperatur das Salicylaldehydderivat **17** [UV: $\lambda_{max} = 223$ ($\varepsilon = 10560$), 272 ($\varepsilon = 9550$), 355 nm ($\varepsilon = 2640$); NMR: u.a. $\delta = 6{,}78 + 7{,}48/2\,d/J_{1,2} = 9$ Hz C*H*-1 und -2, 10,39/*s* C*H*-4', 11,93/*s* 3-O*H*]. Die für die Umwandlung **16** → **17** erforderlichen Reaktionsbedingungen weisen darauf hin, daß die Verbindung **16** vermutlich in der Enolform unter oxydativer Abspaltung eines (diallylischen) Wasserstoffs von C-1 und des 4'-O-Acetylrests aromatisiert wird. Die Reduktion der Formylgruppe von **17** mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumkohle in Perchlorsäure-haltiger Essigsäure lieferte das bereits beschriebene 17-O-Acetyl-4-methyl-östradiol (**18**).[13] Acetylierung desselben ergab das Diacetat **19**, welches zu Vergleichszwecken auch aus 3-Oxo-4-methyl-17β-acetoxy-Δ^4-östren[17] durch Dehydrierung mit Dichlor-dicyan-*p*-benzochinon (→**18**) und anschließende Acetylierung (→**19**) hergestellt wurde.

Die ausschließlichen Umwandlungen des photolytisch angeregten α,β-ungesättigten γ-Formylketons **3** in die Produkte **4**–**6** nehmen eine interessante Stellung in der Skala der photochemischen Umsetzungen ein, die für konjugierte Cyclohexenone und β,γ-ungesättigte Aldehyde[2-5] bekannt sind. Es ist u.a. besonders zu vermerken, daß einerseits trotz der Verwendung von Äthanol – einem leistungsfähigen Wasserstoffdonator – als Lösungsmittel keine Photoreduktionen, die bei Cyclohexenonen (wie z.B. Testosteron) unter diesen Reaktionsbedingungen überwiegen[2], eintreten. Anderseits führt die Spaltung der 10,19-Bindung mehrheitlich zu einer Rekombination der intermediären Radikalfragmente (→ **3** [?], **5**, **6**), während der *formal* analoge Vorgang[4] bei β,γ-ungesättigten Aldehyden ohne zusätzliche Ketogruppe ausschließlich die Decarbonylierung auslöst. Wir werden in einer folgenden Abhandlung an anderer Stelle über die Resultate von Untersuchungen der reaktionsmechanistischen Aspekte der photochemischen Umsetzungen von **3** und weiteren monozyklischen Verbindungen (z.B. [1,2-Dimethyl-4-oxo-cyclohexen-(2)-yl-(1)]-formaldehyd) dieser Chromophorklasse berichten.

Die neuen Verbindungen

Verbindung	Bruttoformel	Smp.	$[\alpha]_D$ (c)	
1	$C_{23}H_{32}O_5$	97–100°	+133° (0,51)	a, b
2	$C_{21}H_{30}O_4$	162–163°	+ 76° (0,90)	a, c
3	$C_{21}H_{28}O_4$	131–132°	+143° (0,68)	a
5	$C_{21}H_{28}O_4$	139–140°	+ 60° (0,32)	d
8	$C_{20}H_{28}O_4$	134–136°	+ 14° (0,12)	e
9	$C_{22}H_{30}O_5$	129–131°	+ 15° (0,50)	e
10	$C_{21}H_{30}O_4$	138°		e
12	$C_{22}H_{32}O_6$	148–149°	+ 2° (0,20)	e
13	$C_{21}H_{28}O_4$	210°	+ 84° (0,34)	a
14	$C_{23}H_{30}O_5$	149–152°	+ 82° (0,62)	a
15	$C_{21}H_{28}O_4$	238°	+ 54° (0,27)	a, e
16	$C_{23}H_{30}O_5$	152–153°	+228° (0,56)	a
17	$C_{21}H_{26}O_4$	196–198°	+ 60° (0,46)	a
19	$C_{23}H_{30}O_4$	152–154°	+ 38° (0,47)	a
20	$C_{23}H_{30}O_5$	161–162°	+ 20° (0,34)	a
21	$C_{23}H_{30}O_5$	159–160°	− 99° (0,51)	a
22	$C_{23}H_{32}O_5$	142°	+ 36° (0,39)	a
23	$C_{21}H_{30}O_4$	235°	+ 36° (0,83)	a
24	$C_{21}H_{28}O_4$	170° (Zers.)	+101° (0,09)	a
25	$C_{21}H_{28}O_4$	204–206°	+ 86° (0,47)	a
26	$C_{21}H_{26}O_4$	166–168°	+115° (0,66)	a

Die Smp. sind nicht korrigiert. Die $[\alpha]_D$-Werte wurden in $CHCl_3$-Lösung bestimmt.

[a] Bruttoformel mittels [C,H]-Elementaranalyse durch das mikroanalytische Laboratorium der ETH (Leitung: W. MANSER) überprüft.
[b] 3-Oxo-17β,19-diacetoxy-Δ^4-androsten.
[c] 3-Oxo-17β-acetoxy-19-hydroxy-Δ^4-androsten.
[d] Präparat mit einer geringen Beimengung von **13**.
[e] Massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung durch Dr. J. SEIBL.

Zur Ausführung dieser Arbeit standen uns Mittel des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte Nr. 2839 und 3816) zur Verfügung. Der CIBA Aktiengesellschaft, Basel, danken wir zudem für die zusätzliche Unterstützung der Untersuchungen.

D. E. POEL, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER und O. JEGER

Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

[15] Für die Auswertung der Zirkulardichrogramme ähnlicher Bicyclo-[3,1,0]hexanon-(2)-Systeme vgl. K. SCHAFFNER und G. SNATZKE, *Helv. Chim. Acta 48* (1965) 347.
[16] Herrn PD Dr. G. SNATZKE, Universität Bonn, danken wir bestens für die Messung dieses Zirkulardichrogramms.
[17] D.N. KIRK und V. PETROV, *J. Chem. Soc. 1962*, 1091.

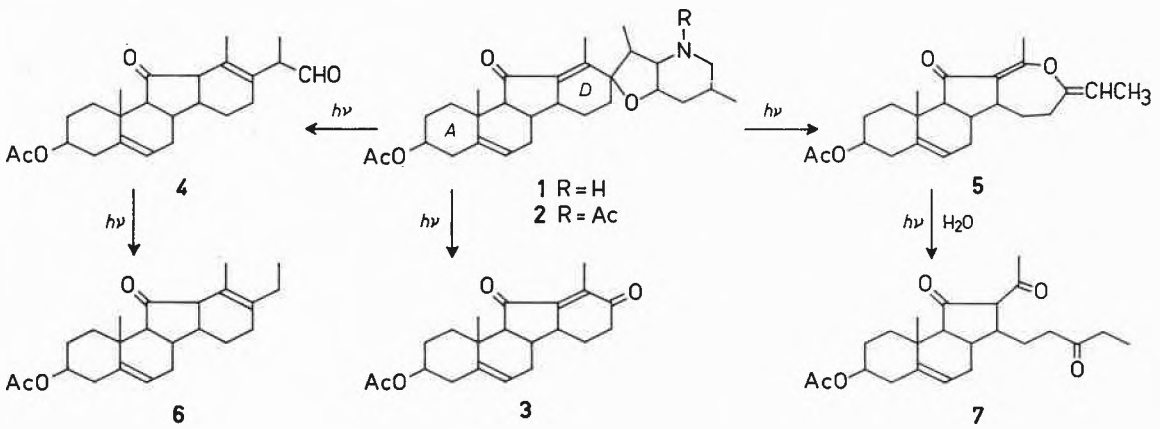
Neuere Ergebnisse des photolytischen Abbaus von O-Acetyl-jervin: Struktur und Photoreaktionen der stickstofffreien Hauptprodukte[1]

Summary

On irradiation in dioxane with light of wavelength 253,7 nm O-acetyljervine (**1**) is subjected to several parallel fragmentation reactions whereas its N-acetyl derivative (**2**) remains photostable under the same conditions. From the mixture of basic and neutral products resulting from **1** the three major components **3**, **4**, and **5** have been isolated. **4** and **5** undergo further photolytically induced changes, *i. e.* decarbonylation to **6**, and—in moist dioxane—hydrolytic cleavage to **7**, respectively.

O-Acetyljervin (**1**)[2] wird bei der Bestrahlung in Dioxanlösung mit Licht von 253,7 nm[3] mehreren parallel ablaufenden Reaktionen unterworfen, die u.a. zu stickstofffreien, den Ringen *A–D* von **1** entsprechenden Spaltprodukten sowie relativ leichtflüchtigen Aminen führen. Von den ersteren konnten bisher die Produkte **3**[4], **4** und **5** gefaßt werden. Die hier neu beschriebenen Verbindungen **4** und **5** sind selbst photolabil und werden mit Licht derselben Wellenlänge zu **6** decarbonyliert bzw. in Gegenwart von Wasser zu **7** hydrolysiert[5]. In *separaten,* präparativen Versuchen konnten die folgenden ungefähren Ausbeuten an Photoprodukten erzielt werden (berechnet auf umgesetztes Ausgangsmaterial): aus **1** 16% **3**, 22% **4** und 11% **5**, aus **4** 36% **6** und aus **5** 63% **7**. Im Gegensatz zu **1** erwies sich N,O-Diacetyljervin (**2**)[6] unter denselben Bestrahlungsbedingungen als stabil.

Die nachfolgenden Befunde führten zur Konstitutionsermittlung der vier neuen Photoprodukte **4–7**. Der Aldehyd **4** ist im IR-Spektrum durch Banden bei 1245, 1648, 1720 und 2700 cm^{-1} und im NMR-Spektrum durch Signale bei $\delta = 0{,}98$ (CH_3-19), 1,15 (CH_3-21), 1,86 (CH_3-19), 2,03 (3-$OCOCH_3$), 3,54 (CH-20), 4,6 (CH-3), 5,40 (CH-6) und 9,45 (20-CHO) charakterisiert. Er lieferte ein Aldoximderivat (**8**), das mittels Methansulfonsäurechlorid in Pyridin zum entsprechenden Nitril **9** (UV: Endabsorption bei 215 nm ($\varepsilon \sim 4600$); IR: ν_{max} = 1245, 1645, 1725, 2225 cm^{-1}) umgewandelt wurde. Die photolytische Decarbonylierung von **4** ist speziell im NMR-Spektrum des Produktes **6** (IR: ν_{max} = 1250, 1650, 1723 cm^{-1}) dadurch gekennzeichnet, daß das Protonensignal der Methylgruppe 21 anstelle der einfachen Aufspaltung in ein Dublett bei **4** jetzt Triplettstruktur



[1] Vorgetragen an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 19. Februar 1966 in Basel. – Photochemische Reaktionen, 36. Mitteilung. 35. Mitteilung: *Chimia 20* (1966) 110.

[2] B. M. Iselin, M. Moore und O. Wintersteiner, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 403.

[3] Lichtquelle: Hg-Niederdruckbrenner NK 6/20, 20 Watt, Quarzlampen GmbH, Hanau.

[4] J. Fried und A. Klingsberg, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 4929.

[5] Ein Teil dieser Resultate wurde bereits früher kurz mitgeteilt: (a) O. Jeger, K. Schaffner und H. Wehrli, *Pure Appl. Chem. 9* (1964) 555; (b) G. Bozzato, E. Cavalieri, K. Schaffner und O. Jeger, *Chimia 18* (1964) 405.

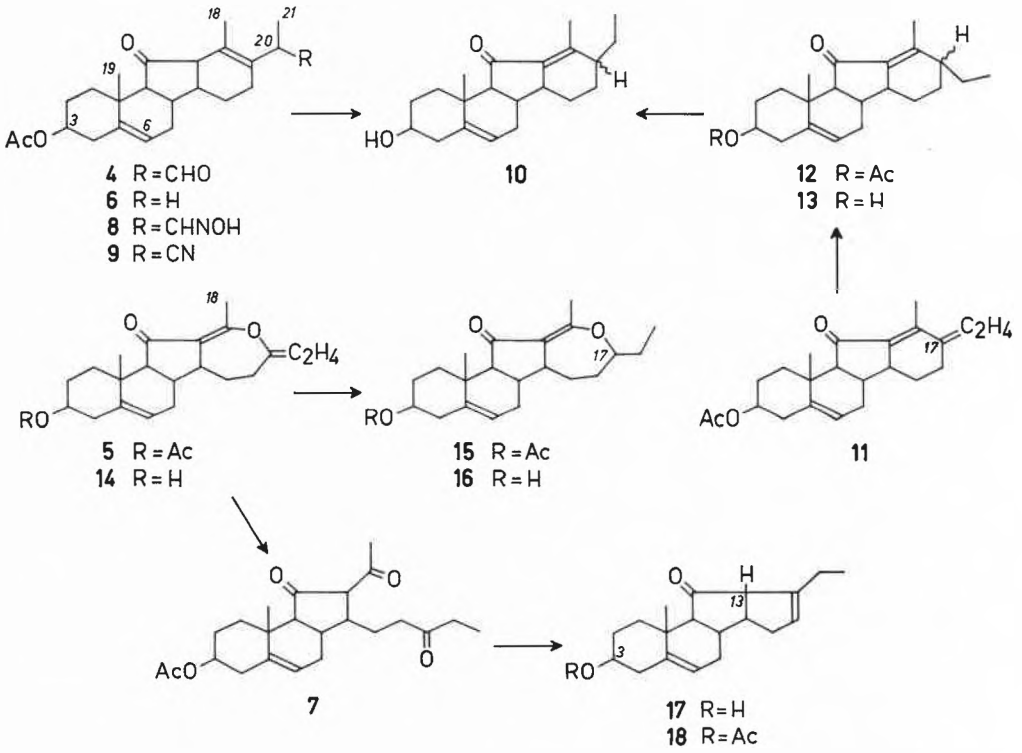
[6] W. A. Jacobs und L. C. Craig, *J. Biol. Chem. 148* (1943) 51.

($\delta = 0{,}92$, $J = 7$ Hz) aufweist, und daß das CH(-20)-Signal von **4**, dessen chemische Verschiebung mit der Nachbarstellung zu Doppelbindung und Aldehydcarbonyl vereinbar ist, hier fehlt. Damit ist die Ausbildung einer olefinisch gebundenen Äthylgruppe bei der Photolyse **4** → **6** und *implicite* auch die Haftstelle der Formylgruppe in **4** erwiesen. Der Übergang ist zudem auch von einer signifikanten Änderung der UV-Absorptionen begleitet. So sinkt die Extinktion der $n \rightarrow \pi^*$-Bande bei 311 nm von 405 (**4**) auf 335 (**6**) ab, und das breite Maximum bei 231 nm ($\varepsilon = 3000$; **4**) verflacht sich zu einer

Endabsorption bei 215 nm ($\varepsilon \sim 2700$; **6**). Die spektralen Daten von **4** und **6** und im besonderen die auf die Anwesenheit des Aldehydcarbonyls zurückzuführende Absorptionsintensivierung weisen somit auf eine 1,6-Stellung der Keto- und Aldehydgruppen hin, die beide eine gewisse elektronische Interaktion mit der 3,4-ständigen Doppelbindung eingehen. Die laut dünnschichtchromatographischem Befund sehr einheitlich ablaufende Photolyse von **4** dürfte demnach ein weiteres Beispiel der lichtinduzierten Decarbonylierung β,γ-ungesättigter, homoallylisch konjugierter Aldehyde darstellen[7].

gewünschte Epimerisierung von **13** zum thermodynamisch stabileren Isomeren **10** zu erzielen.

Das Photoprodukt **5** weist ein UV-Absorptionsmaximum bei 276 nm ($\varepsilon = 13500$) und IR-Banden bei 1255, 1596, 1650, 1693 und 1725 cm^{-1} auf. Im NMR-Spektrum können u.a. die olefinisch gebundene Methylgruppe 18 als Singlett bei $\delta = 2{,}29$ und die Vinylidengruppierung als AX_3-Signalgruppe bei $\delta = 5{,}23/q$ (=CH—) und $1{,}62/d$ ($-CH_3$, $J = 7$ Hz) erkannt werden. Die Vinylidenäther-Teilstruktur wurde zusätzlich einerseits durch Ozonolyse von **5** und Identifizierung des bei der hydrolytischen Zer-



Die Behandlung von **6** mit 0,01 N äthanolischer Kaliumhydroxidlösung bei Zimmertemperatur hydrolysierte die Estergruppierung und verschob die zur Ketogruppe β,γ-ständige Doppelbindung in die α,β-Stellung [→**10**; UV: $\lambda_{max} = 256$ nm ($\varepsilon = 10200$); IR: $\nu_{max} = 1628$, 1700, 3600 cm^{-1}]. Dasselbe Produkt **10** konnte auch aus der bekannten Verbindung **11**[4] hergestellt werden. Die selektive Hydrierung der $\Delta^{17,20}$-Bindung von **11** mit Palladiumkohle in Äthanol (→**12**) und anschließende Hydrolyse mit methanolischer Kaliumcarbonatlösung ergab die Verbindung **13**, das 17-Epimere von **10** [UV: $\lambda_{max} = 257$ nm ($\varepsilon = 10600$); IR: $\nu_{max} = 1628$, 1703, 3600 cm^{-1}]. Erst drastische Reaktionsbedingungen (Dimethylsulfoxid in Kalium-*tert.*-butylat) vermochten die

setzung des Ozonids entstandenen Acetaldehyds in Form seines 2,4-Dinitrophenylhydrazon-Derivates (Ausbeute 30%), anderseits durch die selektive Hydrierung der Vinyliden-Doppelbindung mit Palladiumkohle in Äthanol [→**15**; UV: $\lambda_{max} = 272$ nm ($\varepsilon = 14000$); IR: $\nu_{max} = 1245$, 1593, 1645, 1695, 1720 cm^{-1}] nachgewiesen. Die Methylgruppe der vormals ungesättigten Teilstruktur erscheint im NMR-Spektrum des Dihydroderivates **15** als Triplett bei $\delta = 1{,}00$ ($J = 7$ Hz), und bei $\delta = 3{,}3$ erscheint neu ein undeutlich strukturiertes Signal des Ätherprotons an C-17. Beide Verbindungen, **5** und **15**, konnten in siedender methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung zu den entsprechenden 3-Hydroxyprodukten **14** [IR: $\nu_{max} = 1597$, 1650, 1693, 3620 cm^{-1}] und **16** [IR: $\nu_{max} = 1590$, 1647, 1690, 3600 cm^{-1}] hydrolysiert werden. Zur Kontrolle wurde **14** zum Ausgangsmaterial (**5**) reacetyliert. Die auf

[7] J. Hill, J. Iriarte, K. Schaffner und O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* *49* (1966) 292; K. Schaffner, *Chimia 19* (1965) 575.

photochemischem Weg durchführbare hydrolytische Spaltung des Dienyläthers von **5** ließ sich auch mittels Säurekatalyse (konz. Schwefelsäure in Eisessig) erzielen, wobei wieder in hoher Ausbeute das Triketon **7** [IR: ν_{max} = 1250, 1650, 1708, 1720, 1730 cm^{-1}] anfiel. Die mit der Umwandlung **5** → **7** verbundene Ausbildung einer Äthylketongruppierung ist im NMR-Spektrum von **7** durch ein Triplett der Methylprotonen bei $\delta = 1{,}01$ ($J = 7$ Hz) belegt. Ferner zeigen ein Singlett bei $\delta = 2{,}33$ (CH_3-18) sowie das Fehlen einer intensiven UV-Absorption in äthanolischer Lösung, daß das Produkt in neutralem Medium in der nicht-enolisierten Triketon-Form **7** vorliegt. Seine β-Dicarbonylstruktur ergibt sich aus der positiven Ferrichlorid-Probe sowie einem UV-Absorptionsmaximum bei 309 nm ($\varepsilon = 18800$) in 0,01 N äthanolischer Kaliumhydroxidlösung. In siedender wässerig-methanolischer Kaliumhydroxidlösung wurde das Triketon **7** ($C_{23}H_{32}O_5$) zu einem Produkt umgesetzt, dem aufgrund seiner Zusammensetzung ($C_{19}H_{26}O_2$) und Entstehungsweise die Konstitution **17** zugeschrieben wird. Die Umwandlung **7** → **17** würde demnach eine Reihe von Reaktionsschritten umfassen: die Hydrolyse der Estergruppierung, Aufspaltung des β-Diketonsystems unter Elimination der Methylketon-Seitenkette, und schließlich einen Ringschluß durch Aldolkondensation des Äthylketons am Cyclopentanon-Teil mit nachfolgender Verschiebung der neu entstandenen Doppelbindung von der zur Ketogruppe α,β-ständigen Lage in die β,γ-Stellung. Die UV- und IR-Daten sind mit dem Vorliegen eines β,γ-ungesättigten Hydroxy-Fünfringketons im Einklang [Endabsorption bei 215 nm ($\varepsilon \sim 3900$); ν_{max} = 1645, 1730, 3625 cm^{-1}]. Aus dem NMR-Spektrum von **17** kann ferner auf die Anwesenheit von insgesamt zwei dreifach substituierten Doppelbindungen ($\delta = 5{,}30/b$ 2H) sowie einer tertiär und einer primär gebundenen Methylgruppe ($\delta = 0{,}96/s$, $1{,}02/t/J = 7$ Hz) geschlossen werden. Ein undeutlich strukturiertes Signal im Bereich $\delta = 3{,}0$ bis 3,6 wird den Protonen an C-3 und C-13 zugeschrieben. Bei der Acetylierung von **17** zum Acetoxyketon **18** verschiebt sich dementsprechend das CH(-3)-Signal nach $\delta = 4{,}6$, während das CH(-13)-Signal bei $\delta = 3{,}3$ verbleibt. Die beobachtete basenkatalysierte Zyklisation der Äthylketon-Seitenkette von **7** weist mit hoher Wahrscheinlichkeit darauf hin, daß dabei ein mindestens fünfgliedriger Kohlenstoffring gebildet wird und daß daher der Ätherring von **5** mindestens siebengliedrig sein muß.

Den Anlaß zur photochemischen Untersuchung von **1**, deren erste Resultate hier beschrieben sind, gaben Arbeiten über die Photoisomerisierung von α,β-Epoxyketonen[8], bei welcher im Primärschritt die C_α–O-Bindung gespalten wird[9]. α,β-ungesättigte γ,δ-Epoxyketone zeigen ein analoges Verhalten[5a, 8d]. Die Teilstruktur $O{=}C{-}C_\alpha{=}C_\beta{-}C_\gamma\langle^{C_\delta}_{O-}$ des O-Acetyljervins (**1**) ließ *a priori* einen ähnlichen Prozeß erwarten. Es erscheint denn auch möglich, daß eine solche C_α–O-Spaltung die Entstehung des Photoproduktes **4** auslöst. Die Strukturen der Verbindungen **3** und **5** deuten aber darauf hin, daß hier auch noch andere Spaltvorgänge (z.B. der γ,δ- bzw. β,γ-Bindungen[10]) auftreten. Ferner kann aus der Photostabilität des N,O-Diacetyljervins (**2**) gefolgert werden, daß die beobachteten Fragmentierungen **1** → **3**, **4**, **5** möglicherweise auf reversible Photo-Primärspaltungen und anschließende Intervention der NH-Gruppe zurückzuführen ist. In einer späteren Arbeit werden wir auf die eingehende Untersuchung sowohl dieser Verhältnisse als auch der photolytischen Hydrolyse des $O{=}C{-}C{=}C{-}O{-}C{=}C$-System von **5** zurückkommen.

Die neuen Verbindungen

Verbindung	Bruttoformel	Smp.	$[\alpha]_D$ (c)	
4	$C_{24}H_{32}O_4$	135–136°	+141° (0,48)	a, b
5	$C_{23}H_{30}O_4$	128,5°	−175° (0,49)	a, b
6	$C_{23}H_{32}O_3$	108°		a, b
7	$C_{23}H_{32}O_5$	111°	−208° (0,50)	a, b
8	$C_{24}H_{33}NO_4$	141–142°	+ 29° (0,64)	a, b
9	$C_{24}H_{31}NO_3$	152°	+ 22° (0,49)	a, b
10	$C_{21}H_{30}O_2$	158–166°	−152° (0,50)	a, b
12	$C_{23}H_{32}O_2$	139°		
13	$C_{21}H_{30}O_2$	100°	−160° (0,40)	a, b
14	$C_{21}H_{28}O_3$	127,5°	−178° (0,45)	b
15	$C_{23}H_{32}O_4$	143,5°	− 11° (0,51)	a, b
16	$C_{21}H_{30}O_3$	189–190°		a
17	$C_{19}H_{26}O_2$	108°		
18	$C_{21}H_{28}O_3$	92°		b

Die Smp. sind nicht korrigiert. Die $[\alpha]_D$-Werte wurden in $CHCl_3$ gemessen.

[a] Bruttoformel mittels [C,H]-Elementaranalyse durch das mikroanalytische Laboratorium der ETH (Leitung: W. MANSER) überprüft.

[b] Massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung durch Dr. J. SEIBL.

Zur Ausführung dieser Arbeit standen uns Mittel des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2839) zur Verfügung.

G. BOZZATO, K. SCHAFFNER und O. JEGER

Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

[8] (a) C. LEHMANN, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta 45* (1962) 1031; (b) H. WEHRLI, C. LEHMANN, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *ibid. 47* (1964) 1336; (c) K. SCHAFFNER, C. LEHMANN, H. WEHRLI und O. JEGER, *Chimia 17* (1963) 22; (d) H. WEHRLI, J. J. BONET, G. HÜPPI, P. KELLER, C. LEHMANN, J. A. SABOZ, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *ibid. 18* (1964) 404.

[9] Vgl. auch S. BODFOBSS, *Chem. Ber. 51* (1918) 214; C. K. JOHNSON, B. DOMINY und W. REUSCH, *J. Amer. Chem. Soc. 85* (1963) 3894; H. E. ZIMMERMAN, B. R. CROWLEY, C.-Y. TSENG und J. W. WILSON, *ibid. 86* (1964) 947.

[10] Vgl. dazu E. F. ULLMAN und WM. A. HENDERSON jr., *J. Amer. Chem. Soc. 86* (1964) 5050, sowie frühere Arbeiten; J. M. DUNSTON und P. YATES, *Tetrahedron Letters 1964*, 505; A. PADWA, *ibid.* 813; H. E. ZIMMERMAN und R. D. SIMKIN, *ibid. 1847*.

Couplages intercycles entre protons aromatiques dans certains dérivés mono-aza-aromatiques polycondensés*

Suite à la découverte de couplages intercycles entre protons aromatiques situés dans des noyaux non adjacents en série benzo[c] phénanthrénique (I)[1], nous avons synthétisé et étudié récemment les spectres RMN de nombreux dérivés mono-aza-aromatiques polycondensés. Parmi ceux-ci, trois présentent un intérêt particulier au point de vue des couplages intercycles: naphto[1,2-f] quinoléine (II), dibenzo[f,h] quinoléine (III) et benzo[h] naphto[1,2-f] quinoléine (IV).

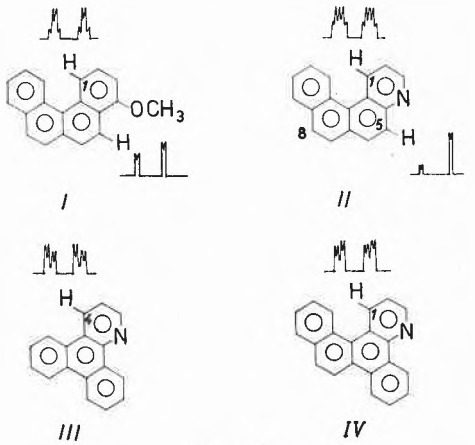


Figure 1

Dans le dérivé tétracyclique II, le proton angulaire H_1 apparaît sous forme d'un double quintuplet ($J_{1,2}$, $J_{1,3}$, $J_{1,5}$ et $J_{1,8}$).

Le couplage $J_{1,5}$ est confirmé par le fait que H_5 se présente sous forme d'un double doublet et que ce double doublet se transforme en doublet par irradiation de H_1 (découplage spin-spin réalisé à 100 Mc). Le couplage de H_1 avec H_8 ($J \sim 0{,}8$ c/s) est suggéré sur la base des arguments suivants :

1. Le doublet de H_6 est trop fin pour admettre un couplage intercycle de 0,8 c/s. D'autre part, le couplage virtuel dû à la proximité de H_5 et H_6 est beaucoup trop petit ($\sim 0{,}16$ c/s) pour expliquer la multiplicité de H_1.
2. Dans tous les dérivés étudiés, on ne décèle aucun couplage à longue distance dans les signaux de H_7.
3. Dans le composé III, qui ne comporte plus de système benzo[c] phénanthrénique, le couplage intercycle en question apparaît encore clairement. Si l'on admet donc que H_1 n'est pas appréciablement couplé avec $H_{9,10,11,12}$ dans II (ce qui n'est pas démontré rigoureusement) on arrive à l'hypothèse que H_1 est couplé à longue distance avec H_8.

Dans le dérivé III, le couplage *épi* étant supprimé, le proton angulaire H_4 apparaît sous forme d'un double double-doublet bien résolu, prouvant l'existence d'un couplage entre protons aromatiques situés dans des noyaux non adjacents.

Le même phénomène s'observe dans le composé IV (couplage intercycle impliquant H_1).

Un calcul du signal de H_1 dans II, comportant 7 spins ($H_{1,2,3,5,6,7,8}$) et 11 constantes de couplage, donne une image en excellent accord avec l'expérience[2].

Des essais de découplage de spin à 100 Mc, sur le composé IV, n'ont pas permis de préciser la nature exacte du proton impliqué dans le couplage intercycle avec H_1.

Dans des travaux en cours, nous nous efforçons de résoudre ce problème par la synthèse de dérivés deutériés, judicieusement choisis.

Les recherches exposées feront prochainement l'objet d'une publication dans *Tetrahedron*.

R. H. MARTIN, N. DEFAY et F. GEERTS-EVRARD

Université Libre de Bruxelles (Belgique)

* Communication préliminaire, présentée à l'assemblée d'hiver de la Société Suisse de Chimie, le 19 février 1966 à Bâle. XIII^e mémoire de la série : «Applications de la spectrographie de résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) dans le domaine des dérivés polycycliques à caractère aromatique.» – 1^er mémoire: R. H. MARTIN, *Tetrahedron 20* (1964) 897 ; 12^e mémoire : R. H. MARTIN, N. DEFAY et F. GEERTS-EVRARD, *Tetrahedron 21* (1965) 2435.

[1] R. H. MARTIN, N. DEFAY et F. GEERTS-EVRARD, *Tetrahedron 21* (1965) 2435.

[2] H. FIGEYS, communication privée.

Some Nucleophilic Reactions of Aminophosphines*

Aminophosphines, $R_2PNR'_2$, may behave as ambident reagents since either the phosphorus atom or the nitrogen atom is nucleophilic, depending on the nature of the electrophilic reagent. Thus alkyl halides quaternised phosphorus as follows,[1]

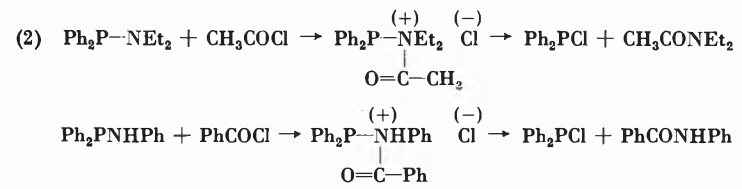
(1) $$R_2PNR'_2 + R''CH_2Cl \rightarrow R_2\overset{(+)}{P}\begin{matrix}NR'_2\\ CH_2R''\end{matrix}\ Cl^{(-)}$$

* Contribution to the Swiss Chemical Society meeting at Basel, 19th February 1966.

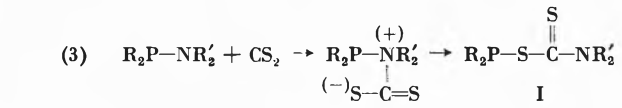
[1] G. EWART, D. S. PAYNE, A. L. PORTE and A. P. LANE, *J. Chem. Soc. 1962*, 3984.

because phosphines are generally more nucleophilic than amines towards the saturated carbon atom.[2]

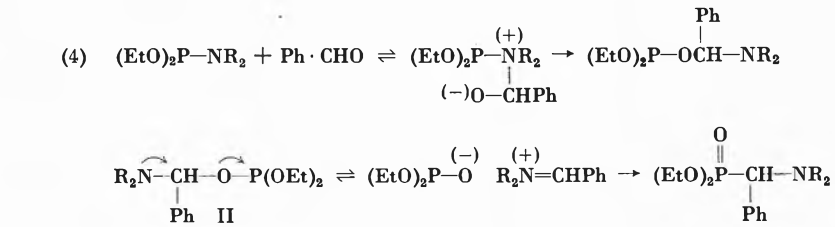
We find however that acid chlorides react with diphenylphosphinous amides to give the corresponding carboxylic amide, presumably by the attack of the "harder" nitrogen atom on the "hard" CO centre.



Reactions with other unsaturated centres probably proceed in the same way. For example the reaction with carbon disulphide[3] may involve the following rearrangement, which is similar to the cyclic mechanism of the WITTIG reaction. Insertion reactions of this kind with aminosilanes and aminophosphines have recently been discussed by CRAGG and LAPPERT.[4]

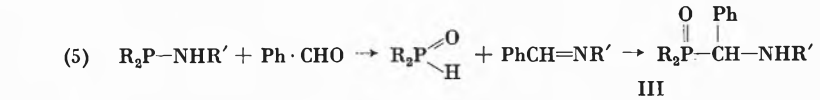


A mechanism of this kind may hold for the recently reported reaction of diethylphosphonous amides with aldehydes.[5]

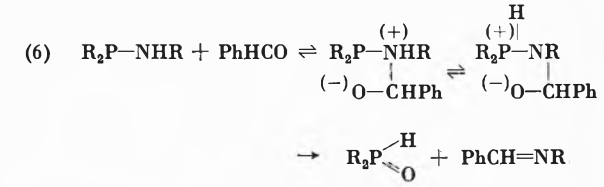


In this case the intermediate II can undergo a facile S_N1 reaction (note that $R_2N{-}CH_2{-}Cl$ exists in the salt form, $R_2\overset{(+)}{N}{=}CH_2\,Cl^{(-)}$), whereas in the analogous reaction with carbon disulphide, the product is stabilised by conjugation, $R_2N{-}C{=}S$.

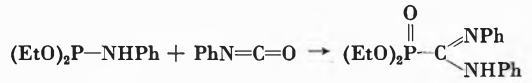
We have found that the reactions of $Ph_2P{-}NHPh$ and $(EtO)_2P{-}NHPh$ with benzaldehyde lead to the formation of the secondary phosphine oxide $Ph_2P(O)H$ or the dialkylphosphonate $(EtO)_2P(O)H$, and the anil. These recombine to form the α-aminophosphonate III,



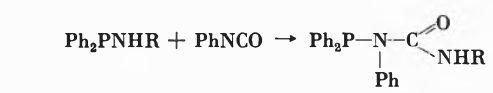
This reaction may proceed by the mechanism given in equation (4), but an alternative process involving a proton shift followed by a WITTIG-STAUDINGER reaction is possible as shown in equation (6),



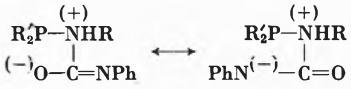
A mechanism of this kind is indicated since the reaction of $(EtO)_2P{\cdot}NHR$ with phenyl isocyanate gives a high yield of the phosphonate,



and Ph_2PNHR reacts as follows,

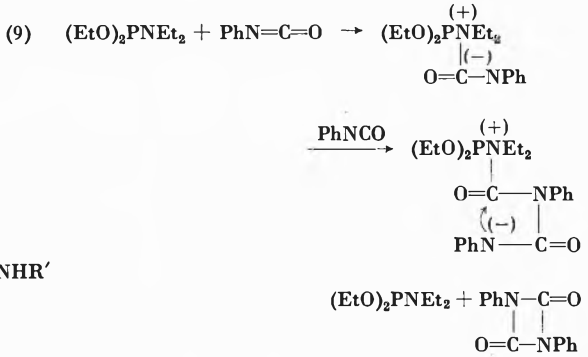


The difference between 7 and 8 may lie in the ambident nature of the intermediate, viz.,



When R′ = OR the oxygen is the more reactive nucleophilic centre, and when R′ = Ph, the softer phosphorus reacts with nitrogen.

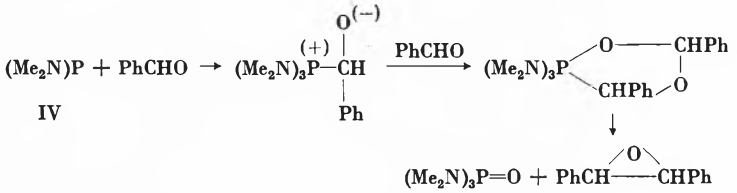
The corresponding N-dialkyl compound $(EtO)_2PNEt_2$ however produces the isocyanate dimer, presumably by a base catalysed reaction,



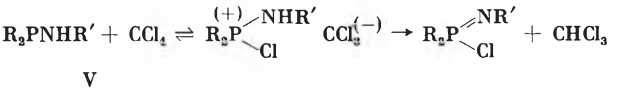
The difference between 7 and 9 can be readily understood if the monoaryl compound, $(EtO)_2PNHPh$ reacts by mechanism (6) involving a proton transfer.

[2] W.A. HENDERSON and S.A. BUCKLER, *J. Amer. Chem. Soc. 82* (1960) 5794.
[3] H. NOETH and H.-J. VETTER, *Ber. dtsch. chem. Ges. 96* (1963) 1308; G. OERTEL, H. MALZ and H. HOLTSCHMIDT, *ibid. 97* (1964) 891.
[4] R.H. CRAGG and M.F. LAPPERT, *J. Chem. Soc. A 1966*, 82.
[5] V.P. EVDAKOV, L.I. MIZRAKH and L. YU. SANDALOVA, *Chem. Abstr. 63* (1965) 7038, 11608.

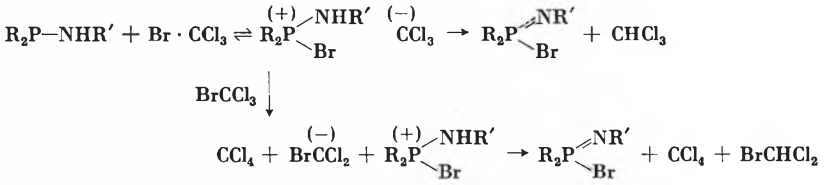
Although these and similar reactions at C=O and C=S centres are interpreted consistently as proceeding by initial nucleophilic attack by nitrogen, the intermediates formed by the tris-amide IV and aromatic aldehydes at room temperature are reported to be the phosphorus-carbonyl adducts. According to MARK,[6] these decompose by reaction with more aldehyde as follows,



With the amino phosphine V, however, proton exchange in the ion pair leads to a phosphinimine and chloroform,

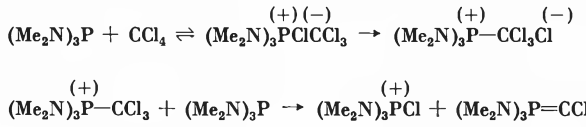


The corresponding reaction between V and bromotrichloromethane produces carbon tetrachloride (ca. 6%) and bromodichloromethane (ca. 4·5%) in addition to chloroform, probably by the following mechanism,



The preferential formation of the P—C adduct is attributed to the strong $p_\pi - d_\pi$ bonding between nitrogen and phosphorus in the zwitterion.

Phosphorus-nitrogen compounds react rapidly with carbon tetrahalides at positive halogen (an example of a soft base reacting with a soft acid) to form an ion-pair, which then rearranges in various ways. The tris amide IV reacts in the same way as tertiary phosphines[7] to give a dichlorophosphine methylene as follows,[8]



The formation of carbon tetrachloride shows that the $CCl_3^{(-)}$ ion can exist in the free state, and that the proton transfer is intermolecular.

R. F. HUDSON and R. J. G. SEARLE

Cyanamid European Research Institute
Cologny-Geneva

[6] V. MARK, *J. Amer. Chem. Soc. 85* (1963) 1884.
[7] R. RABINOWITZ and R. MARCUS, *J. Amer. Chem. Soc. 84* (1962) 1312; F. RAMIREZ, N. B. DESAI and N. MCKELVIE, *ibid. 84* (1962) 1745.
[8] W. RIED and H. APPEL, *Liebigs Ann. 679 Chem.* (1964) 51.

Bestimmung einiger Spurenelemente in Wasser durch Aktivierungsanalyse*

Summary

The methods used in neutron activation analysis of the trace elements Ba, Ni, Cu, U, Rb, and Cs in water are described. The sample is taken to dryness, the residue irradiated together with appropriate standards, and the activities isolated using the carrier-technique. Reproducibility is between 2 and 6% (except for Ni), and sensitivity is high enough to get good results from samples of a most at few hundred milliliters. Results for several water samples are presented.

* Vorgetragen an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 19. Februar 1966 in Basel.

Einleitung

Die meisten Elemente treten in natürlichen Wässern mit Gehalten von unter 1 mg/l auf und können als Spurenelemente bezeichnet werden. Ausnahmen mit höherer Konzentration bilden nur Na, K, Mg, Ca, Cl, S und Si. Sehr viele Spurenelemente weisen sogar nur Konzentrationen im Bereich von 1 μg/l (= 1 p.p.b.) auf.

Die Kenntnis des Gehaltes des Wassers an Spurenelementen ist für die verschiedensten Fachgebiete von Interesse. Bisher standen zu ihrer Ermittlung vorwie-

gend absorptionsspektrometrische[1] und emissionsspektrometrische Verfahren[2,3] im Vordergrund. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt für beide Verfahren in der Größenordnung von μg, so daß zur Erzielung von zuverlässigen Resultaten sehr große Probevolumina genommen werden müssen. Die Aktivierungsanalyse besitzt jedoch eine viel größere Empfindlichkeit, und sie läßt sich deshalb in vielen Fällen mit Vorteil einsetzen.

Die vorliegende Arbeit beschreibt das Vorgehen zur Bestimmung von Rb, Cs, Ba, Ni, Cu und U in Wasser und gibt die Analysenresultate für Grundwasser, Flußwasser, Regenwasser und Mineralwasser.

Probenvorbereitung und Bestrahlung

Bei der Spurenanalyse ist bekanntlich große Vorsicht wegen einer möglichen Kontamination der Probe *vor* der Bestrahlung am Platz. Deshalb wurden die Wasserproben in mit HNO_3 gewaschenen Polyäthylenflaschen genommen und in Quarzschalen unter der IR-Lampe zur Trockene eingedampft.

Zur Bestimmung von Rb, Cs und U wurden 100 bis 200 mg Trockenrückstand in den Reaktoren Saphir oder Diorit bis zu einer Neutronendosis von $2 \cdot 10^{17}$ n/cm^2 bestrahlt, während zur Bestimmung von Ni, Cu und Ba 10 bis 40 mg Trockensubstanz entsprechend einer Wassermenge von 50 bis 200 ml bis zu einer Neutronendosis von 10^{16} n/cm^2 bestrahlt wurden.

Tabelle 1

Zu bestimmendes Element	Kernreaktion	Halbwertszeit	Zur Messung benutzte Strahlung
Ba	^{138}Ba (n,γ) ^{139}Ba	85 m	γ (0,163 MeV)
Ni	^{64}Ni (n,γ) ^{65}Ni	2,65 h	β
Cu	^{63}Cu (n,γ) ^{64}Cu	12,8 h	γ (0,51 MeV Annihilationsstrahlung)
U	^{235}U (n,f) ^{140}Ba–^{140}La	12,8 d	γ (1,60 MeV)
Rb	^{85}Rb (n,γ) ^{86}Rb	18,7 d	β
Cs	^{133}Cs (n,γ) ^{134}Cs	2,1 y	γ (0,80 MeV)

In Tabelle 1 sind die bei der Bestimmung benutzten Kernreaktionen angegeben. An Störreaktionen ist im thermischen Fluß nur die Spaltung von U-235 zu beachten, welche insbesondere auch Ba-139 ergibt und somit die Bestimmung des Ba stören könnte. Kontrollversuche jedoch haben gezeigt, daß unter unsern Bestrahlungsbedingungen 1 μg natürliches Uran dieselbe Ba-139-Aktivität hervorruft wie 0,2 μg Ba, d.h. die Korrektur am Ba-Resultat bleibt kleiner als 1%, solange Ba : U > 20 ist. Cu-64 und Ni-65 werden bei der Uranspaltung überhaupt nicht gebildet; Rb-86 und Cs-134 sind abgeschirmte Nuklide, und ihr Bildungsquerschnitt bei der Uranspaltung ist demzufolge so klein, daß diese Störung nicht ins Gewicht fällt.

[1] N. Motojima und J. Ishiwatabi, *Nucl. Sci. Technol.* (Tokyo) *2* (1965) 13.
[2] W. D. Silvey und R. Brennan, *Anal. Chem. 34* (1962) 784.
[3] T. R. Folsom, C. Feldman und T. C. Rains, *Science 144* (1964) 538.

Chemische Aufarbeitung und Messung

Selbstverständlich entstehen bei der Bestrahlung nicht nur die *gesuchten* Isotope. Im allgemeinen überwiegen bei unsern Proben andere Aktivitäten, wie Cl-38, Na-24 und Mn-56. Die gesuchten Isotope müssen deshalb aus der bestrahlten Probe isoliert werden, was mit Hilfe der Trägermethode gelingt.

Dabei wird der bestrahlten Probe 10 mg des gesuchten Elementes zugesetzt, und diese 10 mg werden – nach erfolgter Äquilibrierung mit dem radioaktiven Isotop – aus der Probe isoliert und gereinigt. Dazu wurde bei unsern Proben nach einem Aufschluß mit $NaOH/Na_2O_2$ vor allem mit Fällungen, Extraktionen und Jonenaustausch gearbeitet. Die Ausbeuten der Trennoperationen werden anschließend durch Wägen der Präparate bestimmt.

Besondere Aufmerksamkeit verlangen die Alkalien K, Rb und Cs. Ihre saubere Trennung ist durch Fällungsoperationen bekanntlich sehr schwer herbeizuführen; dagegen lieferte die Elution auf einem Kationenaustauscher (was allerdings ein zeitraubender Vorgang ist) sehr reine Präparate. Abb. 1 zeigt die von uns ermittelte Elutionskurve, welche beträchtlich von einigen Angaben in der Literatur abweicht[4,5,6].

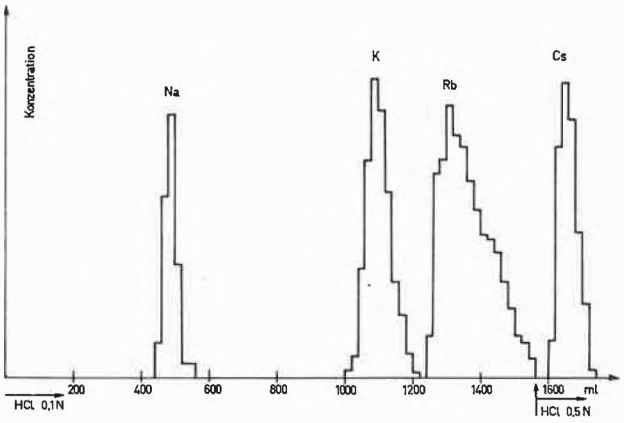


Abb. 1. Dowex-50, W-X 8, 200/400 mesh, 25 cm lang, 1 cm ∅, Durchflußgeschwindigkeit 0,5 ml/min

Die Messung der Präparate erfolgte auf einem Proportionalzähler in bezug auf Elektronen oder auf einem NaJ-Kristall in bezug auf γ-Quanten; dabei ist im allgemeinen die β-Zählung empfindlicher, die γ-Zählung jedoch selektiver. Von allen Präparaten wurden zur Prüfung der radiochemischen Reinheit Zerfallskurven aufgenommen. Dabei zeigte es sich, daß die erhaltenen Präparate in jedem Fall eine Fremdaktivität von weniger als 1% aufwiesen.

[4] G. Kayas, *J. Chim. Physique 47* (1950) 408.
[5] W. A. Brooksbank und G. W. Leddicotte, *J. Physic. Chem. 57* (1953) 819.
[6] H. J. M. Bowen und D. Gibbons, *Radioactivation Analysis*, The Clarendon Press, Oxford 1963.

Resultate

In Tabelle 2 sind die auf Grund von mehreren Doppel- und Dreifachanalysen berechneten Variationskoeffizienten – welche als Maß für die Reproduzierbarkeit der Messungen dienen – zusammengestellt. Der Wert für die Ni-Bestimmung ist überraschend hoch, doch ist es uns bisher nicht gelungen, den Grund dafür zu ermitteln. Die übrigen Variationskoeffizienten liegen in der Größenordnung, wie sie normalerweise bei der neutronenaktivierungsanalytischen Spurenbestimmung gefunden werden.

Tabelle 2

Element	Variationskoeffizient für Standards	Proben	Nachweisgrenze*
Rb	1,0%	2,1%	$2 \cdot 10^{-2}$ µg
Cs	1,0	3,6	$(6 \cdot 10^{-2})$
Ni	1,3	19	$5 \cdot 10^{-2}$
Cu	1,4	4,0	$2 \cdot 10^{-3}$
Ba	2,4	2,2	$5 \cdot 10^{-3}$
U	nicht bestimmt	3,1	(10^{-1})

* Werte in Klammern beziehen sich auf γ-Messungen, die übrigen auf β-Messungen.

In Tabelle 2 sind weiter die Empfindlichkeitsgrenzen unserer Bestimmung angegeben. Diese Angaben gelten für die genannten Bestrahlungsdaten. Die Abkühlzeit und die für die chemische Aufarbeitung benötigten Zeiten sind dabei berücksichtigt worden. Die betreffenden Elementmengen rufen auf den verwendeten Zählern eine Zählrate hervor, welche 2- bis 3mal dem Zähleruntergrund entspricht.

Tabelle 3

	a) Grundwasser	b) Flußwasser	c) Regenwasser	d) Akratotherme
Trockenrückstand (mg/l)	291	200	20,2	236
Rb (µg/l)	1,45	1,43	3,43	11,7
Cs	0,55	0,17	0,34	18,4
Ni	4,81	5,29	2,38	1,09
Cu	2,15	6,55	8,24	*
Ba	116	36,9	17,7	124
U	0,95	1,10	< 0,02	*

* nicht gemessen.

In Tabelle 3 sind die von uns bestimmten Spurenelementgehalte für vier verschiedene Wässer wiedergegeben. Diese vier Wässer sind:

a) Grundwasser, entnommen in der Gemeinde Würenlingen AG. Das Grundwasservorkommen liegt in der die Aare begleitenden Kiesterrasse.
b) Flußwasser, entnommen der Aare bei Würenlingen AG am 14. Oktober 1965.
c) Regenwasser, gesammelt auf dem Areal des EIR am 11. Oktober 1965.
d) Mineralwasser aus einer akratothermischen Quelle.

Diskussion

Im Gegensatz zum Meerwasser, dessen Spurenelementgehalt recht gut bekannt ist, sind die Daten für andere Wässer eher spärlich. Für Cs finden sich keine Werte in der Literatur, für die übrigen Elemente hauptsächlich Angaben über Fluß- und Trinkwasser in den USA[7–10]. Die von uns gefundenen Werte liegen innerhalb des Streubereiches dieser Literaturangaben.

Interessant sind insbesondere auch die Resultate für Regenwasser. Obwohl bekannt ist, daß Regenwasser gewisse Mengen von Cl, S, Na, K, Mg und Ca enthält[11], so überraschen doch die darin gefundenen Mengen der Spurenelemente. Inwieweit unser Resultat durch die Abgase einer in der Gegend der Probenahme arbeitenden Zementfabrik beeinflußt ist, vermögen wir nicht zu entscheiden. Unsere Daten über das Regenwasser scheinen jedoch die Ansicht (z.B.[11]) zu stützen, daß dem Boden ein gewisser Teil der für den Pflanzenwuchs nötigen Menge an Spurenelementen durch das Regenwasser zugeführt werden kann. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich in dieser Untersuchung die Neutronenaktivierungsanalyse als geeignete Methode erwiesen hat, Spurenelemente im p.p.b.-Bereich in Wasserproben von Bruchteilen von Litern mit einer vernünftigen Genauigkeit zu bestimmen.

A. WYTTENBACH

Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen (Aargau)

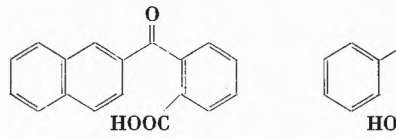
[7] W. H. DURUM und J. HAFFTY, *Geochim. Cosmochim. Acta 27* (1963) 1.
[8] R. L. BLANCHARD, G. W. LEDDICOTTE und D. W. MOELLER, *Proceedings of the 2nd International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 2* (1958) P 1796.
[9] A. P. GRIMANIS, G. PANTAZIS, C. PAPADOPOULES und N. TSANANOS, *Proceedings of the 3rd International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 3* (1964) P 854.
[10] T. P. KOHMAN und N. SAITO, *Annu. Rev. Nucl. Sci. 4* (1954) 401.
[11] R. ZUBER, *Mitt. Lebensm. Hyg. 53* (1962) 499.

Synthesen von Tetracenchinonen*

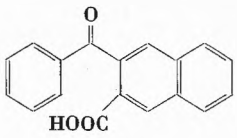
Summary

This paper deals with a new three step synthesis of substituted Naphthacenequinones, starting from 1.4-Dihydroxyanthraquinones. The 1.4-Dihydroxyanthraquinones are transformed into the corresponding Chlorohydroxy-ana-anthraquinone-dienophiles, which are subjected to Diels-Alder-Addition with 1.3-Dienes. The adducts formed are dehydrogenated to known and new Hydroxynaphthacenequinones.

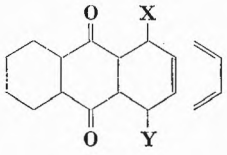
Die substituierten Tetracen- oder Naphthacenchinone haben in den vergangenen Jahren als Synthesebausteine für Tetracycline eine etwas erhöhte Bedeutung erlangt, waren aber schon früher von Interesse für den Farbenchemiker, stellten sie doch homologe Anthrachinone dar.



A



B



C

So sind viele Amino- und speziell *Hydroxy*tetracenchinone seit Jahrzehnten bekannt. Sie zeigen den ähnlichen Nuancenreichtum wie die entsprechenden Anthrachinone von Gelb über Rot nach Violett, Blau und Grün, sind aber färberisch niemals so eingehend untersucht worden wie die letzteren, weil sie bisher schwerer zugänglich waren.

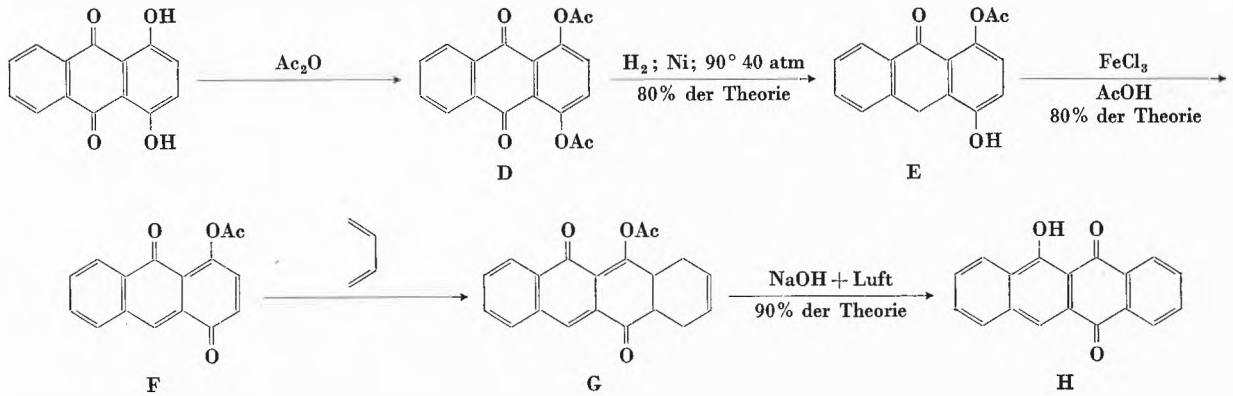
Es gibt prinzipiell zwei Synthesewege zu den als Schlüsselprodukten wichtigen Hydroxytetracenchinonen: die Friedel-Crafts-Synthese über Naphthoylbenzoe- (A) bzw. Benzoylnaphthoesäuren (B) und die Diels-Alder-Synthese über Addukte von 1,3-Dienen an anthrachinoide Dienophile (C).

Bisherige Synthesen

Während nach FRIEDEL-CRAFTS schon viele Hydroxytetracenchinone hergestellt worden sind[1], blieben die Versuche zu ihrer Herstellung nach DIELS-ALDER eher im Hintergrund.

1934 hat ZAHN[2], ausgehend von Chinizarin, das 11-Hydroxy-9,10-tetracenchinon hergestellt: Er acetylierte zum Chinizarindiacetat D, reduzierte dieses mittels Wasserstoff unter Druck bei Gegenwart von Nickel zum 1-Acetoxy-4-hydroxy-anthron E, oxydierte letzteres mit Eisenchlorid in Eisessig zum 1-Acetoxy-ana-anthrachinon F, welches als Dienophil mit Butadien das gewünschte lineare Diels-Alder-Monoaddukt G gab; dieses ging beim Belüften in alkalischer Lösung ins Hydroxychinon H über. Vom Chinizarin bis zum Dienophil waren somit drei Reaktionsschritte nötig.

Später, nämlich 1957, haben INHOFFEN und MUXFELDT[3] versucht, substituierte Tetracycline mittels der Diels-Alder-Synthese aus Chinizarinchinon aufzubauen: Sie behandelten Chinizarinchinon mit 1-Acetoxy-butadien, dem Enolacetat des Crotonaldehyds: bereits bei Zimmertemperatur entstand so in exothermer Reaktion das Diels-Alder-*Di*addukt J, unter Verlust von einem Molekül Essigsäure. Das lineare Monoaddukt entstand nicht.



Anachinoid: orange Desacetylverbindung: rot

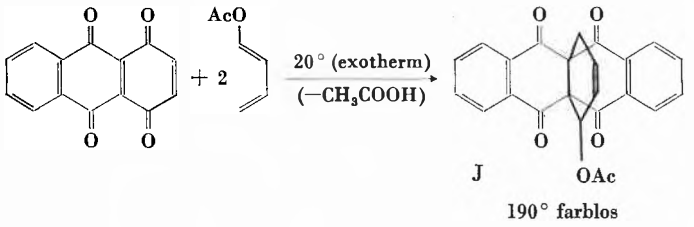
* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 19. Februar 1966 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft.

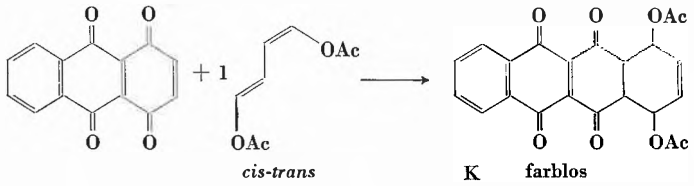
[1] Vgl. z. B. DEICHLER und WEIZMANN, *Ber. dtsch. chem. Ges. 36* (1903) 552, 719. POSTOWSKII, *J. allg. Chem.* USSR *11* (1941) 429. WALDMANN und MATHIOWETZ, *Ber. dtsch. chem. Ges. 64* (1931) 1713. WEIZMANN, *J. Chem. Ges.* 398, 401 (1939) und andere.

[2] *Ber. dtsch. chem. Ges. 67* (1934) 2063.

[3] *Ber. dtsch. chem. Ges.* (1957) 1448.

Erst mit dem heute für technische Zwecke noch kaum zugänglichen 1,4-Diacetoxy-*cis-trans*-butadien gelang der Umsatz des Chinizarinchinons zum linearen Monoaddukt K, das allerdings uneinheitliche Sekundärreaktionen gibt.





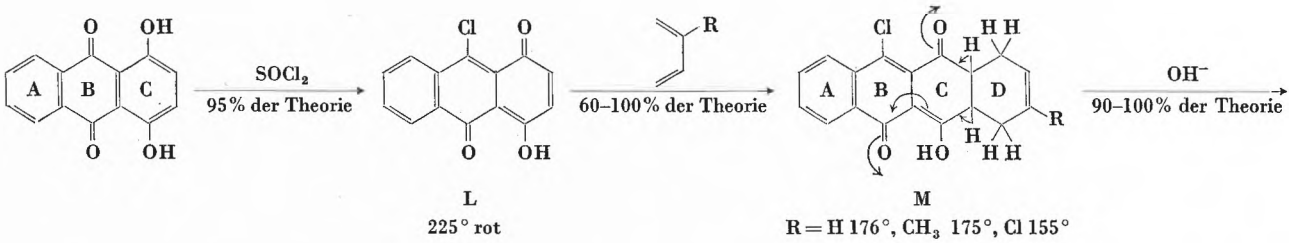
Neue Synthesen

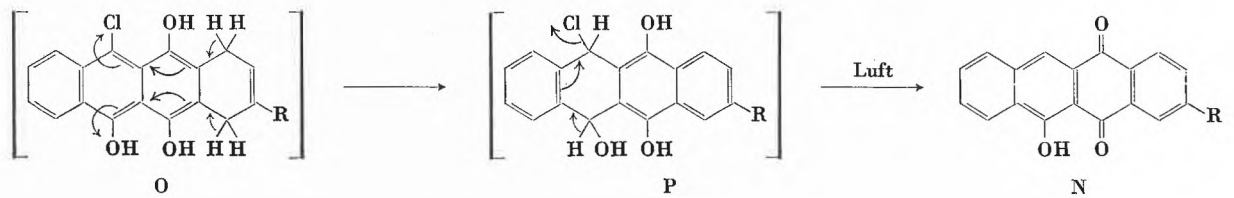
Ein neuer, wirtschaftlicher und technisch leicht durchführbarer Prozeß[5] zur Herstellung von Hydroxytetracenchinonen beruht nun ebenfalls auf der Diels-Alder-Synthese und geht von Chinizarin aus. Dieses wird mittels Thionylchlorid ins rote Chlorhydroxyanaanthrachinon L übergeführt[4]. L ist ein kräftiges Dienophil, das unter relativ milden Reaktionsbedingungen 1,3-Diene wie Butadien, Isopren, Chloropren, 2,3-Dihalogenbutadiene, 2,3-Dialkylbutadiene, 1-Acetoxy-butadien, 1-Dimethylamino-butadien und viele andere addiert und lineare Diels-Alder-Monoaddukte M liefert. Diese dehydrieren in alkalischer Lösung bei Luftgegenwart zu Hydroxytetracenchinonen N, denen das Chloratom im Ring B fehlt. Die Ausbeuten über alle Reaktionsschritte sind mit wenigen Ausnahmen sehr hoch, und die Produkte fallen meist direkt analysenrein an.

Der wahrscheinliche Mechanismus der alkalischen Dehydrierung ist der folgende: Die angulären Protonen an den Ringverknüpfungsstellen der Ringe C und D wandern – wie immer bei solchen Diels-Alder-Addukten – an die Ketogruppen und machen aus diesen phenolische Hydroxylgruppen. Damit entsteht ein hochsubstituiertes, gespanntes Anthracenderivat 0. Dieses entspannt sich durch Wanderung der Methylenprotonen aus Ring D in den Ring B, wo ein Dihydroanthracenderivat P mit zwei tetraedrischen Kohlenstoffatomen entsteht. Die treibende Kraft für diese Protonenverschiebung liefert die Aromatisierung des Ringes D. Das Dihydroanthracenderivat P spaltet nun im Ring B transannelar HCl ab. Es entsteht somit die Küpe des Hydroxytetracenchinonderivates, welche mit Luft ins Hydroxytetracenchinonderivat N übergeht.

Nicht nur Chinizarin, auch in 5,6- oder 7-Stellung substituierte Chinizarine sind dieser Reaktionsfolge zugänglich. Auch ringförmige 1,3-Diene geben die Addukte. So werden Hexachlorcyclopentadien und Dimethoxy-tetrachlorcyclopentadien addiert[6]. Die Addukte Q und S entstehen auch hier in fast quantitativen Ausbeuten. Das gelbliche Dimethoxytetrachlorcyclopentadienaddukt S liegt vermutlich als Endoisomeres vor: Im Kernresonanzspektrum ist die «chemische Verschiebung für die beiden Methoxylprotonenpaare» fast gleich groß, was schlecht zur Exoform passen würde.

Dieses Addukt S zeigt interessante Sekundärreaktionen: Oberhalb seines Schmelzpunktes zerfällt es rasch in die Addenden; in konz. Schwefelsäure geht es bereits bei Zimmertemperatur in Chinizarin über. Im Autoklaven mit Brom in Chloroform auf 100 °C erhitzt,

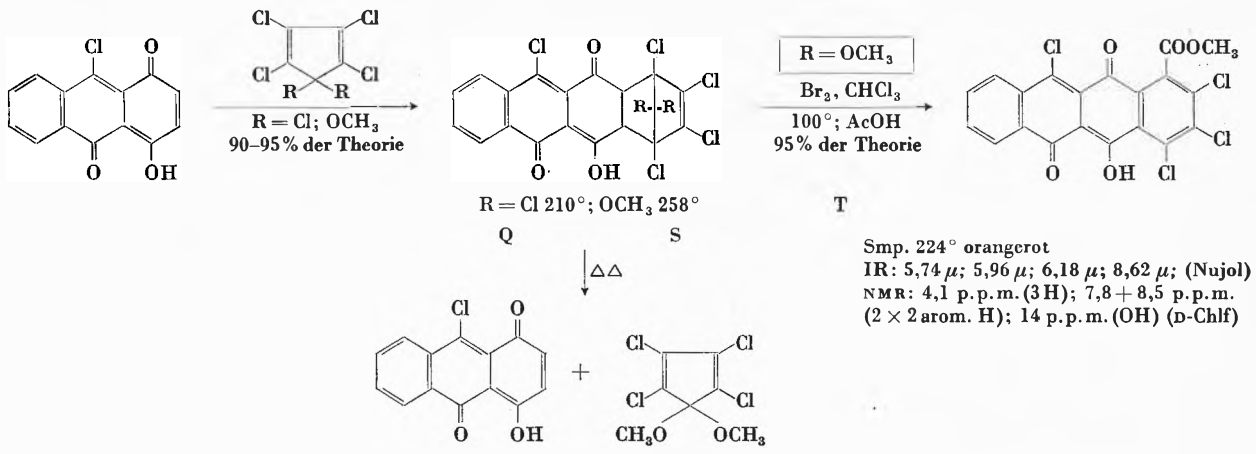




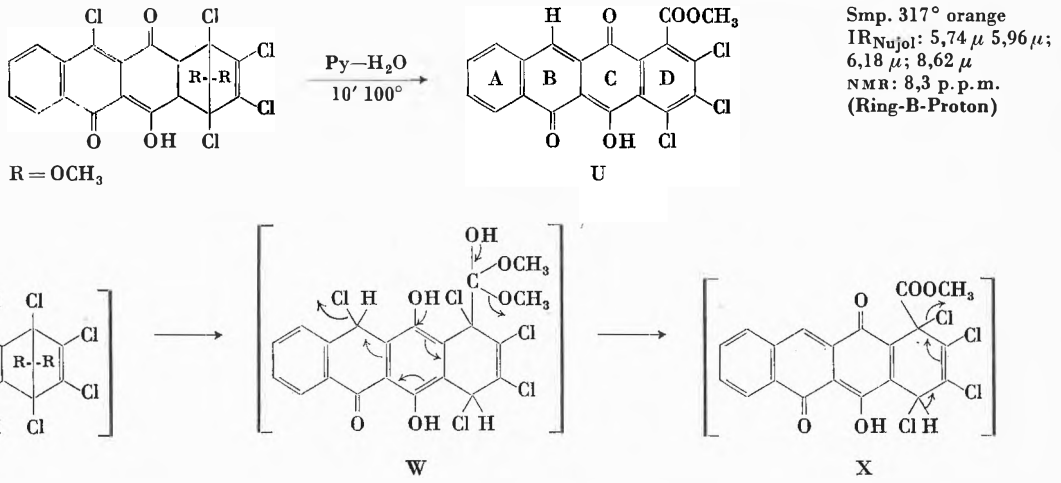
[4] GREEN, *J. Chem. Soc. 1926*, 1428.

[5] Zum Patent angemeldet am 14. Januar 1965 (Sandoz AG, Erfinder: R. WINKLER).

[6] Zum Patent angemeldet am 15. Januar 1965 (Sandoz AG, Erfinder: R. WINKLER).



gibt es innert einer halben Stunde fast quantitativ den aus Eisessig in roten, derben Nadeln anfallenden Tetrachlor-hydroxy-tetracenchinon-carbonsäure-methylester T.



Solche oxydativen Ringöffnungsreaktionen, bei denen aus einer Ketalfunktion eine Carboxy- bzw. Carbomethoxyfunktion gebildet wird, sind nicht neu. Bereits FEICHTINGER und LINDEN[7] haben ähnliche Ringöffnungsreaktionen an den Addukten von Dimethoxytetrachlorcyclopentadien mit Acetylendicarbonsäureester bzw. Dihydrofuran ausgeführt; neuerdings wurden sie auch durch KNIEL[8] zur Herstellung von Trichloranthrachinoncarbonsäuremethylester verwendet.

Diese Ringöffnung kann nun an dem sehr stark gespannten Bizyklus S nicht nur oxydativ, sondern auch hydrolytisch in wäßrigem Pyridin ausgeführt werden. In wenigen Minuten entsteht in der Hitze der orange Trichlor-hydroxy-tetracenchinon-carbonsäure-methylester U, der im Ring B kein Cl-Atom mehr hat. Bei beiden Estern ist die Stellung der Carboxymethylgruppe noch nicht gesichert. Sie könnte auch gegen das alphaständige Chloratom im gleichen Ring ausgetauscht sein.

Bei der hydrolytischen Ringöffnung in wäßrigem Pyridin wandern wiederum zunächst die angulären Protonen an die Ketogruppen. Das damit entstehende gespannte Anthracenderivat V kann sich jetzt aber nicht wie bei den monozyklischen Addukten durch Protonzufuhr aus dem Ring D entspannen, weil hier keine mehr vorhanden sind. Es ketisiert daher zum Chloranthronderivat W, welches mittels des OH-Protons aus Ring C HCl abspaltet und so direkt ins Chinon X, und nicht in dessen Küpe, übergeht.

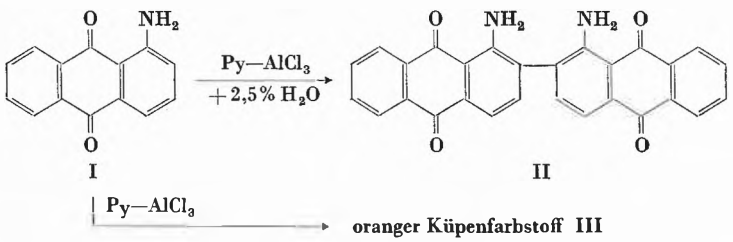
Diese neuen, einfachen Synthesen aus Chinizarinen und technisch leicht zugänglichen Dienen gestatten, einerseits altbekannte Hydroxytetracenchinone günstiger, andererseits viele neue Hydroxytetracenchinonderivate herzustellen.

R. WINKLER
Sandoz AG, Basel

[7] DAS 1087590 (1959), 1088506 (1959), DP 1091123 (1959).
[8] *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 492.

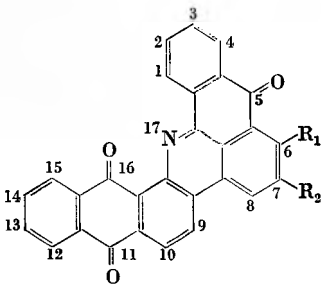
Kondensationsreaktionen von 1-Aminoanthrachinon und 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure in der Pyridin-Aluminiumchloridschmelze*

Nach einem Patent von W. MIEG[1] läßt sich 1-Aminoanthrachinon (I) in einer feuchten Pyridin-Aluminiumchloridschmelze bei 70–90 °C zu 1,1'-Diamino-2,2'-dianthrachinonyl (II) kondensieren. Kupferpulver übt dabei einen katalytischen Einfluß aus und läßt die Reaktion schon bei 35–40 °C eintreten[2]. Unter wasserfreien Bedingungen beschreibt MIEG[1] einen anderen Reaktionsverlauf, der zu einem unbekannten orangen Küpenfarbstoff (III) führt.

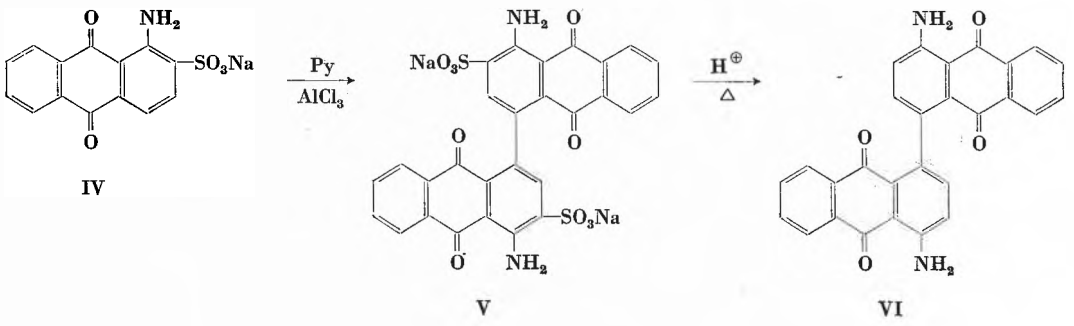


Die Nacharbeitung der ersteren Angaben, welche in Gegenwart von Kupferpulver bei 80–85 °C mit 75prozentiger Ausbeute an gereinigtem II gelang, führte dazu, das Verhalten von α-Aminoanthrachinonen mit besetzter 2-Stellung unter ähnlichen Bedingungen zu untersuchen.

So ließ sich das Natriumsalz der 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure (IV) unter wasserfreien Bedingungen zu der auch technisch interessanten 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-3,3'-disulfonsäure (V) (Ausbeute ~70%, Na-Salz) kondensieren, welche papierchromatographisch (Propanol-Wasser 70:30) und durch Desulfonierung[3] zum schwerlöslichen 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl (VI) identifiziert wurde. Als Nebenprodukt konnte aus Filterrückständen eine in Wasser schwerlösliche, braunorange kristalline Sulfonsäure isoliert werden, welche analytisch als Natriumsalz einer Diaminodianthrachinonylmonosulfonsäure aufzufassen war. Eine Desulfonierung unter sauren Bedingungen entsprechend der Überführung von V in VI war jedoch nicht möglich, sondern lieferte lediglich die freie Sulfonsäure des Nebenproduktes. Diese Tatsache führte zur Annahme der höher kondensierten flavanthronartigen Struktur VII, welche das Resultat einer Mischkondensation von 1-Aminoanthrachinon und 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure darstellt. Tatsächlich konnte VII auf diesem Wege unter Anwendung stöchiometrischer Mengen in etwa 40prozentiger Ausbeute präparativ dargestellt werden. Die Identität mit dem Material aus den Rückständen wurde durch das IR-Spektrum belegt. Es konnte ferner gezeigt werden, daß die Bildung von VII bei der Kondensation der 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure (IV) eine

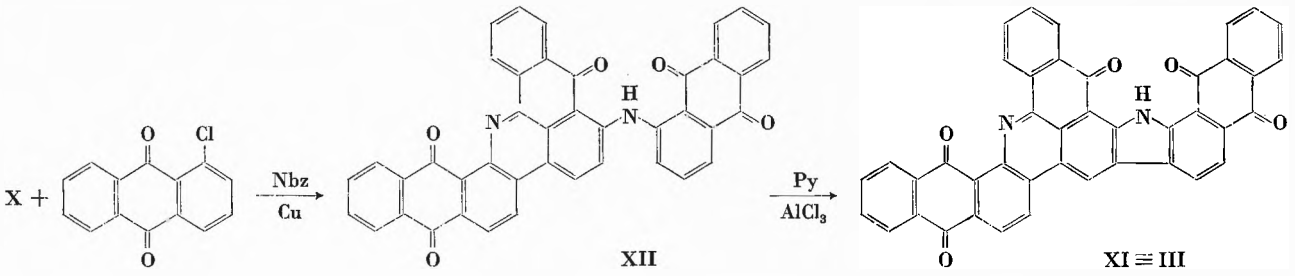


VII	$R_1 = NH_2$	$R_2 = SO_3Na \cdot H_2O$
VIII	$R_1 = OH$	$R_2 = H$
IX	$R_1 = H$	$R_2 = H$
X	$R_1 = NH_2$	$R_2 = H$



* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 19. Februar 1966, an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Basel.

[1] W. MIEG, *IG Farben* Ge. 470550 (Friedl. 16, 1347).
[2] W. MIEG *et al.*, PB 70339, 11438.
[3] CIBA AG, GB 926514.



echte Nebenreaktion darstellt und offenbar auf eine teilweise Desulfonierung von IV zurückzuführen ist.

Das synthetische Material wurde zur näheren Untersuchung des zugrunde liegenden neuen chromophoren Systems weiter abgebaut. Längere Verküpung mit Natriumdithionit führte unter Desulfonierung und Ersatz der Aminogruppe zu geringen Mengen des Hydroxyderivates VIII: flaumige gelbe Nädelchen durch Vakuumsublimation Smp. 358–359°, Molgew. 427 massenspektrometrisch. Der substituentenfreie Grundkörper, das blaßgelbe 5 H-, 11 H-, 16 H-Dibenzo [c, mn] naphtho [2,3-h] acridin-5,11,16-trion (IX) wurde aus VII nach Diazotierung mit Nitrosylschwefelsäure, Verkochen in Gegenwart von Formaldehyd bei der anschließenden Entfernung der Sulfogruppe durch Verküpen erhalten: olivegrüne Nädelchen durch Vakuumsublimation Smp. 343 bis 344°, Molgew. 411 massenspektrometrisch. Schließlich konnte auch das Aminoderivat X durch Verküpen von VII bei Raumtemperatur, in feiner Verteilung, in Pyridin-Ammoniak gewonnen werden: orangebraune Nädelchen aus Dimethylformamid Smp. > 360°, Zersetzung, Molgew. 426 massenspektrometrisch.

Es wurde weiter die Konstitution des unbekannten orangen Küpenfarbstoffs (III) untersucht. Das fragliche Material konnte aus dem Rohprodukt einer wasserfreien Pyridin-Aluminiumchloridschmelze von 1-Aminoanthrachinon (I) durch fraktionierte Fällung aus konz. Schwefelsäure als kristallines bordeaux-rotes Sulfat in geringer Menge abgeschieden und das daraus erhältliche, unlösliche, orange Produkt durch längeres Kochen in Nitrobenzol rekristallisiert werden. Eine einzelne Bande bei 2,94 μ im IR-Spektrum sowie die gute Chlorechtheit der mit dem Farbstoff erzeugten Baumwollfärbung deuteten auf das Vorhandensein von ausschließlich sekundären Aminogruppen hin. Massenspektrometrisch wurde das Molekulargewicht 630 gefunden, was zusammen mit den Analysenwerten die Aufstellung der Strukturformel XI erlaubte. Danach handelt es sich um ein Anthrimidcarbazol-Derivat des oben beschriebenen neuen Systems IX. Dieser Sachverhalt konnte durch die Synthese, ausgehend von X über das Anthrimid XII und Carbazolringschluß (Ausbeute total 31%), bewiesen werden. Die Identität des synthetischen XI mit III ergab sich anhand deckungsgleicher IR-Spektren.

A. K. Wick

CIBA Aktiengesellschaft, Farbenforschung

Nach Vilsmeier formylierte Thioäther und Umsetzung der Reaktionsprodukte zu Polymethinfarbstoffen

Summary

Saturated and unsaturated aliphatic thioethers have been formylated with the help of Vilsmeier reaction. The formylated compounds could have been isolated in 30–50% yields in the form of their dimethylimmonium perchlorates.

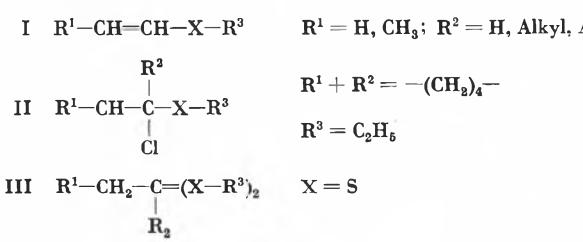
These immonium perchlorates have been condensed with compounds containing active methyl or methylene group, to produce intermediates, which have been further used for the synthesis of symmetrical and unsymmetrical cyanine and related dyes.

Die Formylierung von aliphatischen Acetalen, Ketalen, α-Halogenäthern und α,β-ungesättigten Äthern mit einem Vilsmeier-Reagenz wurde von Z. Arnold und Mitarbeitern beschrieben[1]. Es war naheliegend, entsprechende Thioverbindungen zu untersuchen, zumal von anderen Autoren[2] schon vor Arnold die Formylierung einer Thiovinylverbindung mit einem Vilsmeier-Reagenz angegeben worden ist.

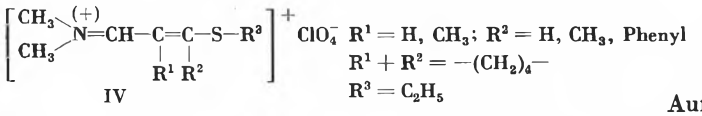
Im einzelnen wurde die Formylierung mit Dimethylformamid und Phosphor(V)-oxychlorid der folgenden Typen I bis III untersucht:

[1] Z. Arnold *et al.*, *Coll. Czecho-Slov. Chem. Comm. 23* (1958) 452 *24* (1959) 786.

[2] William E. Darham und Jack Heberling, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 1175.

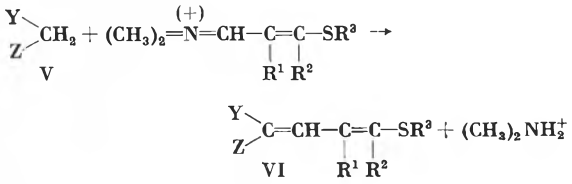


Es zeigte sich, daß bei diesen Umsetzungen jeweils eine Alkylmercaptogruppe $-SR^3$ (Formeln I bis III, X = S) im Gegensatz zu der Alkoxygruppe bei den entsprechenden Sauerstoffverbindungen[1] (Formeln I bis III, X = O) infolge ihrer geringeren Reaktionsfähigkeit im Molekül verblieb. So konnten die folgenden 3-Alkylmercaptopropenyliden-(1)-dimethylimmonium-Salze in Form ihrer Perchlorate isoliert werden:



Die Ausbeuten liegen bei etwa 30–50%. Die neuen Verbindungen sind fast durchweg in Wasser und Alkohol gut, in Essigsäureäthylester mäßig und in Äther unlöslich.

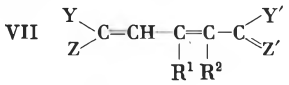
Durch Umsetzung der Verbindungen des Typs IV mit methylenaktiven Verbindungen V in neutralem oder schwach basischem Medium analog[3] wurden infolge des Austauschs der Dimethylimmonium-Gruppierung gegen eine methylenaktive Gruppe Verbindungen vom Typ VI erhalten.



Beispielsweise ist V:

1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)
3-Äthylrhodanin
3-Phenylisoxazolon-(5)
Thiobarbitursäure
Malodinitril
Cyanacetanilid
1-Methylchinaldinium-perchlorat
2,3-Dimethyl-benzthiazolium-perchlorat

Auf Grund des nunmehr im stark basischen Medium leicht substituierbaren Alkylmercapto-Restes $-SR^3$ können die Verbindungen VI mit weiteren methylenaktiven Verbindungen insbesondere zu unsymmetrischen Polymethinfarbstoffen vom Typ VII umgesetzt werden:



Bodo Hirsch und Eckhart Förster

Institut für Farbenchemie
der Technischen Universität Dresden (DDR)

[3] B. Hirsch und E.-A. Jauer, Patentanmeldung WP 12 6/108547 vom 8. Januar 1965.

Chronique Chronik Cronaca

Dr. Max Brunner zum 60. Geburtstag

Am 11. März 1966 durfte Herr Dr. Max Brunner, Direktor der Sandoz AG, in Basel seinen sechzigsten Geburtstag feiern. Der aus Olten Stammende wurde 1906 in Bern geboren, wo sein Vater der Direktion der Eidgenössischen Bank angehörte. Als Gymnasiast, der die Matur 1925 als Primus seiner Klasse bestand, hatte es ihm die Mathematik besonders angetan, und ihrem Studium hätte er sich wohl zugewandt, wenn dieses damals ähnliche Aussichten eröffnet hätte, wie es heute der Fall ist. So wählte Max Brunner die Jurisprudenz. Sein Studium in Bern und in Berlin schloß er 1930 mit einem glänzenden bernischen Fürsprecherexamen und mit der Promotion zum Doktor beider Rechte ab.

Nach einem Aufenthalt in London und kurzer Tätigkeit in einem Genfer Advokaturbüro trat Dr. M. Brunner im Herbst 1931 als Jurist in die Dienste der Sandoz AG ein. Mit der ihm eigenen Überlegenheit übernahm er die Betreuung der zahlreichen Rechtsangelegenheiten des Konzerns, wie sie sich vor dem Zweiten Weltkrieg vor allem aus den Verträgen des europäischen Farbenkartells und dem IG-Vertrag zwischen den Firmen Ciba, Geigy und Sandoz ergaben. Ebenso wirkte er bei

Dr. Max Brunner

der Gründung neuer Tochtergesellschaften mit, und längere Zeit setzte er sich aktiv in den engeren und weiteren Gremien für den gewerblichen Rechtsschutz ein. Daneben war Dr. BRUNNER die Reorganisation und der Ausbau der Pensionskassen anvertraut, wobei es ihm gelang, ein besonderes, persönliches Vertrauensverhältnis zwischen der Geschäftsleitung und den Vertretern der Arbeiterschaft zu schaffen. Die gewonnenen Erfahrungen stellte er lange Jahre als Vorstandsmitglied dem Schweizerischen Verband für privatwirtschaftliche Fürsorge zur Verfügung.

1934 wurde Dr. BRUNNER zum Prokuristen, 1940 zum Vizedirektor, 1949 zum Stellvertretenden Direktor und 1956 zum Direktor und stellvertretenden Leiter des administrativen Departements der Sandoz AG ernannt; seit 1934 wirkt er auch als Sekretär des Verwaltungsrates.

Als Repräsentant der chemischen Industrie tritt Dr. MAX BRUNNER seit Jahren auch in der weiteren Öffentlichkeit hervor. So ist er ein geschätztes Mitglied der Basler Handelskammer und des Vorstandes des Basler Volkswirtschaftsbundes. In der Zeit des Aufbaues der AHV präsidierte er während zehn Jahren die Ausgleichskasse des Volkswirtschaftsbundes, und noch heute gehört er der baselstädtischen Rekurskommission für die Ausgleichskassen an. Der Liga der Basler Steuerzahler stellt er sich seit vielen Jahren als Präsident zur Verfügung.

Weit über die Grenzen der Schweiz hinaus reicht die Wirksamkeit Dr. MAX BRUNNERS als Obmann einer Reihe internationaler privatrechtlicher Schiedsgerichte. Es spiegelt sich in dieser Tätigkeit das weltweite Vertrauen, das er als hervorragender Kenner des Gesellschafts-, Handels- und Aktienrechtes genießt. Der Armee hat MAX BRUNNER als Offizier, während des Krieges in der Nachrichtensektion des Armeestabes, dann als Kommandant eines Detachementes im Armeestab, gedient.

Auf weiten Reisen durch ganz Europa, in Nordafrika, den Vereinigten Staaten, Indien und im Fernen Osten sowie durch eine vielseitige sportliche Betätigung hat sich der Jubilar den Ausgleich zu seiner reich befrachteten beruflichen Tätigkeit geschaffen. Heute findet er Erholung im Kreise seiner Familie, in seinem idyllischen Refugium am Mittelmeer und bei den von ihm so geschätzten Büchern.

Mögen Dr. MAX BRUNNER noch viele Jahre der Gesundheit und der erfolgreichen Tätigkeit in seinem weitgespannten Wirkungsfelde beschieden sein.

M. Charles-Bertrand Hœnny a 60 ans

Le 19 avril 1966, le professeur CHARLES-BERTRAND HÆNNY, directeur de l'Institut de physique nucléaire de l'Université de Lausanne fêtera son 60e anniversaire et nous sommes heureux à cette occasion de lui présenter nos vœux pour une carrière encore longue et prospère.

Né à Bassins près de Nyon, M. HÆNNY a effectué ses études secondaires et universitaires à Lausanne, où il a obtenu en 1927 le diplôme d'ingénieur-chimiste, puis le doctorat ès sciences en 1928, à la suite d'une thèse de chimie-physique sous la direction du Professeur DUTOIT. Il se rend alors à Paris où il travaille à la fois comme secrétaire de rédaction des *Tables annuelles internationales de constantes et données numériques*, et poursuit ses études aux laboratoires des professeurs A. COTTON et G. URBAIN; il y étudie les propriétés magnéto-optiques exceptionnelles des ions des terres rares, dues à leurs structures électroniques particulières; il découvre là des biréfringences magnétiques encore jamais observées pour des molécules ou ions minéraux. En 1934, M. HÆNNY va s'initier à la recherche nucléaire au laboratoire du Professeur P. M. S. BLACKETT à Londres, grâce à une bourse suisse du Ramsay Memorial Fund. A son retour à Paris en 1936, il présente ses thèses de physique: sur la biréfringence magnétique des solutions des sels de terres rares et sur le rayonnement secondaire émis par certains corps sous l'action des neutrons, qui lui valent le doctorat d'état. Chargé de recherche au CNRS, il travaille au laboratoire du Professeur JEAN PERRIN, en étroite collaboration avec PIERRE AUGER, sur la physique des neutrons et le rayonnement cosmique. C'est là qu'en 1939, dans une communication à l'Académie des Sciences, M. HÆNNY présente les expériences qui l'amènent à conclure à l'émission des neutrons de fission et à la possibilité de réaction nucléaire en chaîne; cette publication précède de très peu une autre note à l'Académie, d'HALBAN, JOLIOT et KOWARSKI, dans la même direction; et c'est avec eux qu'il signe le premier brevet français sur l'énergie atomique.

Parallèlement à ses recherches à Paris, M. HÆNNY commence sa carrière d'enseignant à l'Université de Lausanne. Privat docent pour la radioactivité en 1935, chargé de cours pour la photochimie en 1941, professeur extraordinaire en 1943, il occupe dès 1944 la chaire de chimie-physique de l'Ecole Polytechnique. Enfin, en 1951, il est nommé professeur ordinaire et directeur du Laboratoire de chimie-physique, électrochimie et recherches nucléaires; il ne tarde pas à développer dans toute la mesure du possible ce laboratoire où il entreprend des recherches d'électrochimie et de chimie-physique à l'aide des radioéléments d'une part, et de physique nucléaire d'autre part. Il est le premier en Suisse à utiliser les émulsions photographiques nucléaires de POWELL et OCCHIALINI, instrument particulièrement bien adapté aux travaux de recherches d'un petit laboratoire; c'est ainsi que sont obtenus de nombreux résultats de physique nucléaire et corpusculaire: la première détermination de la masse du Σ^- et la mesure des moments magnétiques des hypérons notamment. Sur la proposition et en étroite relation avec le laboratoire de Lausanne, ce dernier travail d'envergure est entrepris par le CERN avec la collaboration de plusieurs instituts internationaux. Par ailleurs, le Professeur HÆNNY et ses collaborateurs étudient les réactions produites par les neutrons de 14 MeV sur les noyaux légers et obtiennent dans ce domaine aussi des résultats marquants.

Dès 1965, à la suite de l'éclatement de son laboratoire en trois instituts indépendants, le Professeur HÆNNY assume la direction du nouvel Institut de physique nucléaire, dont se sont détachés la radiochimie et l'électrochimie d'une part, et les autres domaines de la chimie-physique d'autre part, et peut ainsi concentrer son effort en physique nucléaire des basses énergies et en physique corpusculaire.

Le Professeur HÆNNY a fait partie de nombreux organismes scientifiques ou sociétés savantes, ainsi la Commission internationale des tables de constantes dont il a assumé la présidence jusqu'en 1965, le Comité central de la Société helvétique des Sciences naturelles entre 1953 et 1958, la Fondation nationale pour le développement de l'économie nationale suisse au moyen des recherches scientifiques. Dès le début, il a été membre de divers organes du Fonds national suisse de la recherche scientifique: il fit partie de l'ancienne Commission pour la science atomique et il est délégué de l'Université de Lausanne au Conseil de fondation. Enfin, le Professeur HÆNNY a été un des promoteurs de la collaboration interuniversitaire romande dans le domaine de l'enseignement de physique de 3e cycle.

Malgré une carrière toute consacrée à l'enseignement et à la recherche scientifique, le Professeur HÆNNY est resté ouvert aux nombreux problèmes humains que pose le développement accéléré de la recherche scientifique; c'est ainsi qu'il se préoccupe activement des problèmes éthiques liés à l'essor prodigieux de la science moderne; en particulier, dès le début, il a dénoncé le péril pour l'humanité qui résulte de l'emploi de l'énergie atomique à des fins de destruction massive.

Pierre Lerch

70. Geburtstag von Prof. Dr. Robert Wizinger-Aust

Am 28. April feiert Prof. Dr. ROBERT WIZINGER, Ordinarius für Farbenchemie und Direktor des Instituts für Farbenchemie an der Universität Basel sowie Honorarprofessor der Universitäten Freiburg im Breisgau und Bonn, seinen 70. Geburtstag.

Der Jubilar wird am 6. Mai durch ein festliches Kolloquium im großen Hörsaal der organisch-chemischen Anstalt der Universität Basel geehrt. Eine eingehende Würdigung seiner Tätigkeit als Lehrer und Forscher wird das Septemberheft der *Chimia* enthalten, welches Herrn Professor WIZINGER gewidmet sein wird. Wir wünschen dem Gelehrten, welcher auf Ende September wegen Erreichung der Altersgrenze von seinem Amte zurücktritt, noch viele Jahre fruchtbaren Schaffens und vor allem auch weiterhin eine gute und ungebrochene Gesundheit.

Ehrungen

Perkin-Medaille. Die britische Society of Dyers and Colourists hat Dr. GUIDO SCHETTY, J. R. Geigy AG, Basel, für seine grundlegenden Forschungsarbeiten über 1:2-Metallkomplex-Farbstoffe die Perkin-Medaille verliehen. Diese Medaille ist eine der höchsten Auszeichnungen, die für wissenschaftliche Verdienste auf dem Gebiet der Farbstoffe und Koloristik international vergeben werden.

Das Königliche Pharmazeutische Institut von Schweden wird am 31. Mai 1966 in Stockholm Dr. ALBERT HOFMANN, Direktor des Forschungslaboratoriums der Sandoz AG in Basel, den Titel eines Ehrendoktors verleihen.

Prof. Dr. E. CRASEMANN, Ordinarius für spezielle Agrikulturchemie an der ETH in Zürich, erhielt die Professor-Hermann-Weigmann-Gedenkmünze der Gemeinschaft der Förderer und Freunde der Bundesforschungsanstalt für Milchwirtschaft in Kiel.

Die führende wissenschaftliche Institution der amerikanischen Eisen- und Stahlindustrie hat im Rahmen ihrer Jahrestagung zum zweitenmal Prof. Dr. ROBERT DURRER, Präsident des Verwaltungsrates der von Roll AG, Gerlafingen, in Würdigung seiner grundlegenden Arbeiten zur Anwendung gasförmigen Sauerstoffs in der Stahlerzeugung mit einer Auszeichnung bedacht.

J. C. KENDREW, Professor für Biochemie in Cambridge (England) und Nobelpreisträger für Chemie 1962, wurde für seine Arbeiten zur vollständigen Strukturanalyse eines Proteinmoleküls (Myoglobin) von der Royal Society die Royal Medal verliehen.

H. W. THOMPSON, Professor für Physikalische Chemie in Oxford (England), wurde für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Infrarotspektroskopie und ihre Anwendung auf chemische Probleme die Davy Medal der Royal Society verliehen.

Eidgenössische Technische Hochschule. Auf Beginn des Sommersemesters 1966 haben sich habilitiert: Dr. sc. techn. B. MANUKIAN für das Gebiet der synthetischen Farbstoffe und Zwischenprodukte, Dr. sc. nat. PAUL ERDÖS für Physik und Dr. sc. techn. JAKOB LANDIS für das Gebiet der speziellen Tierernährung.

Ernennung. Dr. phil. et med. h. c. ALBERT WETTSTEIN, Mitglied des Verwaltungsrates der Ciba AG, Basel, ist vom Ministerpräsidenten des Landes Baden-Württemberg zum Honorarprofessor an der Universität Freiburg im Breisgau ernannt worden. Professor WETTSTEIN wird dort über Steroidchemie lesen.

Universität Bern. Dr. RUDOLF GIOVANOLI erhielt einen Lehrauftrag für chemische Anwendungen der Elektronenmikroskopie und Röntgenographie.

Universität Genf. Der Genfer Staatsrat ernannte den Biologen Dr. WERNER ARBER zum außerordentlichen Professor für Molekulargenetik.

Kommission für Atomenergie. Der Bundesrat hat vom Rücktritt von Prof. Dr. CHARLES GRÄNACHER, Basel, und Dr. HEINRICH HOMBERGER, Zürich, als Mitglieder, und WALTER VON ORELLI, Zürich, als stellvertretendem Mitglied der Eidgenössischen Kommission für Atomenergie unter Verdankung der geleisteten Dienste Kenntnis genommen und für den Rest der laufenden Amtsdauer gewählt: Dr. BERNHARD WEHRLI, Sekretär des Vorortes des Schweizerischen Handels- und Industrievereins, Zürich, ETIENNE JUNOD, Generaldirektor der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel, und Minister Dr. JAKOB BURCKHARDT, Präsident des Schweizerischen Schulrates, Zürich, als Mitglieder, und Dr. HANSPETER MARTI, Sekretär des Vereins Schweizerischer Maschinenindustrieller, Zürich, als stellvertretendes Mitglied.

† Prof. Dr. F. G. Houtermans. In Bern starb im Alter von 63 Jahren Prof. Dr. F. G. HOUTERMANS, Ordinarius für Experimentalphysik an der Universität Bern. Der Verstorbene, der 1952 aus Göttingen nach Bern berufen wurde, erschloß in der Schweiz zwei neue Forschungsgebiete, einerseits die Elementarteilchenphysik und andrerseits die Anwendung kernphysikalischer Methoden in den Erdwissenschaften und in der Archäologie. Dank seiner Pionierarbeit auf dem Gebiete der «Nuclear Geology» entstanden in der Schweiz mehrere Forschungszentren, so daß unser Land heute auf diesem Gebiete in Europa führend ist.

† Dr. Werner Sulzer. Im Alter von 58 Jahren starb in Zürich Dr. WERNER SULZER, Direktor der Schweizerischen Aluminium AG und Präsident des Schweizerischen Verbandes für privatwirtschaftliche Personalfürsorge. Als Doktor der Wirtschaftswissenschaften trat der Verstorbene kurz vor dem Zweiten Weltkrieg bei der Aluminium-Industrie AG, der heutigen Alusuisse, ein, in der er schließlich bis zum Abteilungsdirektor aufstieg. Von 1955 bis zum Beginn seiner Erkrankung vor zwei Jahren bekleidete Dr. SULZER das Amt des Generalsekretärs und Personalchefs.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 21. April: Prof. Dr. A. RASSAT (Laboratoire de Chimie organique physique du Centre d'Etudes Nucléaire, Grenoble), Développements récents dans l'étude des radicaux stables. – 12. Mai: Prof. Dr. G. O. SCHENCK (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mühlheim an der Ruhr), Relaischemische Energiewanderung und Reaktionslenkung in der präparativen Strahlenchemie.

Photographisches Kolloquium der ETH in Zürich. 28. April: A. SPÜHLER (Photographisches Institut der ETH und Ciba Photochemie AG, Fribourg), Farbreproduktion und eine einfache Methode zu ihrer Bestimmung. – 12. Mai: Prof. Dr. G. FRANKE (Ernst Leitz GmbH, Wetzlar), Bildqualität.

Chemische Gesellschaft Zürich. 24. April: Professor J. WATSON (Harvard University, Boston), Initiation of Polypeptide Chain Growth.

Studientagung über die Verwendung der Radioisotope und Strahlungen in der Milchtechnologie. Die Internationale Atomenergie-Organisation veranstaltet vom 12. bis 15. Juli 1966 in Wien diese Tagung, wozu auch schweizerische Fachleute eingeladen sind. Anmeldeformulare und weitere Unterlagen können beim Büro des Eidgenössischen Delegierten für Fragen der Atomenergie, Effingerstraße 55, 3003 Bern, bezogen werden. Anmeldeschluß: 1. Juni 1966.

Abwasserbiologischer Herbstkurs 1966. Das Thema des Abwasserbiologischen Herbstkurses an der Bayrischen Biologischen Versuchsanstalt in München lautet: Über Grundlagen des biochemischen Abbaues im Wasser und Abwasser. Er wird vom 3. bis 7. Oktober 1966 unter der Leitung von Prof. Dr. H. LIEBMANN durchgeführt. Interessenten wenden sich an Prof. Dr. H. LIEBMANN, Bayrische Biologische Versuchanstalt, «Demoll-Hofer-Institut», Kaulbachstraße 37, München 22, wo auch das genaue Programm erhältlich ist.

Jubiläumsschrift der Schweizer Mustermesse Basel. Anläßlich der 50. Schweizer Mustermesse, die vom 16. bis 26. April 1966 in Basel stattfindet, ist eine Jubiläumsschrift *50 Jahre Schweizer Mustermesse* erschienen. In zwölf kurzen Kapiteln, die jeweils einen bestimmten Aspekt des Unternehmens behandeln, bietet die reich illustrierte, von Geleitworten des Bundespräsidenten, des Basler Regierungspräsidenten sowie des Messepräsidenten und Messedirektors eröffnete Schrift, die in einer deutschen und einer französischen Ausgabe vorliegt, ein anschauliches Bild von der Gründung, den Aufgaben und der Entfaltung der Landesmesse in Basel.

Aktion zur Förderung der Radioisotopenanwendung in der Textilindustrie. Die Beratungskommission für industrielle Strahlennutzung der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie unternimmt gegenwärtig eine Aktion zur Förderung der Isotopenanwendung in der Textilindustrie. Zu diesem Zweck wurde eine illustrierte Broschüre unter dem Titel *Isotopenanwendung in der Textilindustrie* ausgearbeitet, welche einen leichtverständlichen Überblick über die mannigfaltigen Einsatzmöglichkeiten der ionisierenden Strahlen in diesem Industriezweig gibt. Die Schrift wird an rund 200 Textilunternehmen versandt. Interessierte Firmen haben dann die Möglichkeit, bei der Kommission Berater anzufordern, welche mit ihnen die konkreten Betriebsprobleme diskutieren, zu deren Lösung Radiosiotope in Frage kommen. Die Schrift *Isotopenanwendungen in der Textilindustrie* kann gratis bei der Geschäftsstelle der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie, Postfach 2613, 3001 Bern, bezogen werden. Ähnliche Kampagnen sollen später auch in anderen Industriebranchen unternommen werden.

Benennung von Regelgeräten und Regeleinrichtungen. Im Ausschuß «Technik der Regelgeräte» der Fachgruppe Regelungstechnik des Vereins Deutscher Ingenieure ist eine Richtlinie für die Benennung von Regelgeräten und Regeleinrichtungen ausgearbeitet worden. Sie behandelt die Betrachtungsweisen, die sich in der Erfahrung bewährt haben oder der Vereinheitlichung wegen empfohlen werden. Im Sprachgebrauch sind neben der durch DIN 19226 oder andere Übereinkommen eingeführten Benennungsweisen mehrere Systeme gebräuchlich. Die Richtlinie erscheint im VDI-Verlag GmbH, 4 Düsseldorf 10, und ist beim Beuth-Vertrieb, 1 Berlin 15, Uhlandstraße 175, und Köln, Fiesenplatz 16, zu beziehen.

Kristall und Technik. Im Akademie-Verlag, Berlin, erscheint ab 1966 eine Zeitschrift für experimentelle und technische Kristallographie, herausgegeben von WILL KLEBER und HERMANN NEELS unter Mitwirkung eines größeren Mitarbeiterstabes. Die Hefte erscheinen vierteljährlich mit einem Umfang von 160 Seiten.

KWG-*Kohlenwasserstoffgase* ist eine neue Zeitschrift, die ab Januar 1966 vom Verlag Jänecke, Hannover, herausgegeben wird. Hauptschriftleiter ist Prof. Dr. Ing. F. SCHUSTER, Essen. Die Zeitschrift wird neben Originalbeiträgen auch nach Fachgebieten geordnete kurze Übersichten bringen. Die Hefte erscheinen monatlich, der Abonnementspreis beträgt DM 60,–.

Verlag Vieweg. Der Verlag Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig, hat sich unter Umwandlung in eine GmbH mit der internationalen Verlegergruppe Pergamon Press, Oxford (England) und New York, und Gauthiers-Villars, Paris, zusammengeschlossen. Durch diesen Zusammenschluß wird den Autoren des deutschen Sprachraumes die Möglichkeit eröffnet, künftig geeignete Werke gleichzeitig mit der deutschen Ausgabe in englischer und französischer Sprache erscheinen zu lassen. Die Buch- und Zeitschriftenproduktion soll in den nächsten Jahren wesentlich erweitert werden. Außerdem wird sich der Verlag besonders den modernen Lern- und Lehrmethoden widmen, die unter dem Begriff des programmierten Unterrichts in der kommenden Zeit von ständig wachsender Bedeutung sein werden. Weiterhin ist daran gedacht, die Erfahrungen des technisch-wissenschaftlichen Übersetzerstabes der Verlegergruppe auch Interessenten aus Handel und Industrie für die für den Export benötigten Übersetzungen technischer Texte nutzbar zu machen.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neues Mitglied

Furger Peter, dipl. Chemiker, Schützenweg 5, 4102 Binningen

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 9 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

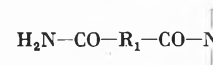
Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Société Chimique de Genève

Séance du 10 décembre 1965

J. SAMBETH et F. GRUNDSCHOBER (Institut Battelle, Carouge-Genève), *La réaction d'imides d'acides dicarboxyliques avec des amines secondaires cycliques*

La réaction d'imides d'acides dicarboxyliques saturés avec des amines secondaires cycliques donne des diamides mixtes de la formule générale :



pour $R_2 = (CH_2)_{4,5,6,12}$ et $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$

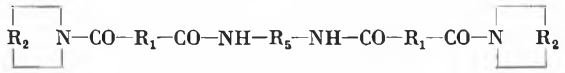
Le produit correspondant, avec $R = (CH_2)_2$, est synthétisé par une méthode différente, mais ne peut être obtenu en employant l'éthylène-imine (aziridine) comme amine secondaire.

La réaction de l'éthylène-imine avec des imides d'acides dicarboxyliques saturés donne des polymères. Cette polymé-

risation est connue et se passe sous ouverture des cycles imine et imide.

La réaction d'imides d'acides dicarboxyliques avec des diamines secondaires cycliques donne des amides mixtes de la structure

alors que des N,N'-bisimides d'acides dicarboxyliques réagissent avec des amines secondaires cycliques sous formation des amides mixtes de la structure



En général, on peut constater que les imides d'acides dicarboxyliques saturés réagissent avec l'éthylène-imine sous formation de polymères du type polyamide, alors que la réaction avec des amines secondaires à cycle plus grand donne des monomères bien définis.

La réaction de l'éthylène-imine avec des imides d'acides dicarboxyliques non saturés donne des produits (monomères) bien définis : les aziridinylimides, qui sont eux-mêmes polymérisables, par chauffage, sous formation de polyamides réticulés.

Le même cycle de réactions peut être effectué en employant des bisimides d'acides dicarboxyliques non saturés. Les N,N'-bis(1-aziridinyl)-imides ainsi obtenus sont des produits bien définis qui peuvent être polymérisés par chauffage.

Les résultats esquissés ci-dessus ont été obtenus en collaboration avec le Dr F. Grundschober dans le cadre d'un programme de recherche effectué à l'Institut Battelle avec la collaboration de M. C. Cervini. *Autoréféré*

Cours de perfectionnement sur la méthode de la zone fondue

23 au 25 février 1966

Robert Perrin (Laboratoire de Chimie Générale II, Faculté des Sciences de Lyon), *Applications aux composés organiques*

Depuis quelque temps, l'application de la méthode de la zone fondue aux composés organiques se généralise. Cette méthode présente en effet un certain nombre d'avantages sur les méthodes classiques de purification. Si on la compare à la cristallisation fractionnée, notamment dans le cas des substances à haut point de fusion, on s'aperçoit que les difficultés de séparation de phases et de réglage de la vitesse de cristallisation sont facilement surmontées. De plus, une fraction beaucoup plus importante de produits purs est généralement récupérée. Enfin la pureté à laquelle on est conduit est souvent sans commune mesure avec les puretés que permettent d'atteindre les autres méthodes.

Alors que les appareils à zone fondue pour produits minéraux sont en général de réalisation difficile étant donné les hautes températures souvent requises, les appareils à zone fondue pour produits organiques peuvent être très facilement construits dans un laboratoire par exemple. De tels appareils comprennent essentiellement un four constitué d'une simple spirale de fil nichrome qui permet d'obtenir la zone fondue et un moteur avec démultiplication assurant le déplacement lent des tubes contenant les substances étudiées.

Etant donné les succès obtenus par la méthode de la zone fondue avec les produits organiques à haut point de fusion, d'autres essais ont été effectués avec des substances présentant des points de fusion plus bas ou même, liquides à la température ordinaire. Pour appliquer la méthode étudiée à de telles substances, on peut, par exemple, placer un appareil classique dans une armoire frigorifique du commerce. Une telle réalisation présente l'avantage sur d'autres dispositifs de pouvoir fonctionner en continu. On doit noter que la purification obtenue dépend beaucoup de la température de l'enceinte froide.

Lorsqu'on a réalisé un appareil à zone fondue, il est bon de déterminer son efficacité. Il est très commode de le faire, en suivant visuellement la migration d'une matière colorante placée en faible quantité dans un produit incolore. Herington, Handley et Cook[1] ont ainsi utilisé comme mélang teste 0,03 g d'induline dans 100 g de naphtalène. D'autres méthodes sont applicables ; citons, par exemple, la détermination du point de fusion des différentes fractions d'un mélange de diméthyl-3,4 phénol et de stilbène, mélange réalisé par Schildknecht et Hopf[2].

Lorsqu'on purifie une substance par zone fondue il faut suivre la migration des impuretés. Comme il s'agit souvent de faibles traces, il est nécessaire de mettre en œuvre des techniques de dosage particulièrement sensibles. On emploie souvent l'analyse thermique, la spectrographie de masse, la spectrographie ultraviolette, visible ou infrarouge, l'analyse par scintillation, la chromatographie en phase gazeuse, les traceurs radioactifs et la conductivité électrique.

La méthode de la zone fondue permet d'obtenir essentiellement des échantillons extrêmement purs de substances organiques. Ces échantillons sont très utiles, par exemple, pour l'étalonnage de différents appareils. Par application de la méthode de la zone fondue on peut aussi concentrer des impuretés, obtenir des monocristaux et parfois mettre en évidence des variétés polymorphiques d'une même substance.

Comme produits dont la purification par zone fondue a été particulièrement étudiée, nous citerons l'acide benzoïque, le benzène, l'anthracène et le naphtalène. *Autoréféré*

[1] *Chem. & Ind. 1956*, 292.
[2] *Chem.-Ing.-Techn. 33* (1961) 352.

Ph. Albert (Directeur scientifique au CNRS, Vitry-sur-Seine, France), *Principes et applications métallurgiques*

L'auteur explique les phénomènes que se produisent quand on solidifie progressivement un lingot de métal fondu contenant une impureté en solution. En faisant des hypothèses, assez difficiles à satisfaire complètement dans la pratique, on peut calculer à l'aide d'une formule simple $C_{s_x} = Co \cdot K(1-x)^{K-1}$ la concentration du soluté en chaque point x du lingot après une lente solidification directionnelle (Co = concentration initiale du lingot fondu, K = coefficient de partage du soluté entre la phase solide et la phase liquide du métal solvant). Cette opération appelée «liquation» par les métallurgistes ne permet qu'une purification limitée.

L'idée de W. G. Pfann en 1952 a été de déplacer le long d'un lingot seulement une «zone fondue» ($^1/_{10}$ ou $^1/_{20}$ de la longueur du lingot) d'une extrémité appelée «tête» vers l'autre appelée «queue». Dans ces conditions on peut répéter le traitement de purification un grand nombre de fois jusqu'à l'obtention d'un «profil d'équilibre» de l'impureté.

En faisant encore des hypothèses simplificatrices (diffusion rapide de l'impureté en zone liquide notamment) on peut établir des équations qui donnent une idée de la répartition de l'impureté le long d'un lingot après le passage d'une zone liquide :

$$C_{s_x} = Co\,[1-(1-K)\,e^{-K/l \cdot x}]$$

(avec Co = concentration initiale du soluté dans le lingot, K le coefficient de partage du soluté et l = longueur de la zone).

Tiller, Ruther et Chalmers en supposant qu'il n'y a pas de convection dans la zone liquide montrent par une relation

quelle peut être l'influence de la vitesse de déplacement de la zone R (cm/sec) et du coefficient de diffusion du soluté dans la zone

$$C_{s_x} = Co\,[1-(1-K)\,e^{-K\cdot R/D\cdot x}]\,.$$

Après un grand nombre de passages de la zone fondue le profil d'équilibre du soluté C_{s_x} sera de la forme:

$$C_{s_x} = A\cdot e^{B\cdot x}$$

avec $$B = \frac{K}{l}(e^{Bl}-1) \quad \text{et} \quad A = \frac{Co\,L\cdot B}{e^{BL}-1}$$

(K = coefficient de partage, l = longueur de la zone, L = longueur du lingot).

Cependant si toutes ces équations sont des guides précieux, *il convient d'après l'auteur de définir expérimentalement les conditions optimales* de purification par zone fondue de chaque métal, sel, composé minéral ou organique selon les exigences de pureté finale désirée.

Dans la suite de son exposé l'auteur décrit les appareillages qui ont été utilisés en métallurgie en montrant les raisons générales qui doivent conduire au choix d'un appareillage, d'une méthode de fusion, d'une enceinte, d'une nacelle (ou de la zone fondue verticale), de l'atmosphère, du mécanisme d'entraînement du four. Il prend généralement ses exemples dans l'expérience acquise au Laboratoire du Professeur CHAUDRON à Vitry (CNRS) au cours des recherches sur la purification de l'aluminium, de fer, de l'uranium, du zirconium et du cuivre.

Enfin dans la troisième partie de son exposé l'auteur montre comment ont été définies les conditions expérimentales optimales de la purification par zone fondue de ces métaux. Il insiste, en particulier, sur les efforts nécessaires pour obtenir un contrôle constant de l'avancement de la purification. Il explique comment est utilisée au laboratoire de Vitry la mesure de la résistivité électrique aux basses températures pour contrôler et étudier la purification par zone fondue des métaux. Il montre également les résultats d'analyses qui établissent le degré de pureté qui a pu être atteint pour l'aluminium par exemple et qui permet d'etudier l'influence de très faibles additions d'impuretés sur les propriétés physiques et chimiques de ce métal.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Januar 1966, verglichen mit Januar des Vorjahres, folgende Einfuhren/Ausfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Kapitel	Import		Export	
		Beträge in 1000 Franken			
		Januar 1966	Januar 1965	Januar 1966	Januar 1965
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	12 711	14 385	2 988	2 846
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	42 047	44 766	62 684	55 338
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	9 022	6 420	49 710	43 642
Düngemittel	*31a*	2 555	2 299	422	81
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinten	*32*	9 042	12 081	48 521	51 415
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	4 750	4 400	7 574	8 060
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	3 266	3 199	5 453	4 800
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	1 390	1 424	503	443
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	383	314	104	226
Chemische Erzeugnisse für photo- und kinematographische Zwecke	*37c*	503	433	18	15
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	9 385	7 199	16 504	9 740
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	21 975	22 837	11 186	9 396
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div.*e*	13 289	13 665	2 879	3 349
Total		130 318	133 422	208 546	189 351
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:			− 2,3 %		+ 10,1 %

a Ohne Position 3101. – *b* Ohne Position 3607.10 – *c* Nur Position 3708.01. – *d* Ohne Position 3907. – *e* 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* 2705.01, 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – *40* 4006.10/20/30. *48* 4812.01. – *59* 5910.01.

Die gesamtschweizerische Einfuhr/Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Monat Januar 1966, verglichen mit Januar des Vorjahres

Warengruppen	Import				Export			
	Beträge in 1000 Franken							
	Januar 1966	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Januar 1965	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Januar 1966	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Januar 1965	Anteil in % der Gesamtausfuhr
Maschinen und Apparate	121470	10,1	112454	9,5	225012	22,8	191134	22,2
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	55424	4,6	48415	4,1	61767	6,3	46805	5,5
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	20100	1,7	20083	1,7	39991	4,0	37241	4,3
Diverse Fahrzeuge	102834	8,6	114694	9,7	10102	1,0	3832	0,4
Diverse Metalle	140757	11,8	159810	13,5	64778	6,6	51074	5,9
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	27908	2,3	41572	3,5	35114	3,6	30319	3,5
Uhren	4925	0,4	4550	0,4	113376	11,5	100014	11,6
Chemische Erzeugnisse	130318	10,9	133422	11,2	208546	21,1	189351	22,0
Textilien*	121305	10,1	121361	10,2	108582	11,0	101961	11,8
Erzeugnisse übriger Industrien	474061	39,5	428796	36,2	119988	12,1	110238	12,8
Total	1199102	100,0	1185157	100,0	987256	100,0	861969	100,0
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:	+ 1,2 %				+ 14,5 %			

* Ohne Position 5910.01.

Argentinien

Die argentinische Zentralbank hat eine Liste über jene Produkte veröffentlicht, deren Einfuhr ohne Vorausdepot erfolgen kann. Die Liste enthält u.a. folgende Waren: Schwerchemikalien, Gerbstoffe, Farbstoffe, ätherische Öle, Rohstoffe für Parfümerien und Kosmetika, Kunstwachs, Gelatine, Schießpulver, Sprengstoff, empfindliches Filmmaterial, synthetisches Graphit und Rohstoffe für die Kunststoffindustrie.

Bolivien

Gemäß einem Dekret vom 12. Januar 1966 sind verschiedene Zollsätze des neuen Einfuhrzolltarifs gesenkt worden, so u.a. jene für Antibiotika und Kunststofferzeugnisse.

Griechenland

Laut Erlaß des Landwirtschaftsministeriums ist die Einfuhr von chemischen Erzeugnissen, die Fluoracetamidon enthalten, sowie von Fluorverbindungen verboten. Untersagt ist ferner die Einfuhr des Insektenvertilgungsmittels VIP und des agrochemischen Präparates SAFSAN 10.

Togo

Gemäß Finanzgesetz Nr. 65–25 vom 3. Februar 1966 wurde die Umsatzsteuer für eingeführte Waren von 15,71% auf 17% erhöht.

Bahama-Inseln

Am 25. Mai 1966 werden die Bahama-Inseln auf die Dezimalwährung übergehen. Der neue Bahama-Dollar entspricht 7 sh. Das Pfund bleibt daneben bis zum 25. November 1966 gesetzliches Zahlungsmittel.

Ecuador

Ecuador hat am 26. Februar 1966 eine Erhöhung der Importsteuer für Waren der Liste 1 (lebensnotwendige Waren) um 5% und der Liste 2 (Luxuswaren) um 7,5% des *cif*-Wertes verfügt. Waren der Liste 1 wurden bis anhin mit 5% und solche der Liste 2 mit 15% besteuert.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Chemistry and Technology of Explosives, Vol. 2. Von T. URBANSKI. XII + 517 Seiten. Pergamon Press, Oxford / London / Edinburgh / New York / Paris / Frankfurt 1965. Gebunden £ 6. – Nachdem in den Jahren 1961–1964 die dritte Ausgabe des Werkes *Chemie und Technologie der Explosivstoffe* von T. URBANSKI in deutscher Sprache erschien, wird nun die 4. Ausgabe in englischer Sprache herausgebracht. Schon seit längerer Zeit wurde es als Mangel empfunden, daß eine Zusammenfassung der Chemie und der Technologie der Sprengstoffe und besonders deren neuerer Erkenntnisse kaum vorhanden war. Diese Lücke wurde von T. URBANSKI geschlossen. – Von der 4. Ausgabe in englischer Sprache liegt nun der 2. Band vor. In diesem werden die Ester der Salpetersäure sowie die Salze der Salpetersäure, der Chlorsäure und der Perchlorsäure, die explosive Eigenschaften zeigen, behandelt. Naturgemäß wird das Hauptgewicht auf die technisch so wichtigen Stoffe, wie Nitroglykol, Nitroglycerin, Nitropenta, Nitrocellulose, Nitrostärke u.ä., gelegt; daneben ist aber auch von vielen anderen Stoffen eine große Zahl von chemischen und physikalischen Daten zu finden. Für den Studierenden und auch für den Explosivstoff-Fachmann ist es von besonderer Bedeutung, daß die technischen Fabrikationsverfahren bis in die Details besprochen werden. Dies gilt auch für die neuesten Prozesse, wie z.B. Biazzi- und NAB-Injektorverfahren zur Produktion von Nitroglycerin. – Bei der 4. Ausgabe in englischer Sprache handelt es sich aber nicht nur um eine Übersetzung des deutschen Buches, sondern um ein überarbeitetes und bedeutend erweitertes Werk. Besonders die Abschnitte über Reaktionsmechanismen und physikalische Eigenschaften wie Spektren sind ausgebaut worden. Die klar gestalteten Fließbilder und graphischen Darstellungen fallen auf. – Schon die frühere Ausgabe war mit ihren vielen Daten ein Standardwerk für den Sprengstoffchemiker, um so mehr wird das künftig für die erweiterte 4. Ausgabe gelten. Auch dem Studierenden kann dieses Buch bestens empfohlen werden. *H. Häuptli*

Interpretation of Organic Spectra. Von D.W.Mathieson, Ed. IX + 179 Seiten. Academic Press, London/New York, in Verbindung mit The Royal Institute of Chemistry, 1965. Gebunden 42 s. – Das Buch ist für Chemiker geschrieben worden, die sich in heute übliche spektroskopische Methoden der Strukturaufklärung organischer Verbindungen einzuarbeiten haben. Seminarien des Royal Institute of Chemistry (London) bildeten zum vorliegenden Band die Grundlage. Die Kernresonanz- (J.A.Elvidge), Infrarot- (J.K.Brown, K.J. Morgan, C.J.Timmons und D.Whiffen) und Massenspektroskopie (A.Quayle und R.I.Reed) werden in separaten Kapiteln bearbeitet. Grundkenntnisse der behandelten spektroskopischen Methoden sind dazu notwendig. In den drei Kapiteln werden die Spektren von je etwa zehn Verbindungen im Hinblick auf eine Strukturaufklärung ausführlich diskutiert. Es ist dabei hervorragend gelungen, das effektive Vorgehen bei der Interpretation festzuhalten. Die Grenzen der Interpretationskunst werden bei der Diskussion von Infrarotspektren besonders deutlich aufgezeigt. Aus pädagogischen Gründen wird leider auf einen kombinierten Einsatz der spektroskopischen Methoden verzichtet. Unübersichtlich ist die gewählte Darstellung von Massenspektren mit Hilfe von Barrendiagrammen, in denen die Signale durch Striche unterschiedlicher Dicke wiedergegeben werden. Die größere Strichdicke entspricht dabei einer zehnfachen Signalintensität. Diese Unbequemlichkeit wie auch die irrtümlich einzigartige Wiedergabe eines Infrarotspektrums (S.83) vermögen jedoch den Wert des Bandes nicht signifikant zu beeinflussen. – Das Werk kann als Zusatz zur Einarbeitung in die Interpretation von Infrarot-, Kernresonanz- und Massenspektren wärmstens empfohlen werden.

W. Simon

Theorie und Praxis der Vakuumtechnik. Von M.Wutz. XII + 439 Seiten. Verlag Vieweg, Braunschweig 1965. Gebunden DM 29,50. – Das vorliegende Werk vermittelt eine geschlossene Darstellung der Probleme und Aufgaben, wie sie sich beim Erzeugen, Aufrechterhalten und Messen geringer Drucke stellen. Die übersichtliche Gliederung umfaßt zehn Hauptkapitel. In einem ersten Abschnitt werden die Grundlagen der kinetischen Gastheorie behandelt, wobei eine möglichst exakte oder zumindest den Erfordernissen genügende Darstellung gewählt wurde. Weitere Kapitel beschäftigen sich einerseits mit Druck-, Meß-, Regel- und Schaltgeräten, andererseits mit der Theorie und Praxis von Strömungsvorgängen in den zur Diskussion stehenden Druckbereichen. Gesamthaft wird dabei den meßtechnischen wie auch den für die Dimensionierung von Vakuumanlagen und Pumpenleitungen wichtigen Anforderungen vollauf Rechnung getragen. Ausführlich werden weiter die verschiedenen Pumpenarten behandelt, wie sie zum Erzeugen niedriger Drucke in Anwendung sind. In fünf Kapiteln werden Verdränger-, Treibmittel-, Getter-, Molekular- und Kryopumpen besprochen, wobei die einzelnen Pumpentypen hinsichtlich Wirkungsweise, technischem Aufbau und Leistungsfähigkeit einer kritischen Betrachtung unterzogen werden. – Wenn immer nötig, sind die vielfältigen praktischen Erkenntnisse durch theoretische Grundlagen ergänzt. Betriebs- und arbeitstechnische Eigenheiten der Pumpenanlagen runden den behandelten Stoff vorteilhaft ab. Ein umfangreicher Abschnitt beschäftigt sich mit Werkstofffragen und Konstruktionselementen sowie mit den speziellen arbeitstechnischen Anforderungen im Grob- und Zwischenvakuumbereich, im Fein-, Hoch- und Ultrahochvakuumbereich. Das Werk schließt mit einem Kapitel über Leck- und Fehlersuche. – In dem umfangreichen Stoff kommt nicht zuletzt die reiche Erfahrung des Hauses Heraeus, Hanau, zur Geltung, was dem mit dem Gebiet der Vakuumtechnik vertrauten Fachmann zweifellos viele neue Erkenntnisse zu vermitteln vermag. Zu begrüßen sind vor allem auch die zahlreichen numerischen Beispiele, die den Stoff in vorzüglicher Weise ergänzen.

B. Böhlen

Quantitative Electron Microprobe Analysis. Von R.Theisen. IV + 170 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1965. Gebunden DM 24,–. – Das Buch besteht hauptsächlich aus Tabellen (S. 27 bis 170), welche gestatten, für ein bestimmtes Element einer Verbindung oder Legierung aus den an der Elektronenmikrosonde gemessenen Intensitätswerten (im Vergleich zu den Werten eines Standards) alle nötigen Korrekturen anzubringen, und sind deshalb für den praktischen Analytiker von großem Wert. Die Korrekturen beziehen sich auf «electron penetration, X-ray emission efficiency, mass absorption and electron backscattering». In einer kurzen Einführung (S. 1 bis 24) werden die allgemeinen Grundlagen des Funktionierens der Mikrosonde sowie der Korrekturen auseinandergesetzt. Das Buch gehört in jedes Mikrosondenlaboratorium.

W. Nowacki

Image Furnace Techniques. Von T.S.Lazlo. Technique of Inorganic Chemistry, Vol. V. X + 195 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 90 s. – Mit dem steigenden Interesse an Hochtemperaturprozessen und dem damit wachsenden Bedarf an Daten über Materialeigenschaften bei hohen Temperaturen wird vermehrt die Methode der Beheizung durch Wärmestrahlung in Betracht gezogen. Wie der Verfasser anführt, lassen sich bei der Verwendung geeigneter Spiegelsysteme mit der natürlichen Wärmequelle der Sonne oder mit künstlichen Hochtemperaturstrahlern (Lichtboden, Plasmastrahl) Temperaturen von über 4000°K bequem erzeugen und handhaben. In mehreren Kapiteln wird über die Messung des Wärmeflusses, die Halterung der zu behandelnden Proben und über viele Anwendungsgebiete ausführlich orientiert. – Diese erste zusammenfassende Monographie auf diesem Gebiet kann deshalb empfohlen werden, weil sie mit ihrer großen Zahl an Abbildungen konstruktiver Details und den über 240 Literaturzitaten jedem auf dem Hochtemperaturgebiet Tätigen wertvolle Anregungen geben wird. Wichtig scheint in diesem Zusammenhang auch das Verzeichnis der über 80 Forschungsstellen aus der ganzen Welt (mit Adresse, Namen der Mitarbeiter und Angabe der Tätigkeit und Hilfsmittel), die auf dem Gebiet der Strahlungsbeheizung von Hochtemperaturöfen arbeiten und zu einem Erfahrungsaustausch beitragen könnten.

W. Richarz

Crystal Structures, Vol. 3. Von R.W.G.Wyckoff. 2. Auflage. VIII + 981 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 210 s. – In diesem Band 3 kommen die Anorganischen Verbindungen $R_x(MX_4)_y$, $R_x(M_nX_p)_y$, Hydrate und Ammoniakate (Kapitel VIII, IX und X) zur Behandlung, abgeschlossen durch ein Namen- und Formelregister. In der bewährten kritischen Darstellung, durch Projektionen und parallelperspektivische Darstellungen veranschaulicht, werden die Kristallstrukturen erläutert (bis und mit Angabe der Parameter und der Abstände). Chronologisch geordnete Literaturangaben gestatten den Zugang zu den Originalarbeiten. – Druck und Ausstattung des Buches sind vorzüglich.

W. Nowacki

Geschichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft. Von W. Schneider. 112 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1965. Gebunden DM 8,–. – Im Verlag Chemie ist 1965 aus Anlaß des 75jährigen Bestehens der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft ein außerordentlich reizvoll geschriebenes Bändchen erschienen. Als Verfasser, im Auftrage des Vorstandes der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft, zeichnet Prof. Dr. Wolfgang Schneider, Braunschweig. Die einleitenden Worte «zum Geleit» haben Professor Eugen Bamann, München, gegenwärtig Präsident der Gesellschaft, zum Autor. – Auf rund 68 Seiten zeichnet der bekannte Pharmazie-Historiker ein sowohl eindrückliches wie auch in vielen Belangen lehrreiches Bild vom Werden und Schicksal dieser von Hermann Thoms ins Leben gerufenen Vereinigung. Diese ist denn auch, wie wir erfahren, nach dessen Zielsetzung, zu einem Mittelpunkt für wissenschaftliche Bestrebungen auf dem Gesamtgebiet der Pharmazie geworden. Als Schüler von Alexander Tschirch, welcher wohl den ersten Anstoß zur Gründung einer wissenschaftlichen, pharmazeutischen Gesellschaft gegeben hat, bereitet es mir eine besondere Freude, im vorliegenden Bande verfolgen zu können, wie dessen Idee, vorerst verworfen und abgelehnt, später Gestalt und Form annahm. Mit außerordentlichem Geschick hat Wolfgang Schneider seine Aufgabe gelöst. Da ist nichts zu finden von bloßem Aufzählen von Tatsachen und Daten. Vielmehr liest sich diese Geschichte wie die Lebensbeschreibung eines kraftvoll-tätigen Menschen. Höhen und Tiefen, Erfolg und Niederlage sind auch hier zu finden, und gar manche Einzelheit im Auf und Ab der Zeitläufte fesselt immer wieder den aufmerksamen Leser. – Das Buch ist in ein Vorwort, den eigentlichen geschichtlichen Hauptteil, in eine Chronik und sechs Anhänge gegliedert. 31 Abbildungen zeigen uns das Konterfei der verschiedenen Präsidenten und Schriftleiter von *Archiv und Berichte* wie auch Reproduktionen der Sertürner-, Thoms- und Mannich-Medaillen. – Druck, Papier und Darstellung des gesamten Werkes sind mustergültig. Zudem präsentiert sich dieser Band, im Format von 19 × 21,5 cm in dunkelblaues Leinen gebunden und mit goldgedrucktem Titel versehen, in vornehmer Einfachheit. Daß der Text durchwegs mit Quellenangaben versehen ist, erleichtert dem teilnehmenden Leser ergänzende Information über besonders interessierende Fragen. Dem Verlag Chemie, Berlin, unter dessen Obhut *Archiv und Berichte* seit 1924 erscheinen, sei zu der so sorgfältigen Gestaltung dieser neuerlichen Publikation herzlich gratuliert.

R. Kohli

Preparative Inorganic Reactions, Vol. 2. Von W. L. JOLLY. X + 378 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 110 s. – Der vorliegende zweite Band der Serie hält sich erwartungsgemäß an dieselbe Zielsetzung wie der erste (Besprechung *Chimia 19* [1965] 139): es wird eine kritische und vergleichende Ordnung von präparativen Methoden innerhalb enger Bereiche von Substanzklassen geboten. Auf eine bestimmte Reihenfolge der gewählten Abschnitte ist verzichtet worden. Es ist oft interessant, mit einer neueren Substanzklasse aus der präparativen Perspektive Bekanntschaft zu schließen. Zu einer derartigen Sicht anorganischer Chemie wird diese Serie verhelfen können, ganz abgesehen von ihrer Funktion als methodischer Leitfaden. – Im speziellen wird behandelt: I. Die Darstellung von einwandfrei identifizierten Substanzen der Phosphazin-Reihe mit Sechs- und Achtringen von alternierenden P- und N-Atomen als Gerüst (R. A. SHAW, R. KEAT und C. HEWLETT). II. Siliciumstickstoffverbindungen unter Ausschluß von solchen mit Pseudohalogeniden (außer Azid) am Silicium und von molekularen Addukten von Siliciumverbindungen mit Aminen (B. J. AYLETT). III. Orthophosphate von Metallen in einer aufsummierenden Übersicht von bewährten Methoden, die zu reproduzierbaren Produkten führen (C. Y. SHEN und C. F. CALLIS). IV. Metallalkoxide, gruppiert nach den Ausgangsverbindungen, die sich im Laboratoriumsverfahren zur Gewinnung von Produkten höchster Reinheit eignen (D. C. BRADLEY). V. Metallkomplexe mit gemischter Ligandsphäre aus CO einerseits und Cyclopentadienylion oder Aromaten anderseits, unter Ausschluß von mehrkernigen Systemen, die andere Brückenliganden als CO aufweisen (R. L. PRUETT). VI. Übergangsmetallkomplexe von niedriger Polynuclearität mit Schwefel und Phosphor als Brückenligandatomen, unter Einschluß verwandter Systeme mit Se und Te bzw. As und Sb. Die restlichen Liganden gehören zur selben Gruppe, die in Kapitel V auftreten. Praktisch alle bekannten etwa 100 Vertreter (Mai 1964) werden tabelliert (R. G. HAYTER). VII. Binäre Fluoride sowohl von Nichtmetallen wie Metallen, geordnet nach den verfügbaren Fluorierungsmethoden (E. L. MUETTERTIES und C. W. TULLOCK). VIII. Binäre und kompliziertere Fluoride der sechs Platinmetalle, eine Einschränkung, die eine ausgezeichnete gründliche Abhandlung gestattet (N. BARTLETT). IX. Verbindungen von Xenon, eine Domäne, die sich in jüngster Zeit nicht über mangelnde Berücksichtigung in der Review-Literatur zu beklagen hat (E. H. APPELMAN und J. G. MALM). – Es ist interessant, daß die Hälfte aller Autoren großen Firmen angehören. *W. Schneider*

Boron-Nitrogen Compounds. Von K. NIEDENZU und J. W. DAWSON. Anorganische und Allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Band VI. VIII + 176 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1965. Gebunden DM 27,–. – Diese Monographie behandelt alle Verbindungstypen, in denen das Strukturelement B—N die Eigenschaften dominierend festlegt. Wenn GAY-LUSSAC 1809 das Neutralisationsprodukt von BF_3 und NH_3 entdeckte, um 1840–1850 Bornitrid erstmals verschiedentlich beschrieben wurde, 1928 STOCK und Mitarbeiter Borazol herstellten, so waren damit wesentliche Grundkörper erfaßt. Doch erst im Laufe der letzten fünfzehn Jahre haben die reichen Möglichkeiten der Verknüpfung von B und N innerhalb von Nichtmetallverbindungen breiteres Interesse gefunden. Der Umfang des Tatsachenmaterials erlaubt es aber glücklicherweise noch, dieses auf relativ engem Raum zu überblicken. Die Autoren beschreiben in dieser Reihenfolge die Amin-Borane (N—B-Einfachbindung in der Lewis-Formel), Amino-Borane (Doppelbindungscharakter der N—B-Bindung), Borazole, andere zyklische Systeme als Borazol (Diaza-, Triaza-, Tetraza-Diborine), heterozyklische Systeme mit B und N im Gerüst, Bornitrid, und im Anhang kurz einige Aspekte der ^{11}B-Kernresonanzspektroskopie von Bor-Stickstoff-Verbindungen. Der Stand der Kenntnisse ist recht unterschiedlich für die einzelnen Verbindungsgruppen, und eine interpretativ-ordnende Abhandlung scheint noch nicht gegeben. So war es denn glücklicherweise noch möglich, als Ergänzung zum beschreibenden Text, der stellenweise recht heterogen erscheint, Arbeitsvorschriften für die Darstellung charakteristischer Vertreter anzufügen. Die erwähnte Heterogenität ist zum Teil eine ganz natürliche Konsequenz der Absicht der Autoren, das fruchtbare Zusammenwirken von mehr anorganisch, organisch oder physikalisch-chemisch orientierten Bearbeitern eines Feldes aufzuzeigen, das nicht mehr begründet abgegrenzt werden kann. Allerdings würde sich die Integration der Befunde innerhalb einer Monographie dann besonders lebendig auswirken, wenn ein wenig distanzierte Objektivität geopfert würde. Hiefür ist aber vielleicht im Bereich dieser Monographie die Situation noch nicht reif. *W. Schneider*

Lehrbildsammlung Kunststoff-Technik, 2. Teil: *Eigenschaften und Anwendung der Kunststoffe*. Von A. H. HENNING und J. ZÖHREN, bearbeitet im Auftrag der Arbeitsgemeinschaft Kunststoffindustrie. 74 Seiten. Verlag Hanser, München 1965. Kartoniert DM 9,80. – Wie der 1. Teil (vgl. *Chimia 17* [1963] 285) enthält auch dieses Büchlein Prinzipskizzen und Photos (insgesamt 172) sowie kurze Erläuterungen dazu, die als Lehr- und Lernunterlage für angehende Kunststoffingenieure und -techniker gedacht sind. Die Abbildungen können wiederum als Diapositivstreifen bei der Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoffindustrie, Karlstraße 21, Frankfurt am Main, bezogen werden. 142 Abbildungen geben typische Beispiele für Kunststoffanwendungen, von Isoliermaterialien über Einwegflaschen bis zum Kinderspielzeug wieder. 30 Abbildungen befassen sich mit den Eigenschaften von Polymeren aus der Sicht der klassischen Materialprüfung, also ohne auf molekulare Vorstellungen einzugehen. – Obwohl einige Abbildungen auch für eine rein deskriptive Vorlesung über die Chemie der Kunststoffe brauchbar sind, ist dieser 2. Teil der Lehrbildsammlung für den modernen Hochschulunterricht in Chemie weniger gut geeignet. Er wird aber auf der Stufe der Fach- und Ingenieurschulen nützlich und vielleicht sogar unentbehrlich sein und vielen Designern, Kaufleuten und Technikern Anregungen und Hinweise geben können. *H.-G. Elias*

Materialprüfung und Versuchswesen in der Schweiz und im Ausland. Von E. FUETER und E. AMSTUTZ. 800 Seiten. 20 × 28 cm. 4 Farbtafeln und über 300 Abbildungen. Verlags-AG, Thun 1965. Leinen Fr. 59.–. – Die Übersiedelung der EMPA (Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt) in neue – gegenüber früher räumlich und ausstattungsmäßig in jeder Beziehung stark erweiterte – Gebäude in Dübendorf hat den Anstoß zu diesem Werk gegeben. Es vermittelt einen umfassenden, zugleich aber auch detaillierten Einblick in die heutige Tätigkeit der EMPA und enthält als Ergänzung umfangreiche Tabellen und Aufsätze über die Materialprüflaboratorien in schweizerischen Industriefirmen, Hochschulen und von Organisationen. Insgesamt sind über fünfzig Sachbearbeiter am Werk beteiligt, und zwar auch solche aus dem Ausland, welche die Materialprüforganisationen und -laboratorien anderer Länder erläutern. – Man begegnet heute vielfach noch der Meinung, die Materialprüfung befasse sich nur mit dem mechanischen, insbesondere dem Festigkeits- und Formänderungsverhalten der Werkstoffe und den diese beeinträchtigenden Stoff-Fehlern. Das vorliegende Werk informiert den Leser darüber, wie viel umfassender das Gebiet der Materialprüfung heute ist. Es zeigt u. a. auch, daß bei der Materialprüfung heute die Chemie einen wichtigen Platz einnimmt. Für die Leser unserer Zeitschrift seien im folgenden lediglich die Berührungspunkte zur Chemie etwas hervorgehoben. In der EMPA selbst bestehen diese – wie eine Durchsicht der über die Einzelabteilungen referierenden Aufsätze zeigen – insbesondere bei folgenden Gebieten: Beton- und Bindemittel; Metall-, Luft-, Wasser-, Bau- und Silikatchemie; Benzin-, Treibstoff-, Brennstoff-, Schmiermittel-, Kunststoffprüfung und organische Chemie; Farben und Lacke; Korrosionsuntersuchungen; Holzschutzmittel, Leder-, Textil- und Papierprüfungen; Untersuchung von technischen Fetten, Seifen und Ölen, Faserstoffen usw. Dabei werden einerseits chemisch-analytische Methoden (z. B. für Eingangskontrollen von Roh- und Werkstoffen) eingesetzt, anderseits spielen auch in großem Maße Untersuchungen über das chemische Verhalten der Werkstoffe gegenüber auf sie einwirkenden chemischen Agentien eine Rolle. In zahlreichen Aufsätzen kommen auch die entsprechenden Werkstoff- und Materialprüflaboratorien der Industrie zur Geltung. Dabei sei speziell auf den 42seitigen Artikel von Dr. E. KELLER (J. R. Geigy AG) hingewiesen, der die Materialprüfung in chemischer Sicht beleuchtet. Die überaus wichtige Rolle der Chemie in Materialprüflaboratorien der Industrie geht auch aus der 30seitigen Tabelle hervor, in der alle Prüflaboratorien offizieller Institutionen und fast aller Privatunternehmungen erstmals zusammengestellt sind. – Das Werk ist nicht nur für Materialprüffachleute interessant, sondern auch für alle jene, welche sich irgendwie mit Werkstoffen befassen müssen, so z. B. auch für Chemiker, welche sich mit Verfahrenstechnik befassen. Diese stößt ja immer wieder auf Fragen, welche mit der Wechselwirkung zwischen Werkstoffen (z. B. von Behältern, Leitungen, Pumpen, Rührwerken usw.) und Roh-, Reaktions- und Fertigstoffen zusammenhängen, und gerade diese sind heute vielfach Gegenstand der Materialforschung. – Die Ausstattung und Bebilderung des Buches ist ausgezeichnet. Es ist lediglich zu bedauern, daß die im Interesse eines relativ niedrigen Ausgabepreises wohl unvermeidlichen etwa 200 Reklameseiten in oft störender Weise im ganzen Werk zerstreut und nicht am Ende zusammengefaßt wurden. *W. Epprecht*

Handbook of Compositions at Thermodynamic Equilibrium. By C. R. NODDINGS and G. M. MULLET. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York 1965. Relié 113 s. – L'ingénieur-chimiste et d'autres hommes de science ou ingénieurs qui ont à résoudre des problèmes de thermodynamique chimique ont fréquemment à calculer les fractions molaires (ou les concentrations) à l'équilibre des espèces réagissantes, à partir de la constante d'équilibre, elle-même dérivée de la variation d'énergie libre de la réaction. A cause de la forme mathématique non linéaire de la loi d'action de masse, les calculs sont le plus souvent fastidieux; l'ouvrage de NODDINGS et MULLET nous apporte une simplification considérable du travail, sous la forme de tables préparées à l'aide d'une calculatrice digitale. En effet, la partie essentielle de l'ouvrage est constituée par 587 tables dans lesquelles les constantes d'équilibre sont exprimées en fonction des compositions du mélange à l'équilibre; elles permettent de calculer des équilibres ou entrent jusqu'à 5 molécules (ou 5 espèces réagissantes), pour autant que la variation du nombre de ces molécules au cours de la réaction soit de ± 3 au maximum, de même que la différence maximum entre les coefficients entiers des produits de la réaction. Cette limitation n'est pas grave puisque les auteurs montrent que leurs tables sont applicables à 90% environ des équilibres chimiques. A notre connaissance, ces tables sont uniques en leur genre et constituent un outil de travail précieux pour le chimiste, qui lui permettra de gagner du temps, d'être assuré d'une bonne précision et d'éviter des erreurs de calcul. – En outre, les auteurs, qui partent du principe que le lecteur est familier de la thermodynamique chimique, exposent la manière dont sont composées les tables, donnent la marche à suivre pour leur utilisation et décrivent enfin quelques exemples qui montrent leur usage dans plusieurs cas particuliers. En résumé, cet ouvrage nous paraît devoir être recommandé comme un outil de travail très utile à tous ceux qui doivent calculer fréquemment la composition des systèmes chimiques en équilibre thermodynamique. *P. Lerch*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

An Approach to Chemical Analysis. Its Development and Practice. Von H.N. WILSON. X + 373 Seiten. Pergamon Press, London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1966. Steif geheftet 30 s.

Polarographic Techniques. Von L. MEITES. 2. Auflage. XVIII + 752 Seiten. Interscience (Wiley), New York/London/Sydney 1966. Gebunden 147 s.

Reaction Mechanisms in Organic Chemistry. Von B. TCHOUBAR. 197 Seiten. Iliffe Books, London, und American Elsevier, New York 1966. Gebunden 45 s.

Cassierte Kapitel aus der Abhandlung: Über die Carboxytartronsäure und die Constitution des Benzols. Von A. KEKULÉ. 86 Seiten mit 41 Faksimiles. Verlag Chemie, Weinheim 1965. Gebunden DM 15,–.

Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 3: *Casting to Cohesive Energy.* Herausgegeben von H.F. MARK, N.G. GAYLORD und N.M. BIKALES. XIV + 862 Seiten. Interscience (Wiley), New York/London/Sydney 1966. Gebunden 375 s. (Subskriptionspreis 300 s.).

Encyclopedia of Chemical Technology. Von KIRK-OTHMER. 2nd Edition, Vol. 8. XIV + 901 Seiten. Interscience (Wiley), New York/London/Sydney 1966. Gebunden 338 s. (Subskriptionspreis 260 s.).

Transactions of the Society of Rheology, Vol. 9, Part 2, 1965. IV + 426 Seiten. Interscience (Wiley), New York/London/Sydney 1966. Broschiert 135 s.

Modern Surface Coatings. A textbook of the chemistry and technology of paints, varnishes and lacquers. Von P. NYLEN und E. SUNDERLAND. XIV + 750 Seiten. Interscience (Wiley), New York/London/Sydney 1965. Gebunden 147 s.

Geschichte der analytischen Chemie. Von F. SZABADVARY. 410 Seiten. Verlag Vieweg, Braunschweig 1966. Gebunden DM 54,–.

Basic Organic Chemistry. A Mechanistic Approach. Von J.M. TEDDER und A. NECHVATAL. XIV + 238 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Broschiert 21 s.

Kinetic Methods of Analysis. Von K.B. YATSIMIRSKII. International Series of Monographs in Analytical Chemistry, Vol. 25. XVI + 154 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Toronto/Paris/Frankfurt 1966. Gebunden 50 s.

Transition Metal Chemistry. A Series of Advances, Vol. 1. Herausgegeben von R.L. CARLIN. XII + 307 Seiten. Verlag Dekker, New York 1965. Gebunden $ 12.75.

Bau und Eigenschaften der organischen Naturstoffe. Einführung in die organische Rohstofflehre. Von J. HÖLZL und E. BANCHER. XI + 232 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1965. Gebunden DM 38,–.

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Band XXIII. Herausgegeben von L. ZECHMEISTER. VIII + 397 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1965. Gebunden $ 23.40.

Trace Analysis: Physical Methods. Von G.H. MORRISON. XX + 582 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 120 s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

®*Sandocrylschwarz B-BL**

Das neue Sandocrylschwarz B-BL*, ein basischer Farbstoff der SANDOZ AG, Basel, zum Färben nichtmodifizierter Polyacrylnitrilfasern, ergibt blumige, neutrale Schwarznuancen mit guter Lichtechtheit und stabiler Abendfarbe. Sandocrylschwarz B-BL* zeigt ein kräftiges Aufbauvermögen mit guter Baderschöpfung und ausgeglichenem Ziehvermögen, es ist beliebig nuancierbar, ohne zu «vergrünen». Da es von anderen Farbstoffen nicht blockiert wird, läßt sich Sandocrylschwarz B-BL* auch zum Überfärben andersfarbiger Partien einsetzen. Der neue Farbstoff ist beständig in Hartwasser und unempfindlich gegen Metallsalze. – Musterkarte 1470, Sandocryl-B-Farbstoffe.

®*Lanasyngelb 2GLN 250%*

Lanasyngelb 2GLN 250% ist ein neuer metallhaltiger Azofarbstoff der SANDOZ AG, Basel, zum Färben und Bedrucken von Wolle, Seide und Polyamidfasern. In seinem färberischen Verhalten und seinen Echtheiten entspricht das neue Produkt dem bekannten Lanasynstandard; es läßt sich wie die übrigen Lanasyne mit den metallfreien Lanasynreinfarbstoffen kombinieren und aus neutralem bis schwach saurem Bad färben. Färbungen mit Lanasyngelb 2GLN 250% auf Wolle und Polyamidfasern zeigen vorzügliche Lichtechtheiten und gute Naßechtheiten. In Druckpasten ist der neue Farbstoff gut löslich und haltbar, er baut gut auf und ergibt licht- und naßechte Drucke. Für texturierte Polyamidmaterialien läßt sich Lanasyngelb 2GLN 250% sowohl mit ®Lyogen TG/Lyogen BC als auch – nach der neuesten Formel – mit Lyogen V einsetzen. – Nachträge 4320 zur Musterkarte 1279, Lanasyn- und Lanasynreinfarbstoffe, 4321 zur Musterkarte 1405, Lanasyndruck, sowie 4322 zur Musterkarte 1466, ®Nylosanfarbstoffe.

®*Lanasynblau BGL**

Der neue 1:2-Metallkomplexfarbstoff, die erste Blaumarke des Lanasynsortiments, liefert auf Wolle, Seide und Polyamidfasern naßechte und insbesondere lichtechte Färbungen und Drucke mit stabiler Nuance am künstlichen Licht. Lanasynblau BGL* läßt sich aus neutralem oder essigsaurem Bad färben, kann nach dem HT-Verfahren eingesetzt und mit den übrigen Lanasyn- sowie den Lanasynreinfarbstoffen kombiniert werden. Es zeichnet sich durch ein sehr gutes Egalisiervermögen aus.

Im Druck ist Lanasynblau BGL* 150% vor allem für Marineblautöne von Interesse, eignet sich aber auch für Kombinationen neben anderen Lanasynen oder Walkfarbstoffen. Dank seinen guten Naß- und Lichtechtheiten wird es für den Druck auf texturierten Badkleiderstoffen empfohlen. – Musterkartennachträge 4315, 4316 und 4317.

* Patentrechtlich geschützt.

CHIMIA

Volumen 20 Fasc. 5 1966 Pag. 137–164

August Kekulé und seine Bedeutung für die Entwicklung der modernen organischen Chemie*

Von E. Rey

Chemische Abteilung der Aargauischen Kantonsschule Aarau

Einleitung

Nach Antoine Laurent Lavoisier bilden drei Dinge die Grundlage der chemischen Wissenschaft, nämlich «les faits, les mots et les idées». Wäre der große Franzose einer unserer Zeitgenossen gewesen, hätte er mit Sicherheit seinen Worten noch ein weiteres zugefügt: «l'histoire». Denn es gibt keinen besseren Weg, um zu einem tiefen Verständnis der Chemie zu gelangen, als das Eindringen in ihr geschichtliches Werden. Zu oft wird das eigentliche Wesen unserer Wissenschaft durch Anhäufung eines immensen Tatsachenmaterials verbaut, und man übersieht leicht, daß die heutige moderne Chemie, die für die Naturwissenschaften zu einer essentiellen Grundlage geworden ist, direkt und unmittelbar das Resultat vorangegangener Forschung widerspiegelt und durch andauernden zähen geistigen Einsatz erkämpft werden mußte. Nur im Zuge einer historischen Wertung kann die vergangene und die gegenwärtige Situation in der Chemie einigermaßen schlüssig beurteilt werden, und viele sogenannte zufällige Entdeckungen erweisen sich bei näherem Zusehen als gar nicht so zufällig, wie sie auf den ersten Blick vielleicht erscheinen mögen, sondern als notwendige Folgen der vorausgehenden meist harten geistigen Auseinandersetzung der Entdecker. Eine konsequent historisch fundierte Lagebeurteilung ist auch meistens der Ausgangspunkt für neue Fortschritte gewesen, was besonders den jungen Chemikern gesagt werden muß. In diesem Sinne auch sei der folgende Beitrag zum Thema zu verstehen.

Wenn man das Phänomen Kekulé in seiner ganzen Tragweite erfassen will, dann muß man kurz auf den Stand der Chemie um die Mitte des neunzehnten Jahrhunderts zurückblenden. Dabei soll man sich immer wieder von neuem bewußt werden, daß die organische Chemie als spezieller Zweig kaum hundertfünfzig Jahre alt ist. Natürlich wurden die von lebenden pflanzlichen und tierischen Organismen erzeugten Stoffe schon lange vor diesem Zeitpunkt in den Gang der chemischen Untersuchungen einbezogen. So hat z.B. der bedeutende schwedische Chemiker Wilhelm Scheele schon eine erstaunlich große Zahl organischer Verbindungen gekannt und neue dazu entdeckt. Später haben deutsche und hauptsächlich auch französische und englische Forscher eine Unzahl organischer Verbindungen aus Pflanzen und Tieren isoliert. Der Geist der Aufklärung war mit Vehemenz in die Laboratorien eingedrungen. Man glaubte zwar vorerst, es wohne diesen Stoffen eine besondere Kraft inne, die «vis vitalis» oder Lebenskraft, ohne die eine Herstellung im Glaskolben aus eindeutig anorganischen Stoffen prinzipiell unmöglich sei. Doch im Jahre 1828 gelang dem jungen Friedrich Wöhler die aufsehenerregende Synthese des Harnstoffs aus dem anorganischen Salz Ammoniumcyanat, die, zusammen mit der später von Hermann Kolbe glänzend ausgeführten Totalsynthese der Essigsäure, den Beweis erbrachte, daß die in lebenden Organismen erzeugten Verbindungen auch ohne den weltanschaulichen Parameter «Lebenskraft», also nur mit Hilfe ganz gewöhnlicher chemischer Methoden, machbar sind. Die heute noch geltende Auffassung von der organischen Chemie, als die eigentliche Chemie der Kohlenstoffverbindungen, gewann nur langsam an Boden und wurde erstmals 1859 von Kekulé in seinem Lehrbuch[1] ganz klar ausgesprochen: «Wir *definieren*», so schrieb er, «die organische Chemie als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Wir sehen dabei keinen Gegensatz zwischen organischen und anorganischen Verbindungen. Das, was wir mit dem althergebrachten Namen organische Chemie bezeichnen und was man zweckmäßiger Chemie der Kohlenstoffverbindungen nennen würde, ist vielmehr nur ein spezieller Teil der reinen Chemie, den wir deshalb besonders abhandeln, weil die große Zahl und die besondere Wichtigkeit der Kohlenstoffverbindungen ein spezielles Kennenlernen derselben nötig erscheinen läßt.»

Die rastlose und explosive Anhäufung experimenteller chemischer Tatsachen zu Beginn des neunzehnten Jahrhunderts führte aber offensichtlich zu keinen wesentlichen Erkenntnissen über die wahre Natur der organi-

* Vorgetragen an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 5. Februar 1966 in Bern.

[1] Dr. August Kekulé, *Lehrbuch der Organischen Chemie oder der Chemie der Kohlenstoffverbindungen*, S. 11, Verlag Enke, Erlangen 1866.

schen Verbindungen, obwohl es nicht an Hypothesen gefehlt hat, die Ordnung in das wilde Gewirr der Empirie hätten bringen sollen. Es seien in diesem Zusammenhang die Radikaltheorie, die Substitutionstheorie und die Typenlehre erwähnt, über deren Sinn oder Unsinn heftige Diskussionen geführt worden sind[2]. Fruchtbar wurde eigentlich die organische Experimentierkunst erst nach der Mitte des neunzehnten Jahrhunderts, als sie sich mit den revolutionären und tragfähigen Ideen eines AUGUST KEKULÉ und seiner Schule kopulierte und damit die moderne organische Chemie ins Leben rief. Fast schlagartig rückten die Kohlenstoffverbindungen, insbesondere die aromatischen, in den Mittelpunkt des allgemeinen Interesses, und die Chemiker bauten eine phantastische Welt auf, die sich auch der gewiegteste Zauberlehrling in seinen kühnsten Träumen nicht vorgestellt hatte. Der Beginn dieser Emanzipation soll mit einer zusammengerafften Zeittafel knapp veranschaulicht werden:

1806 Zum erstenmal die Bezeichnung «Organische Chemie» im Lehrbuch von BERZELIUS
1818 Beginn der Aufklärung der Natur der Fette durch CHEVREUIL
1824 Oxalsäure } Erste Synthese «organischer» Stoffe
1828 Harnstoff } durch WÖHLER
1830 Elementaranalyse (C, H, N) durch LIEBIG, DUMAS und ihre Schulen
1837 Radikaltheorie begründet durch DUMAS und LIEBIG
Kontroversen um die Substitutionstheorie von DUMAS
1838 Definition der Säurefunktion durch LIEBIG
1849 Metallorganische Verbindungen von BUNSEN und FRANKLAND
1853 Typenlehre von GERHARDT
1856 Erster künstlicher Anilinfarbstoff von PERKIN
1858 KEKULÉ legt den Grundstein zur modernen Strukturchemie in der Abhandlung «Über die Konstitution und die Metamorphosen der organischen Verbindungen und die chemische Natur des Kohlenstoffs».
Der Schotte COUPER und der Russe BUTLEROV gelangen unabhängig und etwa gleichzeitig zu ähnlichen Ansichten[3].
1865 KEKULÉ gibt die Entdeckung der Benzolformel bekannt und stellt eine Theorie des aromatischen Zustandes auf in der Abhandlung «Über die Konstitution aromatischer Verbindungen».

Wer war KEKULÉ und was hat er geleistet?

Studien und Auslandaufenthalte

FRIEDRICH AUGUST KEKULÉ wurde am 1. September 1829 in Darmstadt als jüngstes Kind aus zweiter Ehe einer Beamtenfamilie geboren. Er studierte, nach ausgezeichneter Absolvierung des humanistischen Gymnasiums, wo er seine Neigung zum räumlichen Denken erkannt hatte, vom Jahre 1847 weg Architektur an der nahen Universität Gießen. Dieser Umstand mag vielleicht auch der tiefere Grund sein, daß KEKULÉ zehn Jahre später ganz bewußt architektonische Prinzipien auf den Bau von Molekülen anwendete und als erster Atome räumlich in ganz bestimmter Weise angeordnet hat. Aber in Gießen fesselten ihn LIEBIGS Chemische Experimentalvorlesungen mehr als die Baukunst, so daß er gegen den Willen seiner Familie das Risiko auf sich nahm, Chemiker zu werden. Vor dem Doktorat bei LIEBIG konnte er mit der Unterstützung seines reichen Stiefbruders CHARLES ein Jahr studienhalber in Paris verbringen, wo er mit den damals berühmtesten Chemikern, wie DUMAS, CAHOURS, WURTZ und PAYEN zusammentraf. Von entscheidender Bedeutung für seine späteren theoretischen Leistungen wurde seine tiefe Freundschaft mit dem gescheiten Elsässer GERHARDT, der zu jener Zeit die Typenlehre entwickelte.

1852 nahm KEKULÉ eine Stelle als Privatassistent in der Schweiz an, bei Dr. ADOLF VON PLANTA, einem früheren Mitarbeiter LIEBIGS. Auf Schloß Reichenau in der Nähe von Chur bearbeiteten die beiden Pflanzenalkaloide und analysierten Bündner Mineralquellen und Gesteine. Daneben benutzte KEKULÉ die Freizeit, um die reiche Fülle theoretischer Probleme aus der Pariser Zeit geistig zu verarbeiten.

1854 reiste er nach England, um bei einem weiteren Schüler LIEBIGS, Professor STENHOUSE in London, über Drogen zu arbeiten. Das Arbeitsklima war wenig befriedigend für ihn, und so beschäftigte er sich privatissime im Kreise einiger Freunde intensiv mit theoretischen Problemen. Anläßlich einer nächtlichen Fahrt durch die Straßen Londons produzierte ihm sein überreiztes Gehirn im Halbschlaf eine Vision, die ihn erkennen ließ, wie sich Atome verschiedener «Wertigkeit» miteinander verbinden können, wobei gleichartige Atome sich zu langen «Ketten» aneinanderlagerten. Erst mehrere Jahre später kondensierte sich dieses Traumgebilde, vereint mit neuen Beobachtungen, zu den Anschauungen der «Strukturtheorie». Auch KEKULÉS Entdeckung der Thioessigsäure ist eine schöne Frucht des Londoner Aufenthaltes.

Als Privatdozent in Heidelberg

1855 kehrte der Sechsundzwanzigjährige nach Deutschland zurück, habilitierte sich an der Universität Heidelberg und begann 1856 als Privatdozent seine Vorlesungstätigkeit neben dem Institut des großen Analytikers BUNSEN. ADOLF VON BAYER berichtet darüber in seinen «Erinnerungen»[4] folgendes: «... Die jüngeren Chemiker können sich keine Vorstellung machen von dem Einfluß, den der junge KEKULÉ auf seine Zeitgenossen ausgeübt hat... Hingerissen von der neuen Lehre, welche später Strukturchemie getauft worden ist, ließ er vor seinen begeisterten Zuhörern das Gebäude der theoretischen Chemie erstehen, in dem wir noch heute wohnen...»

In die Heidelberger Zeit fallen KEKULÉS glänzende und wegweisende Veröffentlichungen, worin er die

[2] Vgl. EDV. HJELT, *Geschichte der organischen Chemie*, Verlag Vieweg, Braunschweig 1916.
[3] Vgl. E. REY, 100 Jahre Benzolformel, *Chem. Rdsch. 18* (1965) 45.
[4] *Adolf von Bayer's Gesammelte Werke*, Band 1, S. XV, Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig 1905.

«Vierwertigkeit» und die «Verkettung» der Kohlenstoffatome konzipierte. Gegenüber der Radikal-, Substitutions- und Typentheorie betonte er die Notwendigkeit, «bei der Erklärung der Eigenschaften der chemischen Verbindungen zurückzugehen bis auf die Elemente selbst, die die Verbindungen zusammensetzen». In der grundlegenden Arbeit *Über die Konstitution und die Metamorphosen der organischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs* vom März 1858[5] sind auch sichere Anzeichen vorhanden, daß sie den Keim zur später postulierten Theorie der Aromaten enthält, was sich in folgender Aussage manifestiert: «Bei einer sehr großen Zahl organischer Verbindungen kann

Abb. 1. AUGUST KEKULÉ in Gent*

eine ‚einfachste' Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome angenommen werden. Andere aber enthalten so viele Kohlenstoffatome im Molekül, daß für sie eine *‚dichtere'* Aneinanderlagerung angenommen werden muß. Das *Benzol* z.B. und alle seine Abkömmlinge zeigen, ebenso wie die ihm homologen Kohlenwasserstoffe, einen solchen hohen Kohlenstoffgehalt.» Wie er sich diese dichtere Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome vorgestellt hat, ist aus der Abhandlung nicht ersichtlich.

* Ich danke Herrn Professor KLAUS HAFNER, Technische Hochschule in Darmstadt, für die Beschaffung des bisher unveröffentlichten Bildes.

[5] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Band CVI, S. 129–159, ausgegeben den 19. 5. 1858.

Es war für eine klar formulierte Bekanntgabe der *Valenztheorie*, d.h. im speziellen der Lehre von der Vierwertigkeit und der Eigenverkettung der Kohlenstoffatome, durch KEKULÉ höchste Zeit gewesen, denn der schottische Chemiker COUPER und der Russe BUTLEROV hatten, unabhängig von KEKULÉ und ungefähr zur selben Zeit, mit ihm die Möglichkeit von Kohlenstoffketten bzw. vierwertigem Kohlenstoff in Betracht gezogen.

Als junger Professor in Gent

Im Herbst 1858 wurde KEKULÉ nach Gent (Belgien) berufen, wo er neun Jahre lang wirkte. Hier verheiratete er sich 1862 mit STEPHANIE DRORY, einer reizenden Tochter, die leider kurz nach der Geburt des Sohnes Stephan überraschend starb. – KEKULÉ arbeitete mit großer Intensität an seinem modern angelegten *Lehrbuch der organischen Chemie*. Das bedeutende Werk übte auf das Denken und die theoretischen Vorstellungen der damaligen Chemiker einen enormen Einfluß aus und verhalf KEKULÉS kühnen Ideen zum Durchbruch. Die schönste und fruchtbarste Arbeit aber, die in Gent abgeschlossen worden ist, ist die Schöpfung der Benzoltheorie, zu deren außergewöhnlichen Entstehungsgeschichte wir weiter unten kritisch Stellung nehmen werden. Eine rege Korrespondenz verband KEKULÉ fast mit allen Ländern Europas, insbesondere auch mit seinem hochverehrten Lehrer LIEBIG und nicht zuletzt auch mit seinem Gegenspieler KOLBE, gegen dessen fulminante Attacken er sich dauernd zu verteidigen hatte. Seine bekanntesten Mitarbeiter in Gent waren BAYER, KÖRNER, DEWAR und LADENBURG.

Der Ruf nach Bonn

1867 erhielt KEKULÉ einen Ruf nach Bonn, wo er ein neues Institut beziehen konnte. Neben ihm wirkte der Zürcher LANDOLT als außerordentlicher Professor, dessen Name von dem viel benutzten Tabellenwerk *Landolt-Börnstein* her bekannt ist. Er las analytische und Elektrochemie. «Moderne chemische Theorien» und «Anorganische Experimentalchemie» waren die Gebiete von KEKULÉ. Von seinen Mitarbeitern seien folgende genannt: ANSCHÜTZ, CLAISEN, VAN'T HOFF und WALLACH. – 1875 lehnte KEKULÉ eine Berufung als Nachfolger LIEBIGS nach München ab. – 1876 verheiratete er sich zum zweitenmal. Die Wahl der sechzehn Jahre jüngeren LOUISE HÖGEL war nicht eben glücklich. – Am 13. Juli 1896 starb KEKULÉ nach kurzer Krankheit, von allen betrauert und hochverehrt als Mensch und Wissenschafter.

Die Entdeckung der Benzolformel und ihre psychologische Ausdeutung

In theoretischer Hinsicht war mit der Valenztheorie KEKULÉS ein Stand des Wissens erreicht worden, der genügte, um den Bau der meisten bekannten kettenförmi-

gen Verbindungen der Paraffinreihe zu begreifen. Hingegen gab das Benzol, dessen Formel C_6H_6 zwar auf einen ungesättigten Zustand hinwies, aber nicht die für ungesättigte aliphatische Verbindungen typische Reaktionsfähigkeit zeigte, noch viele Rätsel auf. Ganz ähnlich stand es mit einer Gruppe verwandter Stoffe, die KEKULÉ aufgrund ihres Geruches als «aromatische»[6] bezeichnete. Immerhin hatte er schon 1858, wie oben dargelegt worden ist, die wichtige Annahme einer «dichteren» Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome in den erwähnten Verbindungen angenommen. Die geniale Hypothese einer ausgesprochen *ringförmigen* Anordnung der sechs Kohlenstoffatome im Benzol – eine Idee mit der die Aufklärung chemischer Strukturen sprunghaft vorwärtsschnellte – ist aber KEKULÉ erst einige Jahre später buchstäblich im Traum eingefallen:

«Während meines Aufenthaltes in Gent bewohnte ich elegante Junggesellenzimmer in der Hauptstraße. *(Das muß vor seiner Verheiratung Ende Juni 1862 gewesen sein.)* Mein Arbeitszimmer lag nach einer engen Seitengasse ... Da saß ich und schrieb an meinem Lehrbuch; aber es ging nicht recht; mein Geist war bei andern Dingen. Ich drehte den Stuhl nach dem Kamin und versank in Halbschlaf. Wieder gaukelten die Atome vor meinen Augen. Kleinere Gruppen hielten sich diesmal bescheiden im Hintergrund. Mein geistiges Auge, durch wiederholte Gesichter ähnlicher Art geschärft, unterschied jetzt größere Gebilde von mannigfacher Gestaltung. Lange Reihen vielfach dichter zusammengefügt; alles in Bewegung, schlangenartig sich windend und drehend. Und siehe, was war das? Eine der Schlangen erfaßte den eigenen Schwanz, und höhnisch wirbelte das Gebilde vor meinen Augen. Wie durch einen Blitzstrahl erwachte ich; auch diesmal verbrachte ich den Rest der Nacht, um die Konsequenzen der Hypothese auszuarbeiten.»

Diese eigenartige Traumgeschichte hat KEKULÉ fünfundzwanzig Jahre später anläßlich der Jubiläumsfeier zur Benzoltheorie, die zu seinen Ehren von der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin veranstaltet worden war, mit folgenden einleitenden Sätzen bekanntgegeben: «Vielleicht ist es für Sie von Interesse, wenn ich durch *höchst indiskrete* Mitteilungen aus meinem geistigen Leben darlege, wie ich zu einzelnen meiner Gedanken gekommen bin.»

Die wirklich romantischen Umstände, unter denen KEKULÉ die Aufstellung der Benzolformel gelang – «elegante Junggesellenzimmer – am Kamin sitzend – mein Geist war bei andern Dingen – eine Schlange erfaßte den eigenen Schwanz, und höhnisch wirbelte das Gebilde vor meinen Augen» – sind von den Chemikern immer als sensationell und einmalig empfunden worden. Die an sich berechtigte Frage, wie überhaupt eine neue Theorie zustande kommt, oder wie es zugeht, daß jemandem etwas Neues einfällt, ist eine Frage von allgemeinem Interesse, die aber weit in das vielschichtige Gebiet der Psychologie hineinreicht und kaum eindeutig beantwortet werden kann. Normalerweise wächst eine Theorie langsam aus langen und vielfach verschlungenen Denkbemühungen der Forscher heraus, in einem äußerst verwickelten Vorgang, dessen Einzelheiten meist nicht erkannt werden können. Die reine Zufälligkeit eines genialen Einfalls, wie sie im Falle KEKULÉ vorzuliegen scheint, eine plötzliche Intuition, deren Wurzeln im metaphysischen Bereich liegen, ist für einen rational denkenden Chemiker schwer verständlich, wenn nicht geradezu suspekt. Und doch ist der Prozeß der wissenschaftlichen Hypothesenbildung, sei er nun rational faßbar oder nicht, gerade in der Chemie ein äußerst wichtiger und wirksamer Bestandteil der Forschung. In diesem Zusammenhang mag es von Interesse sein, zu erörtern wie KEKULÉS Traum von zwei verschiedenen Seiten – einmal vom Zürcher Farbenchemiker HANS EDUARD FIERZ und in neuster Zeit vom Heidelberger Psychologen ALEXANDER MITSCHERLICH – interpretiert worden ist.

FIERZ sieht in der Schlange, die sich in den Schwanz beißt, das uralte alchemistische Symbol[7] des Ouroborus, des Schwanzfressers. Es ist das Symbol der Einheit und der Vollendung und deshalb sinngemäß dem Benzol*kreis* wesensverwandt. Die Entdeckung der Benzolringformel und in der Folge der Benzoltheorie setzte gewissermaßen den Schlußstein in das Fundament der Strukturchemie des 19. Jahrhunderts. Die göttlich-dämonische Schlange in KEKULÉS Vision deutet wohl die Vollendung dieser Epoche an. Seltsam erscheint nur der Ausdruck von Hohn in den Zügen des Ouroborus. Dieser Hohn soll aber die weise Mahnung ausdrücken, daß die Vollendung, die greifbar nahe vor dem Träumer stand, nicht von langer Dauer sein kann, weil sie ja nur Menschenwerk ist.

Der Psychologe MITSCHERLICH geht davon aus, daß Träume in erster Linie dem Triebbedürfnis und nicht dem Erkenntnisstreben dienen[8]. Er meint, der dreiunddreißigjährige KEKULÉ habe sich in mancher Hinsicht in einer durch Verzichte gespannten Lage befunden. Seine «eleganten Junggesellenzimmer» waren nur ein schwacher Trost dafür, daß er allein in ihnen lebte und fast jede Nacht hindurch arbeitete. Dieser Zustand führte zu einer latenten Spannung zwischen intellektueller und animalischer Persönlichkeit. «Als sein Geist bei andern Dingen war» – er sagt nicht bei welchen, erscheint das Traumbild. Warum soll man nun nicht als stärkste Motivation die Liebesentbehrung eines Mannes in den besten Jahren als Reiz für das «höhnisch» sich darbietende Schlangenbild in Rechnung setzen? Die Schlange in KEKULÉS Traum wäre demnach keine Vertreterin einer intellektuellen Abstraktion (der Benzolformel), sondern das halluzinierte Erlebnis einer entbehrten erotischen Befriedigung. Daß das Bild der Schlange, die den eigenen Schwanz erfaßt, auch noch als Benzolring gelesen werden kann, sei ein reiner Zufall. –

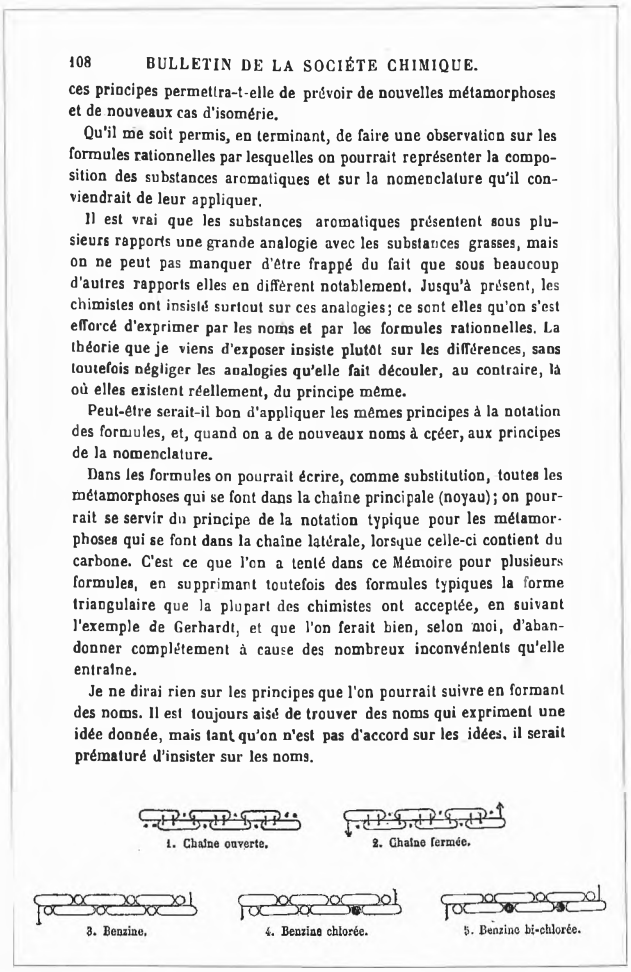
[6] Vgl. A. COURTIN und H. SIGEL, Zur Wandlung des Begriffs der Aromatizität, *Chimia 19* (1965) S. 407.

[7] H. E. FIERZ-DAVID, *Die Entwicklungsgeschichte der Chemie*, Verlag Birkhäuser, Basel 1945.

[8] *Zeit 38* (1965) S. 19.

KEKULÉS Benzoltheorie

Auf alle Fälle steht mit Sicherheit fest, ob man nun der einen oder der anderen Traumdeutung den Vorzug gibt, daß diese Vision wesentlich dazu beigetragen hat, die theoretischen Grundlagen zu KEKULÉS Lehrbuch für das Kapitel «Aromatische Substanzen» solid ausreifen zu lassen. Er veröffentlichte sie am *27. Januar 1865* im *Bulletin de la Société Chimique de Paris*[9]. Damit war KEKULÉS geniale Benzoltheorie, d.h. die Theorie der



108 BULLETIN DE LA SOCIÉTE CHIMIQUE.

ces principes permettra-t-elle de prévoir de nouvelles métamorphoses et de nouveaux cas d'isomérie.

Qu'il me soit permis, en terminant, de faire une observation sur les formules rationnelles par lesquelles on pourrait représenter la composition des substances aromatiques et sur la nomenclature qu'il conviendrait de leur appliquer.

Il est vrai que les substances aromatiques présentent sous plusieurs rapports une grande analogie avec les substances grasses, mais on ne peut pas manquer d'être frappé du fait que sous beaucoup d'autres rapports elles en diffèrent notablement. Jusqu'à présent, les chimistes ont insisté surtout sur ces analogies; ce sont elles qu'on s'est efforcé d'exprimer par les noms et par les formules rationnelles. La théorie que je viens d'exposer insiste plutôt sur les différences, sans toutefois négliger les analogies qu'elle fait découler, au contraire, là où elles existent réellement, du principe même.

Peut-être serait-il bon d'appliquer les mêmes principes à la notation des formules, et, quand on a de nouveaux noms à créer, aux principes de la nomenclature.

Dans les formules on pourrait écrire, comme substitution, toutes les métamorphoses qui se font dans la chaîne principale (noyau); on pourrait se servir du principe de la notation typique pour les métamorphoses qui se font dans la chaîne latérale, lorsque celle-ci contient du carbone. C'est ce que l'on a tenté dans ce Mémoire pour plusieurs formules, en supprimant toutefois des formules typiques la forme triangulaire que la plupart des chimistes ont acceptée, en suivant l'exemple de Gerhardt, et que l'on ferait bien, selon moi, d'abandonner complétement à cause des nombreux inconvénients qu'elle entraîne.

Je ne dirai rien sur les principes que l'on pourrait suivre en formant des noms. Il est toujours aisé de trouver des noms qui expriment une idée donnée, mais tant qu'on n'est pas d'accord sur les idées, il serait prématuré d'insister sur les noms.

1. Chaîne ouverte. 2. Chaîne fermée.

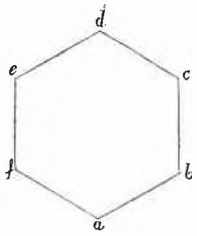
3. Benzine. 4. Benzine chlorée. 5. Benzine bi-chlorée.

Abb. 2. Erste Benzolformel 1865 (Figur links unten mit der Bezeichnung 3. Benzine) aus dem *Bulletin de la Société Chimique de Paris*

aromatischen Verbindungen, geboren. Sein Schüler und Biograph[10] RICHARD ANSCHÜTZ meint dazu ohne Übertreibung: «Keine andere Abhandlung hat so großes Aufsehen bei seinen Fachgenossen erregt, keine hat so unmittelbar die Entwicklung der organischen Chemie wissenschaftlich und technisch gefördert.»

[9] M. AUGUST KEKULÉ, Sur la constitution des substances aromatiques, *Bulletin mensuel de la Société Chimique de Paris*, Séance du 27 Janvier 1865, p. 98–110.

[10] RICHARD ANSCHÜTZ, *August Kekulé*, Bände 1 und 2, Verlag Chemie, Berlin 1929.



(553)

Pour les produits de substitution bromés, par exemple, on concevrait alors les modifications isomériques suivantes :

1° Benzine monobromée. Une seule modification ;

2° Benzine bibromée. Trois modifications : *ab*, *ac*, *ad*;

3° Benzine tribromée. Trois modifications : *abc*, *abd*, *ace*;

4° Benzine tétrabromée (comme pour le n° 2);

5° — pentabromée. Une seule modification;

6° — hexabromée —

Pour les produits de substitution contenant deux éléments ou deux radicaux différents, le nombre des modifications sera le même tant qu'il n'y aura qu'un ou deux atomes d'hydrogène de remplacés; il deviendra plus considérable pour les produits d'une substitution plus avancée. Si l'on prend la benzine bibromonitrée pour exemple, c'est-à-dire la substance de la formule empirique : $\overline{C}_6\,H_3\,Br_2\,(N\overline{O}_2)$, on aura pour chacun des trois cas indiqués plus haut deux modifications différentes, l'une contenant les trois radicaux dans l'ordre : Br, Br, $N\overline{O}_2$, l'autre les renfermant dans l'ordre : Br, $N\overline{O}_2$, Br.

Seconde hypothèse. — Les six atomes de carbone qui constituent la benzine peuvent être regardés comme trois groupes, formés chacun de deux atomes, combinés entre eux par deux unités d'attraction, les trois groupes se trouvant réunis par une affinité seulement. Dans ce cas la benzine serait plutôt un triangle qu'un hexagone, et les six atomes d'hydrogène seraient de deux natures. Trois se trouveraient à l'extérieur, trois autres à l'intérieur; ou

2me SÉRIE, TOME XIX. 37

Abb. 3. Erste Sechseck-Benzolkern-Formel 1865 aus den *Bulletins de l'Academie Royale de Belgique*

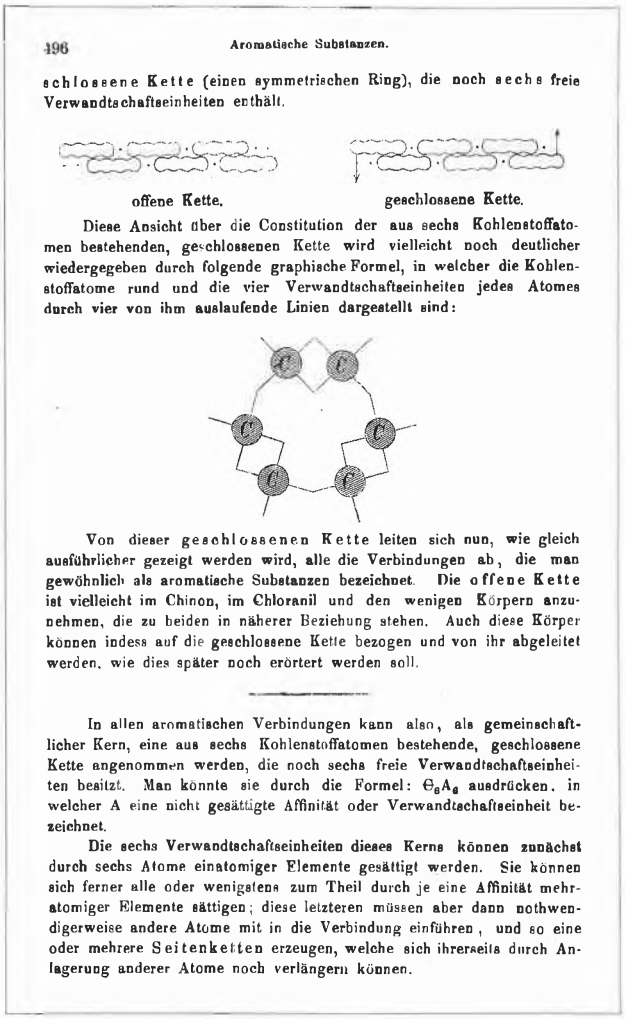
Wir wollen kurz die grundlegenden Folgerungen der Arbeit tabellieren:

1. Alle aromatischen Substanzen enthalten den Benzolring, der von ringförmig angeordneten unter sich vollkommen gleichwertigen Kohlenstoffatomen gebildet wird.
2. Der Kern hat noch sechs freie Valenzen.
3. Die aromatischen Substanzen entstehen durch Bindung von Atomen an den Benzolkern.
4. Die Isomerie zahlreicher Benzolderivate beruht auf der relativ verschiedenen Stellung am Benzolkern.
5. Die Struktur des Benzolkerns ist derartig, daß die sechs Kohlenstoffatome abwechselnd doppelt oder einfach gebunden eine geschlossene ringförmige Kette bilden.

Dazu warf er die umwälzend wirkende Frage auf: Sind die sechs Wasserstoffatome des Benzols gleichwertig, oder spielen sie vielleicht, veranlaßt durch ihre Stellung, ungleiche Rollen? Die Gleichwertigkeit wurde später von seinen Schülern KÖRNER und LADENBURG bewiesen.

Eine eingehende Betrachtung widmete KEKULÉ auch den Substitutionsprodukten und brauchte zum erstenmal

den Begriff «Seitenkette». In einer ergänzenden Mitteilung vom 11. Mai 1865[11] brachte er dann die klassische *Sechseckformel* für den Benzolkern und diskutierte daran erfolgreich das Problem der Anzahl Stellungsisomerer.



196 Aromatische Substanzen.

schlossene Kette (einen symmetrischen Ring), die noch sechs freie Verwandtschaftseinheiten enthält.

offene Kette. geschlossene Kette.

Diese Ansicht über die Constitution der aus sechs Kohlenstoffatomen bestehenden, geschlossenen Kette wird vielleicht noch deutlicher wiedergegeben durch folgende graphische Formel, in welcher die Kohlenstoffatome rund und die vier Verwandtschaftseinheiten jedes Atomes durch vier von ihm auslaufende Linien dargestellt sind:

Von dieser geschlossenen Kette leiten sich nun, wie gleich ausführlicher gezeigt werden wird, alle die Verbindungen ab, die man gewöhnlich als aromatische Substanzen bezeichnet. Die offene Kette ist vielleicht im Chinon, im Chloranil und den wenigen Körpern anzunehmen, die zu beiden in näherer Beziehung stehen. Auch diese Körper können indess auf die geschlossene Kette bezogen und von ihr abgeleitet werden, wie dies später noch erörtert werden soll.

In allen aromatischen Verbindungen kann also, als gemeinschaftlicher Kern, eine aus sechs Kohlenstoffatomen bestehende, geschlossene Kette angenommen werden, die noch sechs freie Verwandtschaftseinheiten besitzt. Man könnte sie durch die Formel: C_6A_6 ausdrücken, in welcher A eine nicht gesättigte Affinität oder Verwandtschaftseinheit bezeichnet.

Die sechs Verwandtschaftseinheiten dieses Kerns können zunächst durch sechs Atome einatomiger Elemente gesättigt werden. Sie können sich ferner alle oder wenigstens zum Theil durch je eine Affinität mehratomiger Elemente sättigen; diese letzteren müssen aber dann nothwendigerweise andere Atome mit in die Verbindung einführen, und so eine oder mehrere Seitenketten erzeugen, welche sich ihrerseits durch Anlagerung anderer Atome noch verlängern können.

Abb. 4. Erste «Strukturformel» des Benzolkerns aus KEKULÉS *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Band 2, 1866

Selten haben theoretische Überlegungen einen so stark befruchtenden Einfluß auf die Symbiose von Forschung und Industrie ausgeübt, wie die Benzoltheorie. Mit diesem Denkschema konnten nicht nur die Eigenschaften des Benzols, dem «subtilen und lieblichen Oleum», wie es schon JOHANN RUDOLF GLAUBER genannt hat, erfaßt werden, sondern ungezählte Derivate kamen noch dazu. Auch neue Ringsysteme wurden auf einmal erschlossen. KEKULÉS Theorie beherrschte für Jahrzehnte die organische Chemie. Die wissenschaftliche Durchforschung des Steinkohlenteers war eine weitere Folge, die in der Darstellung von Tausenden neuen Verbindungen gipfelte und damit die gewaltige Entwicklung der bedeutenden Industrie der Teerfarben und zahlreicher weiterer Präparate ermöglichte und vorantrieb.

Alternativen zur klassischen KEKULÉ-Formel

Der Gedanke, daß bei Annahme von fixierten Doppelbindungen im Benzolring auch die erwarteten Isomeren aufgefunden werden müßten, ist bald nach Bekanntgabe der KEKULÉschen Formulierung wiederholt ausgesprochen worden. Bei der Behandlung dieser für die Benzoltheorie kritischen, wenn nicht geradezu lebenswichtigen Frage zeigte sich KEKULÉ wieder als Meister und echter Theoretiker, indem er diese wohlgezielten Einwände 1872 mit Hilfe der «*Oszillationshypothese*» elegant parierte. Trotzdem sind mehrere Modifikationen zur klassischen KEKULÉ-Formel vorgeschlagen worden, von denen aber die meisten in der modernen Theorie der aromatischen Verbindungen keine Bedeutung erlangt haben, mit Ausnahme der DEWAR-Formel. Aufgrund theoretischer Überlegungen wissen wir, daß die DEWAR-Formel in ihrer nicht planaren Form als valenzisomere Verbindung zum Benzol eine gewisse Stabilität aufweisen könnte. Diese Theorie ist im Jahre 1963 durch die übersichtliche Synthese des DEWAR-Benzols von VAN TAMELEN aufs schönste bestätigt worden[12].

Schlußbemerkung

Ordnung ermöglicht geistige Herrschaft über die Natur. Das ist das Geheimnis und die große Wirkung, die in der KEKULÉschen Struktur- und Benzoltheorie liegen. Diese Denkmodelle ermöglichten den Chemikern während nahezu eines Jahrhunderts von einem erhöhten Standort aus, mit Feldstecher und einer guten topographischen Karte ausgerüstet, die Landschaft zu betrachten und die Fülle der Erscheinungen klar auseinanderzuhalten, Ortsbestimmungen vorzunehmen und Unbekanntes zu lokalisieren oder vorauszusehen. Auf diesen Aussichtspunkten, die nur mühselig zu erreichen sind, haben auch einige unserer Zeitgenossen, u.a. die Schweizer Nobelpreisträger PAUL KARRER, PAUL MÜLLER, TADEUS REICHSTEIN und LEOPOLD RUZICKA, lange und erfolgreich verweilt. – Daß Feldstecher und Landkarte nicht bis zu den weitesten Horizonten reichen und das heute so stark veränderte Landschaftsbild nicht mehr ganz zu deuten vermögen, das wollen wir unserem Altmeister der organischen Chemie, AUGUST KEKULÉ, gerne verzeihen.

[11] M. AUGUST KEKULÉ, associé de l'Academie, Note sur quelques produits de substitution de la Benzine, *Bulletins de l'Academie Royale de Belgique 34*, p. 551–563.

[12] E.E. VAN TAMELAN und S.P. PAPPAS, *J. Amer. Chem. Soc. 85* (1963) 3297.

Kriterien zur Beurteilung von Waagen

Von L. Bétry

Mettler Analysen- und Präzisionswaagen, Zürich (Schweiz)

Summary

Criteria for the Evaluation of Balances

The present article discusses characteristic magnitudes that are of importance when the quality of a balance is being evaluated. Sometimes even well-versed specialists wrongly assess their value.

By way of example, a critical study reveals that readability and sensitivity are two magnitudes that are in no way connected with the accuracy of a balance.

The author arrives at the conclusion that only the accuracy of the calibrated set of weights and the precision of the optical scale range (measured by the standard deviation) are significant and should be utilized for evaluating a balance.

Both these values directly determine the true weight. They are the only values that can be objectively checked at any time and thus enable comparisons to be made between the various balances and makes.

Wie bei allen Instrumenten, die der exakten Bestimmung einer Größe dienen, haben sich im Laufe der Zeit Merkmale herausgebildet, die bei der Auswahl oder Beurteilung einer Waage von entscheidender Bedeutung sind. Nicht immer besteht völlige Klarheit über die Bedeutung der einzelnen Kenngrößen, so daß gelegentlich sogar versierte Fachleute den Wert solcher Merkmale falsch einschätzen oder sogar unrichtig interpretieren.

Aus diesem Grunde lohnt es sich, einmal kurz zu überlegen, was die genannten Begriffe eigentlich bedeuten und wie weit sie für die Beurteilung einer Waage von Wert sind.

Alphabetisch geordnet handelt es sich um folgende Merkmale:

Ablesbarkeit
Empfindlichkeit
Genauigkeit
Reproduzierbarkeit

Alle diese Kenngrößen werden meistens in den Prospekten als Zifferwerte angegeben und sollen dazu dienen, Vergleiche zwischen den einzelnen Waagen oder Fabrikaten zu ermöglichen.

1. Die Ablesbarkeit

Für diesen Begriff schlägt ein amerikanischer Normierungsvorschlag folgende Definition vor: Unter Ablesbarkeit einer Waage versteht man den kleinsten Bruchteil eines Skalenteils, der noch mit Leichtigkeit geschätzt oder mit Hilfe eines Nonius abgelesen werden kann.

Auf den ersten Blick möchte es scheinen, daß laut Definition die Ablesbarkeit tatsächlich ein Qualitätsmerkmal darstelle. Bei kritischer Betrachtung erkennt man jedoch, daß dies nicht der Fall ist. Die Ablesbarkeit ist in Wirklichkeit nur eine Sache der Vergrößerung und hat so mit der Genauigkeit einer Waage oder irgendeines Meßinstrumentes nichts zu tun.

Zwei Beispiele mögen diese Feststellung beweisen. So wäre es z. B. sinnlos, wenn man die Ablesung eines Dosenbarometers über eine Lupe vornähme. Dosenbarometer sind bekanntlich Instrumente, die sehr schlecht reproduzieren. Infolge der Lagerreibung folgt der Zeiger ganz geringen Druckschwankungen nicht oder nur unvollkommen. Es fällt daher keinem Menschen ein, die schlecht reproduzierte Anzeige solcher Barometer mit der Lupe abzulesen. Will man eine exaktere Anzeige, so klopft man leicht auf das Instrument. Durch das Klopfen verringert man kurzfristig die Lagerreibung, und der Zeiger macht dann den kleinen Ruck z. B. nach «schön» oder «schlecht», die Anzeige wird genauer. Erst jetzt wäre eine Lupenablesung diskutabel. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Waagen. Trotzdem hier die Reibung viel kleiner ist als bei einem Dosenbarometer, so ist sie doch nie ganz null. Die Anzeigen einer Waage streuen daher, wenn auch nur in geringem Maße.

Die Streuung der Anzeigen, also der Wert, der durch die Standard-Abweichung experimentell geprüft und angegeben werden kann, ist für die Genauigkeit eines Instrumentes sehr maßgebend. Es ist daher sinnlos und irreführend, die Ablesbarkeit einer Waage ohne Rücksicht auf die gegebene Streuung zu steigern. Wenn man dies tut, so begeht man den gleichen Fehler, wie wenn man ein gerastertes Bild z. B. aus einer Zeitung durch eine Lupe betrachtet und glaubt, zusätzliche Bildinformationen zu erhalten. Mit der Bildvergrößerung wird lediglich der Raster vergrößert. Man kann den Raster mit der gegebenen Streuung einer Waage vergleichen. Im übertragenen Sinne entspricht die Vergrößerung des Rasters beim Bild einer Vergrößerung der Streuung bei der Waage. Durch eine Vergrößerung wird aber die Genauigkeit des Wägeergebnisses nicht gesteigert.

Will man die Bildinformation steigern, so muß man den Raster verfeinern. Auf die Waage übertragen: Will man die Genauigkeit der Waage steigern, so muß man die Streuung verkleinern. Aus dieser Überlegung geht die wichtige Feststellung hervor: Angaben über die Ablesbarkeit sind irreführend, wenn nicht gleichzeitig betragsmäßig der Wert für die Streuung, also die Standardabweichung, angegeben wird.

2. Die Empfindlichkeit

Mehr noch als der Ablesbarkeit wird dem Begriff der Empfindlichkeit die Bedeutung als Qualitätsbegriff zugeschrieben, und die Frage nach der Empfindlichkeit einer Waage wird selbst von versierten Analytikern immer als erste gestellt.

Die Definition für den Begriff Empfindlichkeit lautet: Bei Waagen mit einer Einspiellage und bei selbstanzeigenden Waagen mit Skala ist die Empfindlichkeit *(E)* das Verhältnis der Verschiebung *(L)* des Einspielanzeigers zu der sie verursachenden Belastungsänderung *(M)*.

$$E = \frac{L}{M} \text{ gemessen in } \frac{\textit{Längeneinheiten}}{\textit{Masse - Einheiten}}$$

Der Zeiger (a) der Waage in Abb. 1 zeigt eine Verschiebung ($L_1 = 10$ mm), die durch die Masse ($M = 1$ g) hervorgerufen wird. Die Empfindlichkeit dieser Waage beträgt somit:

$$E = \frac{10 \text{ mm}}{1 \text{ g}} = 10 \text{ mm/g}.$$

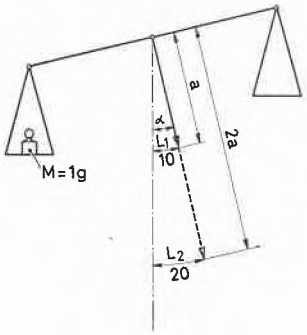


Abb. 1

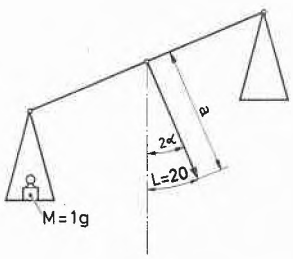


Abb. 2

Verlängert man den Zeiger auf den doppelten Wert ($2a$), gemäß den gestrichelten Linien, so verdoppelt sich auch die Verschiebung ($L_2 = 2L_1$) und damit auch die Empfindlichkeit.

$$E = \frac{20 \text{ mm}}{1 \text{ g}} = 20 \text{ mm/g}.$$

Es leuchtet somit ein, daß durch Verlängerung des Zeigers oder durch optische Vergrößerung jede beliebige Empfindlichkeit erreicht werden kann, ohne daß eine mechanische Verfeinerung der Waage notwendig wäre. Auch hier werden wie bei der Ablesbarkeit einfach die unvermeidlichen Streufehler mitvergrößert, so daß auf diesem Wege keine echte Verbesserung des Wägeresultates erzielt werden kann.

Eine weitere Verbesserung der Empfindlichkeit sowie der Ablesbarkeit ergäbe sich, wenn man eine Vergrößerung des Ausschlagwinkels anstreben würde, entsprechend der Abb. 2. Man könnte eine solche Winkelvergrößerung durch Höherlegen des Systemschwerpunktes erreichen. Durch die gegebene und unvermeidliche Systemreibung werden aber auch hier nur die Streufehler mitvergrößert, wie folgende Überlegung zeigt: Jede Balkenwaage ist im Prinzip ein Pendel (Abb. 3 und 4).

Bringt man eine Waage aus dem Gleichgewicht, so pendelt der Schwerpunkt S so lange, bis er zufolge der Reibung senkrecht unter dem Mittellager (W) zur Ruhe kommt.

Zwischen der Reproduzierbarkeit und der Empfindlichkeit besteht ein Zusammenhang: In Abb. 5 ist der Verlauf des stabilisierenden Drehmomentes (Md) dargestellt, wie es sich beim Einschwingen eines Pendels (Abb. 6) ergibt. Das Drehmoment (Md) der Pendelwaage verläuft entsprechend einer Sinusschwingung (Kurve I) und wird in dem Augenblick Null, da der Systemschwerpunkt sich unter dem Drehpunkt (W) befindet, wenn also der Ausschlagwinkel $\alpha = 0$ ist. Die Pendelmasse (M) in Abb. 6 sowie ihr Abstand (r) vom Drehpunkt (W) entsprechen bei einer bestimmten Zeigerlänge bzw. Vergrößerung einer bestimmten Empfindlichkeit (E) der Waage.

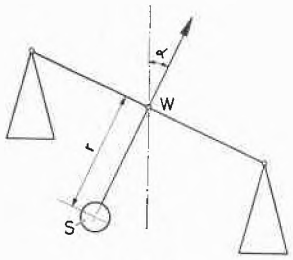


Abb. 3

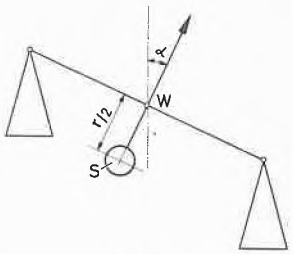


Abb. 4

Eine Waage mit doppelter Empfindlichkeit würde durch ein Pendel dargestellt, dessen Masse (M) sich um die Hälfte näher am Drehpunkt (W) befände. Im Kurvenzug nach Abb. 5 ergibt sich dann ebenfalls ein sinus-

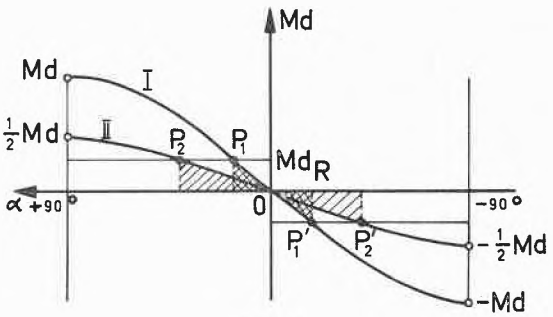


Abb. 5

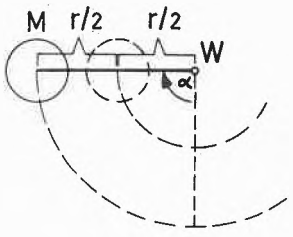


Abb. 6

förmiger Drehmomentverlauf, nur verläuft die Kurve flacher (Kurve II).

Die Reibung kann nun aber auch als Drehmoment dargestellt werden. Diese Darstellung ist zulässig, indem man ja auch ein äquivalentes Drehmoment aufbringen muß, um sie zu überwinden. Der Einfachheit halber sei sie über den ganzen Bewegungsbereich als konstant angenommen. Sie erscheint daher in Abb. 5 als horizontale Gerade mit der Ordinate Md_R. Die beiden Drehmomentkurven I und II schneiden die Reibungsgerade in den Punkten P_1 und P_2 bzw. P_1' und P_2'. Dies besagt, daß um den Ruhepunkt beim Ausschlagwinkel $\alpha = 0$, eine Winkelzone besteht, in welcher das stabilisierende Drehmoment kleiner wird als das Reibungsmoment. Innerhalb dieser Zone, der Streuzone, hängt es vom Zufall ab, wo der Balken zur Ruhe kommt. Das Bemerkenswerte dabei ist, daß bei der empfindlicher eingestellten Waage, also der Waage mit dem stabilisierenden Drehmoment ½ *Md*, die Streuzone breiter ist, als bei der unempfindlicher eingestellten Waage; die Punkte P_2 und P_2' liegen weiter auseinander als die Punkte P_1 und P_1'. Diese Feststellung führt zum Schluß, daß bei gegebener Reibung und bei kleinen Ausschlagwinkeln die Reproduzierbarkeit unabhängig von der Empfindlichkeit ist.

Eine gesteigerte Empfindlichkeit bringt somit keine Verbesserung der Reproduzierbarkeit und damit auch keine Verbesserung der Qualität einer Waage.

3. Die Genauigkeit

Der Begriff Genauigkeit einer Waage sagt aus, wie weit die Gewichtsanzeige mit dem wahren Gewicht übereinstimmt. Der Wert der Genauigkeit erfaßt daher das Wesentliche, auf das es bei der Wägung ankommt.

Ziel und Zweck jeder Wägung ist es, die Masse eines Objektes mit der Masse des Urkilogramms in Sèvres auf dem Umweg über das Gewicht zu vergleichen.

Je näher die Übereinstimmung der Anzeigen ist, um so genauer ist eine Waage. Die Genauigkeit einer Waage hängt im wesentlichen von drei kontrollierbaren Werten ab:

a) der Genauigkeit der Gewichte (Eichfehler),
b) der Genauigkeit des optischen Anzeigebereiches und
c) der Streuung.

a) Die Genauigkeit der Gewichte (Eichfehler)

Als Bezugsnorm für die Masse gilt die Urmasse (Urkilogramm) in Sèvres. Dieses aus Platin Iridium bestehende Urkilogramm dient als Ausgangspunkt für jede Gewichtssatzeichung.

Die Eichung eines Gebrauchsgewichtes geht nun so vor sich, daß von der Sèvres-Norm Tochtergewichte hergestellt werden, die in ihrer Masse möglichst genau mit der Norm übereinstimmen. In jedem Falle werden die unvermeidlichen, geringfügigen Abweichungen vom Sollwert jedem Tochtergewicht in einem Attest beigegeben, so daß eine allfällige Korrektur jederzeit möglich ist.

Die Tochtergewichte dienen nun in den Eichämtern als Vergleichsnorm, in den Waagenfabriken die davon abgeleiteten Gewichtsnormale. Die in den Waagen eingebauten Gewichtssätze sind von diesen Normgewichten, die periodisch geprüft werden, abgeleitet.

Der Angleich der Gewichtssätze an das Normgewicht kann im Prinzip mit jeder gewünschten Genauigkeit erfolgen. Es ist dies lediglich eine Sache des Arbeitsaufwandes.

Um die Genauigkeit des abgeleiteten Gewichtes zu definieren, wurden Toleranzvorschriften aufgestellt. Die deutschen Industrienormen DIN legten zu diesem Zweck zwei Klassen für Feingewichte fest, während die amerikanischen Normen drei Klassen aufweisen.

Untenstehende Tabelle gibt einen Überblick über die Zifferwerte der zulässigen Abweichungen.

Eichfehlergrenzen (in $\pm \mu g$) einiger Feingewichte

	Deutschland (nach DIN 1924) Güteklasse		USA Klasse				Deutschland (nach DIN 1924) Güteklasse		USA Klasse		
	H	*F*	*M*	*S*	*S*-1		*H*	*F*	*M*	*S*	*S*-1
50 g	150	300	250	120	600	50 mg	15	30	5,4	14	42
30 g	150	300	150	74	450	30 mg	15	30	5,4	14	38
20 g	100	200	100	74	350	20 mg	15	30	5,4	14	35
10 g	80	150	50	74	250	10 mg	10	20	5,4	14	30
Gruppe*			154			Gruppe*			10,5	34	
5 g	80	150	34	54	180	5 mg	10	20	5,4	14	28
3 g	50	100	34	54	150	3 mg	10	20	5,4	14	26
2 g	50	100	34	54	130	2 mg	10	20	5,4	14	25
1 g	50	100	34	54	100	1 mg	10	20	5,4	14	25
Gruppe*			65	105		Gruppe*			10,5	34	
500 mg	25	50	5,4	25	80	0,5 mg	10	20	5,4	14	
300 mg	25	50	5,4	25	70	0,3 mg			5,4	14	
200 mg	25	50	5,4	25	60	0,2 mg			5,4	14	
100 mg	25	50	5,4	25	50	0,1 mg			5,4	14	
Gruppe*			10,5	55		Gruppe*			10,5	34	

* Fehler einer Dezimalgewichtsgruppe

Die Zugehörigkeit eines Gewichtssatzes zur US-Klasse S bedeutet z. B., daß die Abweichungen eines Gewichtsstückes von 1 g vom Sollwert nicht größer ist als $\pm 54\,\mu g$ und daß die Abweichung einer Gruppe von Gewichten von 9 g nicht mehr als $\pm 105\,\mu g$ beträgt.

Eine kleine Komplikation ergibt sich bei der Wahl des Materials für die Gewichtssätze.

Abgleich der Gewichte auf Dichte 8,4 g/cm³

Bis ins Jahr 1945 wurde als Standardmaterial für Gewichtssätze im Feinwaagenbau praktisch ausschließlich Messing verwendet. Messing besitzt eine Dichte von 8,4 g/cm³. Die Luftauftriebskorrekturen basieren daher alle auf dieser Dichte.

Gewichtssätze aus nichtrostendem Stahl sind korrosionsfester und verändern sich weniger durch Abrieb. Seit der Einführung dieses Materials durch Mettler werden heute praktisch alle Feinwaagen mit solchen Gewichtssätzen ausgerüstet.

Nichtrostender, antimagnetischer Stahl hat aber eine Dichte von 7,8 g/cm³. Würde man die Gewichtsanzeige einer Waage mit Messinggewichten mit der einer modernen Waage vergleichen, so würden sich bei Wägungen im Vakuum geringfügige Differenzen ergeben, da der Luftauftrieb für beide Materialien verschieden ist.

Aus diesem Grunde gleicht man Stahlgewichte auf Messing ab, indem man sie bei einer Normalluftdichte von 1,2 mg/cm³ mit Messinggewichten eicht. Für diese Luftdichte müssen daher die Gewichtsanzeigen von Waagen mit Messing bzw. Stahlgewichten übereinstimmen.

Für Luftdichten, die von dem genannten Standardwert abweichen, müssen die Anzeigen rechnerisch oder graphisch korrigiert werden (siehe auch «Auftriebfehler»).

Es sind heute Bemühungen im Gange, die Dichte der Gewichtssätze international zu standardisieren.

b) Die Genauigkeit des optischen Anzeigebereiches

Im allgemeinen Fall setzt sich ein Wägeergebnis aus dem substituierten Gewichtswert und einem Gewichtsanteil im Neigungsbereich (optischer Anzeigebereich) zusammen. Die Genauigkeit solcher Wägeergebnisse wird daher nicht nur von der Genauigkeit der Gewichte sondern auch von der Genauigkeit des Neigungsbereiches abhängig. Bestimmend für die Genauigkeit im Neigungsbereich sind im wesentlichen Fehler der Skalenteilung und der Ablesehilfen, wie z. B. Nonius oder Mikrometer. Da für einen großen Teil aller Wägungen ausschließlich der Neigungsbereich maßgebend ist, ist dessen Genauigkeit von besonderer Bedeutung. Sie wird aus diesem Grunde in den technischen Daten als «Genauigkeit im optischen Anzeigebereich» gesondert aufgeführt.

c) Die Streuung

Schon bei der Behandlung des Begriffes Ablesbarkeit wurde darauf hingewiesen, daß jede Waage in ihrer Anzeige gewisse geringfügige Abweichungen vom Sollwert zeigt.

Legt man z. B. ein und dasselbe Gewicht mehrmals auf die Schale, so kann man feststellen, daß das Anzeigeorgan nicht jedesmal absolut exakt an der gleichen Stelle zur Ruhe kommt. Die Stelle, wo in den einzelnen Fällen der Zeiger einspielt, hängt von der Lagerreibung der beweglichen Teile ab. Bei großer Reibung sind demnach die Abweichungen größer als bei geringer Reibung. Der Qualitätsbegriff, der diese Streuungen umschreibt, heißt Reproduzierbarkeit.

Sie ist wie folgt definiert: Unter Reproduzierbarkeit versteht man die Übereinstimmung der Gewichtsanzeige bei beliebig vielen Wägungen des gleichen Körpers auf der gleichen Waage, unter gleichen Meßbedingungen. Als Maß für die Reproduzierbarkeit dient die Standardabweichung. Deren Berechnung erfolgt nach untenstehender Formel, wobei s die Standardabweichung x_i die Einzelablesungen $(x_1 \ldots x_i \ldots x_n)$, $\bar{x}$ deren Mittelwert und n die Zahl der vorgenommenen Ablesungen ist.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Die experimentelle Bestimmung der Standardabweichung gestattet den objektiven Vergleich der Güte des Wägemechanismus von Waagen verschiedener Bauart und Herkunft.

Zusammenfassung

Die vorangegangenen Überlegungen lassen folgende Schlußfolgerungen zu: Von den vier Kenngrößen Ablesbarkeit, Empfindlichkeit, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit erweisen sich die beiden ersten Begriffe als unwesentlich für die Qualifizierung einer Waage. Entscheidend für die Beurteilung einer Waage dagegen sind die Angaben über die Genauigkeit und die damit zusammenhängende Reproduzierbarkeit. Nur aus den betragsmäßigen Werten der Genauigkeit bzw. Reproduzierbarkeit läßt sich die Übereinstimmung der Gewichtsanzeige einer Waage mit dem wahren Gewicht verbindlich angeben.

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

Azapolymethinfarbstoffe durch nucleophile Substitution am Stickstoff*

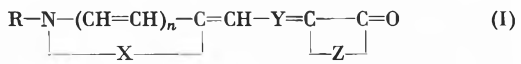
Summary

Various esters and ethers of oximino derivatives of non-ionic active methylene compounds condense readily with cycloimmonium quaternary salts in presence of a base to give azamerocarbocyanine dyes containing the group =CH—N=, with the nitrogen atom attached to the active methylene component.

The dyes prepared are deeper in colour compared to the corresponding dimethinmerocyanines but do not show the expected bathochromic shift of 100 nm.

Efforts to condense the oximes themselves have shown that the oximes often fail to react. An explanation for this behaviour is offered.

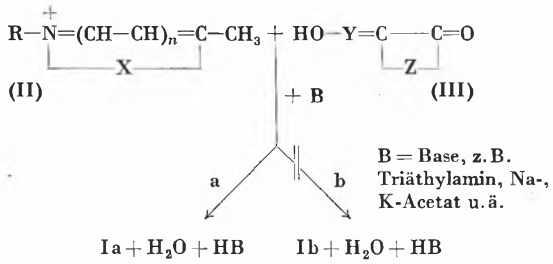
I. Monoazadimethinmerocyanine. Im Vergleich zu den Dimethinmerocyaninen der Formel Ia wurden entsprechende Azaverbindungen der Formel Ib bisher nur



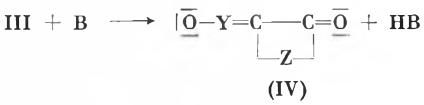
(I)

[Ia: R = Alkyl; n = Null oder 1; Y = CH; X, Z = Zur Komplettierung eines 5 oder 6gliedrigen Ringsystems nötige Atome. Ib: R, n, X, Z = wie in Ia, Y = N]

wenig untersucht[1]. Ein Grund für die mangelhafte Kenntnis solcher Farbstoffe ist zweifellos in der Tatsache zu erblicken, daß die basenkatalysierte Reaktion zwischen einem Quartärsalz vom Typ II und einer Verbindung der Formel III im allgemeinen nur dann möglich ist, wenn in III Y = CH ist und im Falle von Y = N versagt.

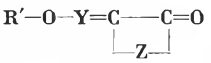


Um eine Möglichkeit zur Synthese der Farbstoffe Ib zu finden, wird die Farbstoffbildung nach dem voranstehenden Schema als Acylierung eines Enamins (aus II und B) durch die vinyloge Säure III aufgefaßt. Unter den üblichen Reaktionsbedingungen (Äthanol, Base, Siedetemperatur) bildet sich aber aus der vinylogen Säure III durch Ablösung eines H-Atoms als Proton das Anion IV:



(IV)

Das Anion ist aber von allen Derivaten einer Säure gerade dasjenige, welches das geringste Acylierungspotential aufweist. Aus diesem Grunde sollten sich zur Darstellung der Farbstoffe Ib (und auch Ia) solche Derivate (V) von III besonders eignen, bei denen die Ausbildung des Anions IV unter den Bedingungen der Farbstoffsynthese nicht erfolgen kann.



(V)

V: Z = wie in I; R′ = Alkyl, Aryl, aliphatisches Acyl, aromatisches Acyl, substituiertes Sulfonyl.

Die angegebene Reihenfolge der Substituenten R′ in Formel V entspricht einer steigenden Reaktivität der O—Y-Bindung. Damit ist aber nicht gesagt, daß z.B. ein hochreaktionsfähiges Benzolsulfonylderivat (V; R′ = SO_2—C_6H_5) in allen Fällen die besten Farbstoffausbeuten ergeben wird, da hier leicht andere Komplikationen (z.B. Beckmannsche Umlagerung) eintreten können.

Erste Versuche ergaben nun eine vorläufige Bestätigung der eingangs aufgeführten Überlegungen: 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolin-4,5-dion-oxim-(4) (VI) ließ sich mit Acetanhydrid, Benzoylchlorid und Benzolsulfonylchlorid in Gegenwart einer Base in guter Ausbeute zu den am Oximsauerstoff acylierten Derivaten umsetzen. Alle drei Derivate reagieren in Äthanol oder Dimethylformamid mit Quartärsalzen des 2-Methylbenzthiazols und des Chinaldins in Gegenwart von Basen schon bei Zimmertemperatur zu den Azamerocyaninen der Formel Ib. Ähnlich reaktiv wie diese Acylderivate von VI ist auch der 2,4-Dinitrophenyläther, während der Methyläther gegenüber VI nur eine geringfügig gesteigerte Reaktivität aufweist.

* Eingegangen am 30. März 1966. Vorläufige Mitteilung. Eine ausführlichere Darstellung erfolgt an anderer Stelle.

[1] L.G.S. Brooker, F.L. White und Eastman Kodak Co., U.S. Patent 2646409 (1953).

Weitere Oximino-Verbindungen, deren O-Acyderivate analog reagieren, sind:

1,3-Diphenyl-pyrazolin-4,5-dion-oxim-(4)
3-Phenyl-isoxazolin-4,5-dion-oxim-(4)
N-Methylisatin-β-oxim
1,3-Dimethyl-2-thio-imidazolidintrion-oxim

Andere Quartärsalze, die bereits benutzt wurden, sind die folgenden:

1,2,3,3-Tetramethylindoleninium-perchlorat
2,3-Dimethyl-4,5-benzobenzthiazolium-perchlorat
1,2-Dimethylpyridinium-perchlorat
1,4-Dimethylchinolinium-perchlorat

Die bisher dargestellten Monoazadimethinmerocyanine der Formel Ib absorbieren sämtlich langwelliger als die entsprechenden Farbstoffe der Formel Ia. In keinem der bisher untersuchten Fälle wurde jedoch eine bathochrome Verschiebung von 100 nm beobachtet, wie sie nach den Berechnungen von H. KUHN[2] beim Vorliegen eines idealen Farbsystems auftreten müßte.

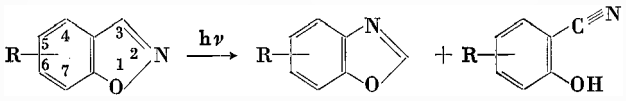
Prof. Dr. habil. B. HIRSCH, Dipl.-Chem. E.-A. JAUER
und Dipl.-Ing. B. N. BAIJAL

Institut für Farbenchemie der Technischen Universität Dresden (DDR)

[2] H. KUHN, *Chimia 4* (1950) 203.

Photoisomerisierung von Benzisoxazolen zu Benzoxazolen*[1]

Im Zusammenhang mit dem Studium der Photoisomerisierung von Benzpyrazolen und Pyrazolen zu Benzimidazolen bzw. Imidazolen[2,3] haben wir auch Isoxazole untersucht. Vier der in der Tabelle aufgeführten Benzisoxazole werden in Diglyme-Lösung bei Bestrahlung mit UV-Licht (Hochdruckstrahler) zu Benzoxazolen und Salicylsäurenitrilen isomerisiert:



Benzisoxazol	% Benzoxazol	% Salicylsäurenitril
R = H	18	17
R = 5-Methyl	17	29
R = 6-Methyl	48	7
R = 7-Methyl	18	13
R = 7-Methoxyl	≈ 0	≈ 0

Die Identifizierung der Photoprodukte erfolgte anhand der Analysen und spektroskopischer Daten sowie zum Teil durch direkten Vergleich mit authentischen Präparaten. Schon die wenigen Versuche zeigen, daß Ausbeuten und Verhältnis der Photoprodukte von Substituenten beeinflußt werden.

Auch einfache Isoxazole können zu Oxazolen isomerisiert werden. So gibt etwa die 3,5-Dimethylverbindung in Methanol in 8prozentiger Ausbeute 2,5-Dimethyloxazol.

Keine entsprechenden Photoprodukte entstanden aus Benzisothiazol. Chinoxaline, Cinnoline und Benztriazol verhalten sich photochemisch ganz anders[4].

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die gewährte Unterstützung.

H. GÖTH und H. SCHMID

Institut für Organische Chemie der Universität Zürich

* Vorläufige Mitteilung, eingegangen am 13. April 1966.

[1] 5. Mitteilung über Photoreaktionen von N-Heterozyklen, 4. Mitteilung[2].

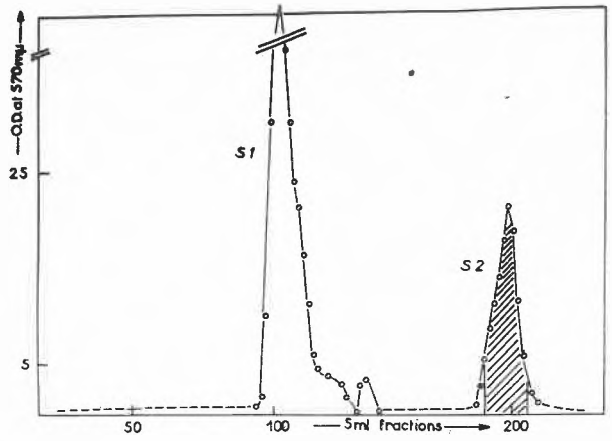
[2] H. TIEFENTHALER, W. DÖRSCHELN, H. GÖTH und H. SCHMID, *Tetrahedron Letters 40* (1964) 2999.
[3] H. GÖTH, H. TIEFENTHALER und W. DÖRSCHELN, *Chimia 19* (1965) 596.
[4] T. T. CHEN, W. DÖRSCHELN, H. GÖTH und H. SCHMID, unveröffentlicht.

Structure of Cow's $\varkappa$-Caseino-Glycopeptide: the N-Terminal Octadecapeptide*

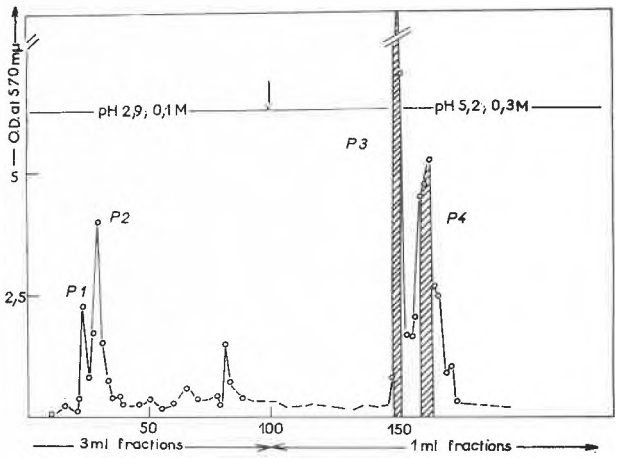
The primary enzymic phase of the action of rennin (EC 3.4.4.3) on casein[1] in which the protective colloïd is destroyed, has been shown to be confined to the $\varkappa$-casein-fraction[2]. During this phase, rennin liberates from cow's $\varkappa$-casein a glycopeptide which we called $\varkappa$-caseino-glycopeptide ($\varkappa$-CGP): it does not dialyze and is soluble in 12% trichloroacetic acid. The $\varkappa$-CGP contains 25 to 30% carbohydrate, about 70% peptide material and about 0,4% phosphorous, with a molecular weight of 6.000–8.000[3,4]. The peptide moiety consists of 12 different amino acids and is devoid of cystine, aromatic amino acids, histidine and arginine[3,5,6,7] (Table I). The C-terminal sequences of $\varkappa$-CGP as well as of $\varkappa$-

* Received April 19, 1966.

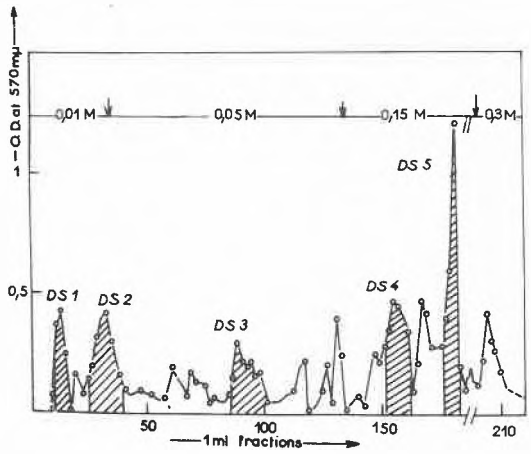
[1] C. ALAIS, G. MOCQUOT, H. NITSCHMANN and P. ZAHLER, *Helv. Chim. Acta 36* (1953) 1955.
[2] D. F. WAUGH and P. H. VON HIPPEL, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 4576.
[3] P. JOLLÈS, C. ALAIS and J. JOLLÈS, *Biochim. Biophys. Acta 51* (1961) 309.
[4] C. ALAIS and P. JOLLÈS, *Biochim. Biophys. Acta 51* (1961) 315.
[5] P. JOLLÈS and C. ALAIS, *Compt. Rend. 251* (1960) 2605.
[6] H. NITSCHMANN and R. BEEBY, *Chimia 14* (1960) 318.
[7] E. B. KALAN and J. H. WOYCHIK, *J. Dairy Sci. 48* (1965) 1423.



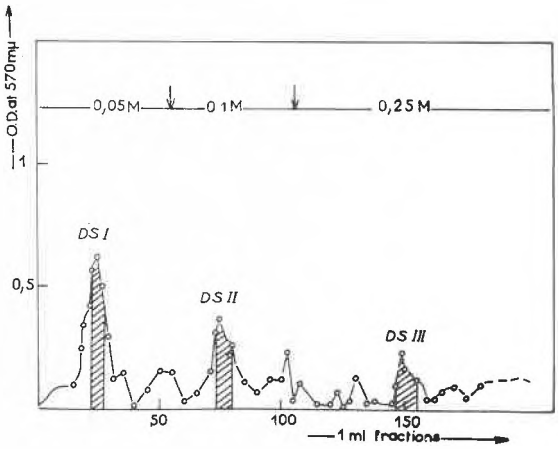
1a) Filtration on Sephadex G.25 (280 × 2.6 cm) of the chymotryptic digest of cow's $\varkappa$-CGP



1b) Purification on P-cellulose (57 × 1 cm) of peak S2



1c) Chromatography on DEAE-Sephadex A-25 of the tryptic digest of peptide P3



1d) Chromatography on DEAE-Sephadex A-25 of the tryptic digest of peptide P4

Figure 1. Chromatographic separations of chymotryptic and tryptic peptides from cow's $\varkappa$-CGP

casein were reported to be the same, containing valine, threonine, alanine and serine[8]; the N-terminal sequence of $\varkappa$-CGP was recently reported to be H.Met-Ala-...[9]. The elucidation of the structure of the N-terminal octadecapeptide of cow's $\varkappa$-CGP will be described in the present note.

140 mg of $\varkappa$-CGP were submitted to a chymotryptic (EC 3.4.4.5) digestion (*p*H 7.5; 37°; 6 h; enzyme/substrate: 1/50). The enzymic hydrolysate was filtrated on a 280 × 2.6 cm column of Sephadex G-25 (fine) with water as eluent. Two peaks, S1 and S2, were characterized with ninhydrin after alkaline hydrolysis (Fig. 1a). As only peak S2 contained methionine, this latter was submitted to further purifications in view to determine the N-terminal sequence of $\varkappa$-CGP.

After chromatography of peak S2 on P-cellulose (57 × 1 cm; ammonium acetate-formic or acetic acid buffers), four main fractions, P1 to P4, were obtained (Fig. 1b); only P3 and P4 contained methionine (for amino acid compositions see Table I).

P3. The N- and C-terminal sequences of P3 are respectively Met-Ala-Ileu (Edman degradation) and (Asp[NH_2], Thr, Ileu) (carboxypeptidase). This fraction was submitted to a tryptic (EC 3.4.4.4) hydrolysis (*p*H 7.5; 37°; 6 h; enzyme/substrate: 1/20) and the tryptic digest was chromatographed with ammonium bicarbonate solutions on a DEAE-Sephadex column (50 × 0.6 cm); five fractions, DS1 to DS5, were characterized (Fig. 1c).

Fraction DS1. Composition: Pro_2, Ala_1, Met_1, $Ileu_1$, Lys_2.

Fraction DS2. Composition: Pro_2, Ala_1, Met_1, $Ileu_1$, Lys_1. N-terminal sequence (Edman degradation): H.Met-Ala-Ileu. Structure: H.Met-Ala-Ileu-Pro-Pro-

[8] P. JOLLÈS, C. ALAIS and J. JOLLÈS, *Arch. Biochem. Biophys. 98* (1962) 56.

[9] A. DELFOUR, J. JOLLÈS, C. ALAIS and P. JOLLÈS, *Biochem. Biophys. Res. Comm. 19* (1965) 452.

Table I. Amino acid compositions (residues) of cow's $\varkappa$-CGP and of peaks P3 and P4 (see Fig. 1b)

Amino acid	$\varkappa$-CGP (this study) Hydrolysis 18 h	36 h	nearest integer	P3 nearest integer	Residual peptide after Edman degradation 1st step	2nd step	3rd step	P4 (nearest integer)
Asp	3.6	3.6	4	3	3	3	3	2
Thr	8.3	4.5	9–11	2	2	2	2	1
Ser	4.1	1.2	5–6					
Glu	9.0	9.0	9	2	2	2	2	2
Pro	6.1	6.1	6–7	3	3	3	3	2
Gly	1.0	0.9	1					
Ala	4.3	3.8	4–5	1	1			1
Val	4.1	3.9	4–5					
Met	0.8	0.0	1	1				1
Ileu	4.9	4.8	5	3	3	3	2	1
Leu	1.0	1.0	1					
Lys	2.8	2.9	3	3	+	+	+	3
Total			52–58	18				13

Table II. Chemical structure of the N-terminal octadecapeptide of cow's $\varkappa$-CGP

Composition: Asp_3, Thr_2, Glu_2, Pro_3, Ala_1, Met_1, $Ileu_3$, Lys_3 (fraction P3, see Fig. 1b)

Method	Sequences
Edman	Met-Ala-Ileu
Aminopeptidase	Met-Ala
Carboxypeptidase	(Asp [NH_2], Thr, Ileu)
Tryptic units	Met-Ala-Ileu-Pro-Pro-Lys
	(Met,Ala,Ileu,Pro,Pro,Lys)-Lys
	Lys-Asp(NH_2)-(Asp*, Glu*)-Lys
	Asp -(Asp*, Glu*)-Lys
	Thr-Glu-(Pro, Ileu, Asp [NH_2], Thr, Ileu)
Structure	Met-Ala-Ileu-Pro-Pro-Lys- Lys-Asp(NH_2)-(Asp*, Glu*)-Lys-Thr-Glu-(Pro, Ileu)-(Asp [NH_2], Thr, Ileu)

* It was not determined which of these residues is aminated.

Lys. The structure of DS1 (above) was established by the same way (Table II).

Fraction DS3. Composition: Asp_2, Glu_1, Lys_2. N-terminal amino acid (Edman degradation): Lys. N-terminal sequence (amino-peptidase): Lys-Asp(NH_2). Partial structure: Lys-Asp(NH_2)-(Asp*, Glu*)-Lys.

Fraction DS4. Composition: Asp_2, Glu_1, Lys_1. The N-terminal amino acid (Edman degradation) is Asp. Partial structure: Asp-(Asp*, Glu*)-Lys.

Fraction DS5. Composition: Asp_1, Thr_2, Glu_1, Pro_1, $Ileu_2$. N-terminal sequence (Edman): Thr-Glu. Partial structure: Thr-Glu-(Pro, Ileu, Asp [NH_2], Thr, Ileu).

P4. The N- and C-terminal amino acids are respectively Met and Glu. This fraction was also submitted to a tryptic hydrolysis (*p*H 7.5; 37°; 6 h; enzyme/substrate: 1/20) and the tryptic digest was chromatographed with ammonium bicarbonate solutions on a DEAE-Sephadex column (20 × 1 cm); three main fractions, DSI to DSIII, were characterized (Fig. 1d).

Fraction DSI. Identical to fraction DS2.

Fraction DSII. Identical to fraction DS3.

Fraction DSIII. Dipeptide: Thr-Glu.

From all these results summarized in Table II, the structure of the N-terminal octadecapeptide of cow's $\varkappa$-CGP was obtained (Table II). This N-terminal sequence contains all the lysine residues of the $\varkappa$-CGP, its unic methionine residue, three of the four Asp residues and one half of the Pro residues; it does not contain sugars (slight basic part of $\varkappa$-CGP). The carbohydrate moiety is situated in the C-terminal part of $\varkappa$-CGP and this latter is contained in peak S1 (Fig. 1a) (acidic part of $\varkappa$-CGP).

Finally it is noteworthy to mention that identical results were obtained with the sheep caseino-glycopeptide.

This research was supported in part by grant FG-Fr-112 from the U.S. Department of Agriculture.

A. DELFOUR*, C. ALAIS** and P. JOLLÈS*

Laboratory of Biochemistry, Faculty of Sciences, 96, bd. Raspail, Paris* and Orsay**

* It was not determined which of these residues is aminated.

Ist die elektrostatische Energie eine freie Energie? *

In neuerer Zeit wurden elektrostatisch berechnete Werte häufig als freie Energie oder auch als freie Enthalpie bezeichnet[1–5], während sie früher als Enthalpie, innere Energie oder Reaktionswärme usw. angesprochen wurden[6–8]. Das Problem ist nicht ganz ohne Bedeutung, denn man kann zahlreiche Größen elektrostatisch berechnen, so Dissoziationsgleichgewichte nach DENISON und RAMSEY[1], Hydratationsenergien nach BORN[8] und Geschwindigkeitskonstanten ionogener Reaktionen in Lösung nach LAIDLER[9]. Es können aber auch molekulare Assoziate elektrostatisch berechnet werden[7], und schließlich muß auch die Quantenmechanik als ein Gebiet der Elektrostatik betrachtet werden, wobei allerdings «Statik» in Anführungszeichen gesetzt werden muß. Die Interpretation der berechneten Werte ist daher von einer gewissen Bedeutung.

Die elementare Physik unterscheidet zwischen potentieller und kinetischer Energie. Solange elektrostatische Berechnungen nicht in irgendeiner Weise die Molekularbewegung berücksichtigen, können sie lediglich eine potentielle Energie darstellen. Elektrostatisch berechnete Werte sind daher gleich der Reaktionswärme beim absoluten Nullpunkt, und diese ist gleich der freien Energie beim absoluten Nullpunkt:

$$e^2/r = \Delta H_0 = \Delta G_0 \qquad (1)$$

Die kinetische Energie der Moleküle kann z.B. durch die Wärmekapazität erfaßt werden. Die Reaktionsenthalpie wird dann:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p \, dT \qquad (2)$$

und die freie Energie der gleichen Reaktion:

$$\Delta G_T = \Delta H_0 - \int_0^T dT \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} \, dT \qquad (3)$$

Sowohl ΔH als auch ΔG ändern sich mit der Temperatur. Sollen elektrostatische Werte bei höheren Temperaturen verwendet werden, so müssen sie derjenigen Funktion gleichgesetzt werden, welche weniger temperaturabhängig ist. Es fragt sich also, welches der beiden Integrale kleiner ist. Ist das Integral in Gl. (2) kleiner, so wird man eine elektrostatische Energie eher ΔH_T gleichsetzen dürfen, ist aber das Integral in Gl. (3) kleiner, so wird man die elektrostatische Energie eher als eine freie Energie bezeichnen. Diese Entscheidung dürfte schwierig sein. Sie fällt leichter, wenn das Problem von einer andern Seite angepackt wird. In der Literatur findet man häufig thermodynamische Werte tabelliert. Z.B. für die Dissoziation von Lithiumchlorid in der Gasphase:

$$LiCl \rightleftharpoons Li^+ + Cl^- \qquad (4)$$

sind die Wärmetönungen beim absoluten Nullpunkt, Wärmeinhalte von Ausgangs- und Endprodukten sowie die entsprechenden thermodynamischen Funktionen $(G_T - H_0)$ tabelliert[10–12]. Die Reaktionswärme bei realen Temperaturen wird dann:

$$\Delta H_T^{diss} = \Delta H_0^{diss} + (H_T - H_0)_{LiCl} - (H_T - H_0)_{Li} - (H_T - H_0)_{Cl}. \qquad (5)$$

Die freie Energie ist analog zu berechnen:

$$\Delta G_T^{diss} = \Delta H_0^{diss} + (G_T - H_0)_{LiCl} - (G_T - H_0)_{Li} - (G_T - H_0)_{Cl}. \qquad (6)$$

Unser Problem reduziert sich nun auf die Frage, ob die Differenz der Wärmeinhalte:

$$\Delta H_T^{diss} - \Delta H_0^{diss} = (H_T - H_0)_{LiCl} - (H_T - H_0)_{Li} - (H_T - H_0)_{Cl} \qquad (7)$$

oder die Differenz der thermodynamischen Funktionen:

$$\Delta G_T^{diss} - \Delta G_0^{diss} = (G_T - H_0)_{LiCl} - (G_T - H_0)_{Li} - (G_T - H_0)_{Cl} \qquad (8)$$

kleiner sei. Die Werte $(H_T - H_0)$ sind in der Regel wesentlich kleiner als die entsprechenden Werte $(G_T - H_0)$. Die Differenz der Wärmeinhalte ist daher mit ziemlicher Sicherheit kleiner als die Differenz der entsprechenden Funktionen der freien Energie. Die Schlußfolgerung ist nicht zwingend, trifft aber in den meisten Fällen zu. Wir müssen daher die elektrostatische Energie eher einer Enthalpie gleichsetzen als einer freien Energie.

* Vorgetragen an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 19. Februar 1966 in Basel.

[1] J.T. DENISON, J.B. RAMSEY, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 2615.
[2] N. BJERRUM, E. LARSON, *Z. physik. Chem. 127* (1927) 369.
[3] O.K. RICE, *Electronic Structure and Chemical Binding*, p. 411ff., McGraw-Hill 1940.
[4] L.B. MAGNUSSON, *J. Chem. Physics 39* (1963) 1953.
[5] H. FRÖHLICH, *Theory of Dielectrics*, p. 9, Oxford at Carendon Press 1949.
[6] P. DEBYE, E. HÜCKEL, *Physik. Z. 24* (1923) 185.
[7] J.D. BERNAL, R.H. FOWLER, *J. Chem. Physics 1* (1933) 515.
[8] M. BORN, *Z. Physik. 1* (1920) 45.
[9] K.J. LAIDLER, *Chemical Kinetics*, p. 127ff., McGraw-Hill 1950.
[10] D. PAPOUSEK, M. VALENTOVA, *Coll. Czech. Chem. Comm. 26* (1961) 3158.
[11] J.W. GREEN, E. POLAND, J.L. MARGRAVE, *J. Chem. Phys. 33* (1960) 35.
[12] G.N. LEWIS, M. RANDALL, McGraw-Hill, New York 1961.

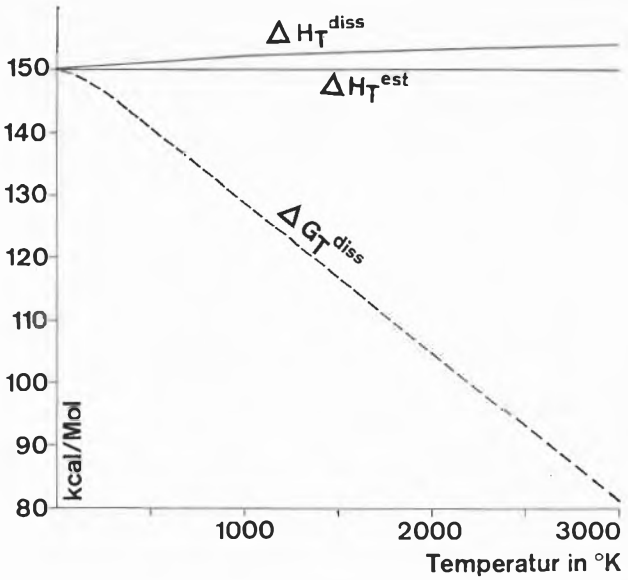


Abb. 1. Thermodynamische Funktionen der Dissoziation[10–12] von Lithiumchlorid in der Gasphase

——— elektrostatische Werte ΔH_T^{est}
——— Dissoziationsenthalpien ΔH_T^{diss}
------ freie Energien der Dissoziation ΔG_T^{diss}

Der elektrostatisch berechnete Wert stimmt eher mit der Enthalpie überein als mit der freien Energie

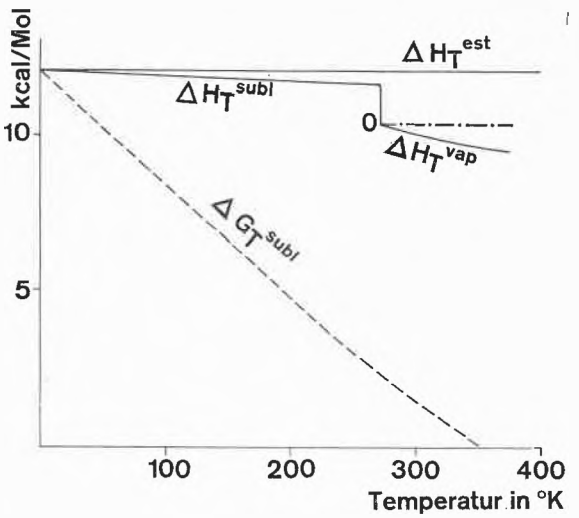


Abb. 2. Thermodynamische Funktionen der Verdampfung von H_2O

——— elektrostatische Werte für Eis* ΔH_T^{est}
—·—·— elektrostatische Werte für Wasser*
——— Verdampfungsenthalpien von H_2O nach[13] und[14] ΔH_T^{subl}, ΔH_T^{vap}
------ freie Energien der Verdampfung von H_2O nach[13] und[14] ΔG_T^{subl}

Man erkennt sofort, daß die elektrostatischen Werte eher mit der Enthalpie übereinstimmen als mit der freien Energie

* Der elektrostatische Wert wurde so gewählt, daß Gl. (1) befriedigt wird.

Zur Illustration sind im folgenden zwei Beispiele durchgerechnet. In der Abb. 1 ist die Temperaturabhängigkeit der Dissoziation von LiCl in der Gasphase graphisch dargestellt. Die horizontale gerade Kurve der elektrostatischen Werte liegt viel näher bei derjenigen der Dissoziationsenthalpie als bei derjenigen der freien Energie. In diesem Fall darf also die elektrostatische Energie innerhalb der Fehlergrenze gleich der Enthalpie, nicht aber gleich der freien Energie gesetzt werden.

Abb. 2 zeigt die thermodynamischen Funktionen für die Verdampfung von Wasser und Eis. Prinzipiell kann sowohl für Wasser als auch für Eis eine Verdampfungsenergie elektrostatisch berechnet werden. Sie müssen temperaturunabhängig sein und sind als horizontale Gerade in der Abbildung eingezeichnet. Sie stimmen eher mit der Verdampfungsenthalpie überein als mit der freien Energie. Es ist bemerkenswert, daß die Abweichung bei der flüssigen Phase größer ist als beim Festkörper.

Es wurde demonstriert, daß bei einer Reaktion in der Gasphase der elektrostatisch berechnete Wert eher einer Enthalpie gleichgesetzt werden muß als einer freien Energie. Das gleiche gilt für den Übergang von der festen und der flüssigen Phase in die Gasphase, wie für Verdampfung von Wasser und Eis gezeigt wurde. Diese Schlußfolgerungen dürfen verallgemeinert und auf den Übergang irgendeines gelösten Moleküles oder Ionenpaares und auch eines Ions von der flüssigen Phase in die Gasphase übertragen werden. Wenn sie für Reaktionen in der Gasphase und für den Übergang von der flüssigen in die Gasphase gilt, so kann sie mit Hilfe eines thermodynamischen Kreisprozesses auch auf vergleichbare Reaktionen in der flüssigen Phase ausgedehnt werden. Ist diese Schlußfolgerung auch nicht im Sinne einer mathematischen Gleichung zwingend, so trifft es doch in der überwiegenden Zahl der Fälle zu, daß die elektrostatische Energie gleich der Enthalpie, nicht aber gleich der freien Energie ist. Die Abweichung ist meistens kleiner als der Fehler, welcher der elektrostatischen Rechnung innewohnt.

ROBERT HÜMBELIN

Sandoz AG, Basel

[13] *Handbook of Chemical and Physical Chemistry*, Rubber Company 1958.
[14] H. ULRICH, *Kurzes Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 1948, S. 120.

Chronique Chronik Cronaca

Robert-Bing-Preis. Die Schweizerische Akademie der medizinischen Wissenschaften hat den Robert-Bing-Preis 1966 Professor MICHEL JOUVET, Lyon, für seine Arbeit «Monoamines et sommeil paradoxal» und Dr. med. MARIO WIESENDANGER, Oberassistent am Institut für Hirnforschung der Universität Zürich, für die Arbeit «Die Rolle des pyramidalen Systems bei der sensomotorischen Integration» verliehen.

Sandoz AG. Als neues Mitglied des Verwaltungsrates wurde WERNER STAUFFACHER gewählt, der als Direktor der Firma zurückgetreten ist.

Europäische Gesellschaft für Physik. An einem Kolloquium, das von der Italienischen Gesellschaft für Physik durchgeführt wurde und an dem 120 Physiker und Gelehrte aus 23 Ländern teilnahmen, ist die Bildung einer Europäischen Gesellschaft für Physik beschlossen worden. Die neue Gesellschaft wird von GILBERTO BERNARDINI, dem Präsidenten der Italienischen Gesellschaft für Physik, geleitet werden. Sie strebt namentlich eine Verbesserung des wissenschaftlichen Niveaus der Forschung in der Physik in den verschiedenen europäischen Ländern an.

Universität Bern. PD Dr. PAUL B. SCHINDLER ist auf den 1. April 1966 zum außerordentlichen Professor befördert worden, und zwar für analytische Chemie und Chemie der Lösungen.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 2. Juni: Dr. P. SCHMIDT (Ciba AG, Basel), Eine neue Wirkstoffgruppe gegen Bilharziose.

Berner Chemische Gesellschaft. 20. Mai: Dr. H. LÜSSI (Forschungslaboratorium der Emser Werke AG, Domat/Ems), Die Beziehungen zwischen Struktur und Polymerisierbarkeit ungesättigter Verbindungen. – 10. Juni, gemeinsam mit der Biochemischen Vereinigung: Professor JACK SCHUBERT (Department of Radiation Chemistry, University of Pittsburgh, USA), The Roles of Chelation and Trace Metals in Radiobiological Mechanisms. – 15. Juni: Prof. Dr. H. GERISCHER (Physikalisch-Chemisches und Elektrochemisches Institut der TH München), Elektrochemie der Halbleiter.

Section de chimie des Sociétés Vaudoises des Sciences Naturelles. 15. Juni: Dr. SUKH DEV (National Chemical Laboratory, Poona, India), Thema noch unbekannt.

Chemische Gesellschaft Zürich. 18. Mai: Professor M. JULIA (Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Paris), Free Radical Cyclisations. – 1. Juni: Professor R. LUMRY (University of Minnesota), Thermodynamics and Kinetic Aspects of Globular-Protein Structure. – 15. Juni: Professor E. C. KOOYMAN (Universität von Leiden), Die Rolle des Mangans bei Autoxydationen (provisorischer Titel).

Photographisches Kolloquium der ETH *in Zürich.* 26. Mai: Prof. Dr. G. W. STROKE (Ann Arbor University, Michigan, USA), Neue Entwicklungen in der Holographie. – 16. Juni: Dr. F. DERSCH, GAF (Ansco), Binghamton, USA), Mechanismus der chemischen Reifung.

Kolloquium über Makromolekulare Chemie der ETH. 2. Juni: Prof. Dr. H. J. CANTOW (Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg im Breisgau), Zur Verteilung des Molekulargewichts und des chemischen Aufbaus bei Kopolymeren (16.30 Uhr im Hörsaal ChD 45, Chemiegebäude).

ILMAC, 3. *Internationale Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie und Schweizerisches Treffen für Chemie* (17. bis 22. Oktober 1966 in Basel). Der Einladung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes in das Patronatskomitee des ersten Schweizerischen Treffens für Chemie, das zugleich die 70. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen ist, sind folgende Gesellschaften gefolgt: Schweizerische Chemische Gesellschaft; Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie; Schweizerische Gesellschaft für Automatik; Schweizerische Vereinigung für Atomenergie; Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie; Schweizerischer Verband für die Materialprüfung in der Technik; Schweizerische Vereinigung für Klinische Chemie; Gesellschaft schweizerischer Mikroanalytiker. Vortragstagungen haben vorgesehen: die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie einen einleitenden Vortrag über einige wirtschaftliche Aspekte der schweizerischen chemischen Industrie; die Schweizerische Gesellschaft für Automatik eine Vortragsreihe mit dem Gesamtthema «Die Automatisierung von Chargenprozessen»; die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie eine Vortragsreihe über «Radiochemische Methoden in der analytischen Chemie»; die Schweizerische Vereinigung für klinische Chemie eine Vortragsreihe über die «Bedeutung und den Aufgabenkreis der klinischen Chemie»; der Schweizerische Chemiker-Verband eine Vortragsreihe mit dem Gesamtthema «Apparative Probleme – Fragen der Instrumentierung und physikalisch-chemische Methoden der chemischen Forschung und Praxis». Für alle Auskünfte wende man sich an das Sekretariat der ILMAC, 4000 Basel 21.

Schweizerische Vereinigung von Färbereifachleuten. Die diesjährige Sommertagung der SVF findet am 11. Juni im Kongreßhaus in Zürich statt. Sie ist dem Thema «Vliesstoffe» gewidmet und sieht drei Vorträge vor: im ersten Referat wird ein allgemeiner Überblick geboten, der zweite behandelt das Gebiet der Bindemittel und der dritte die maschinentechnische Seite. Adresse: SVF, Geschäftsstelle, Postfach 201, 4001 Basel.

Reinhaltung der Luft. Das VDI-Bildungswerk des Vereins Deutscher Ingenieure veranstaltet zusammen mit der VDI-Kommission Reinhaltung der Luft vom 20. bis 24. Juni 1966 in Frankfurt am Main einen Lehrgang «Reinhaltung der Luft». Auskunft erteilt der Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Bildungswerk, Postfach 10250, 4 Düsseldorf 10.

16. Lindauer Nobelpreisträgertagung. Das 16. Treffen der Nobelpreisträger mit Wissenschaftern und Studenten findet in diesem Jahr vom 27. Juni bis 1. Juli in Lindau am Bodensee statt. Im Turnus der Tagungen ist sie den Preisträgern der Medizin gewidmet. Nach den bisher vorliegenden Meldungen werden 18 Nobelpreisträger teilnehmen. Der letzte deutsche Preisträger, Professor LYNEN aus München, wird einen Vortrag halten über den Aufbau der Fettsäure in der Zelle. Von mehreren Vorträgen, die sich mit biochemischen Fragen befassen, sei nur noch das Referat von Professor WARBURG, Berlin, über die Ursachen des Krebses erwähnt.

Eine Internationale Fachausstellung für Klinische Chemie findet in Verbindung mit dem VI. Internationalen Kongreß für Klinische Chemie vom 26. bis 30. Juli 1966 in München statt. Symposien sind über folgende Themen vorgesehen: Klinische Proteinchemie; Klinische Enzymologie; Enzymimmunologie; Neuere klinisch-chemische Methoden (Fluorometrie, quantitative Histochemie, Gaschromatographie, Dünnschichtchromatographie); Fortschritte der klinisch-biochemischen Grundlagenforschung. Für Auskunft über den Kongreß wende man sich an Prof. Dr. O. WIELAND, II. Medizinische Klinik der Universität, 8000 München 15, Ziemssenstraße 1, Auskunft über die Fachausstellung erteilt die Münchener Messe- und Ausstellungsgesellschaft mbH, Theresienhöhe 13, 8000 München 12.

Studientagung über die Verwendung von Radioelementen in der chemischen und Erdöl-Industrie. Diese von der Association Technique pour l'Energie Nucléaire (A.T.E.N.) veranstaltete Tagung findet vom 16. bis 17. Juni 1966 in Marseille statt. Auskunft erteilt die Section pour Utilisateurs de radioéléments, A.T.E.N., 26, rue de Clichy, Paris 9e.

Eine Internationale Konferenz über die Chemie der Lösungsmittelextraktion findet vom 29. bis 31. August 1966 in Göteborg statt. Näheres ist zu erfahren durch ICSEC, Department of Nuclear Chemistry, CTH Gibraltargatan 5H, Göteborg S (Schweden).

Hundertjahrfeier für A. Werner. In Zürich findet am 3. September 1966 eine Hundertjahrfeier für A. WERNER, den Begründer der Koordinationstheorie der Komplexe, statt. Auskunft erteilt Dr. R. GUT, Laboratorium für anorganische Chemie der ETH, Universitätstraße 6, 8006 Zürich.

Kolloquium über die Verwendung von Radioisotopen in der Hydrologie. Die Internationale Atomenergie-Organisation (IAEO) in Wien führt vom 14. bis 18. November 1966 in Wien ein Kolloquium über die Verwendung von Radioisotopen in der Hydrologie durch. Programme und Anmeldeformulare können beim Büro des Eidgenössischen Delegierten für Fragen der Atomenergie, Effingerstraße 55, 3003 Bern, bezogen werden.

Reaktionsmechanismen der organischen Chemie. Das Werk von P. SYKES, *Reaktionsmechanismen der organischen Chemie*, ist in deutscher Sprache in zweiter, ergänzter und überarbeiteter Auflage im Verlag Chemie, Weinheim, erschienen. Es kostet DM 19,–.

Advances in Chromatography. Im Verlag Dekker, New York, ist der erste Band einer neuen Fortschritts-Reihe über Chromatographie erschienen. Herausgeber sind J.C. GIDDINGS und R.A. KELLER. Der Band umfaßt 400 Seiten und kostet $ 14.50.

Neue Veröffentlichungen des Vereins Deutscher Ingenieure. Die Vorträge der Tagung «Betriebsmessung von Stoffwerten», die von der VDE/VDI-Fachgruppe «Meßtechnik» im Juni 1965 in Köln gemeinsam mit dem Ausschuß «Analysengeräte» der NAMUR (Normenarbeitsgemeinschaft für Meß- und Regeltechnik in der chemischen Industrie) veranstaltet wurde, sind in Buchform als VDI-Bericht Nr. 97 erschienen. – *Sowjetisches Patentrecht* von I.G. GRAVE: Das vor allem für Anwälte und Industrieunternehmungen wichtige Buch ist soeben im VDI-Verlag, Düsseldorf, erschienen. – *Maximale Immissions-Konzentrationen* (MIK), *Organische Verbindungen:* In der von der VDI-Kommission Reinhaltung der Luft erarbeiteten und Ende März 1966 erschienenen Richtlinie VDI 2306 werden MIK-Werte für organische Verbindungen zunächst in Form einer Liste veröffentlicht. Sie soll später durch Beiblätter, die in ihrem Aufbau dem allgemeinen Schema der MIK-Richtlinien entsprechen, für die Einzelsubstanz bzw. Substanzgruppe ergänzt werden. In die Liste sind bevorzugt solche Substanzen aufgenommen worden, die als Lösemittel und als Zwischenprodukte vielseitig verwendet werden. – Auf Anforderung übersendet der VDI-Verlag, Bongardstraße 3, 4 Düsseldorf 10, ein Verzeichnis der bisher erschienenen VDI-Richtlinien und VDI-Handbücher.

Sandoz AG. Die Pharmaceutical Division der nordamerikanischen Sandoz Inc. erließ eine Mitteilung, wonach jegliche weitere Abgabe des namentlich für Forschungszwecke verwendeten Lysergsäurediäthylamids, des sogenannten LSD-25, sowie des Präparates Psilocybin gesperrt wurde. Dieser Entscheid betrifft nicht nur die USA, sondern auch alle andern Länder inklusive die Schweiz. Das 1943 in den Sandoz-Laboratorien entdeckte LSD-25 und ebenso das 1958 erstmals von Sandoz aus einem mexikanischen Pilz isolierte Psilocybin wurde nie in den Handel gebracht. Obwohl feststeht, daß infolge der bisherigen sehr restriktiven Maßnahmen praktisch kein von Sandoz produziertes LSD und Psilocybin in die Kanäle des schwarzen Marktes gelangte, will die Firma die Verantwortung für eine weitere Abgabe und Verteilung dieser halluzinogenen Substanzen nicht mehr übernehmen.

Union Carbide bleibt in Genf. Die Leitung der Union Carbide Europa S.A. hat offiziell bekanntgegeben, daß neben den wichtigen «Industrial Products»-Abteilungen, die bereits ihren Hauptsitz in Genf haben, auch die europäischen Verkaufsabteilungen für landwirtschaftliche Chemikalien, Verkaufsgüter und Fasern weiterhin in Genf bleiben. Die Verkaufsleitung für Chemikalien, Kunststoffe und Silicone wird hingegen aus wirtschaftlichen Gründen nach Brüssel umziehen, um näher an den petrochemischen Produktionsstätten in Antwerpen zu sein.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Winterversammlung vom 19. Februar 1966 in Basel

Wissenschaftlicher Teil

Organische Chemie

N. BAUMANN und C.H. EUGSTER (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Furyl- und Thienyl-p-Benzochinone* (wird in *Helv. Chim. Acta* publiziert).

P.A. CHOPARD (Cyanamid European Research Institute, Cologny-Geneva), *Organo-phosphorés et accepteurs d'électrons* (erscheint im Juni-Heft der *Chimia*).

A.M. BRAUN, C.E. EBNER und C.A. GROB (Institut für Organische Chemie der Universität Basel), *Die intramolekulare Basen-induzierte Elimination (E i-Mechanismus)*

Bisher sind drei Olefin-bildende Eliminationsmechanismen mit Sicherheit nachgewiesen worden, nämlich der bimolekulare Basen-induzierte (E2)-Mechanismus, der unimolekulare (E 1)-Mechanismus und die intramolekulare *cis*-Elimination. Die folgenden Versuche sprechen für die Existenz eines weiteren Me-

chanismus, nämlich für einen intramolekularen Basen-induzierten (E i)-Mechanismus.

So liefert die Reaktion von $H_2N{-}CMe_2CH_2CMe_2Cl$ in 80 Vol.-% Äthanol neben 30% Fragmentierungsprodukten 70% des endständigen Olefins. Dieses Resultat ist insofern überraschend, als das strukturanaloge, sogenannte homomorphe Alkylhalogenid $Me_3CCH_2CMe_2Cl$ unter gleichen Bedingungen ein Gemisch des 1- und des 2-Olefins neben Substitutionsprodukten liefert, wie auf Grund einer Reaktion über ein Carbonium-Ion (E 1-S_N1-Mechanismus) zu erwarten ist. Im Falle des N-Dimethylderivates $Me_2N{-}CMe_2CH_2CMe_2Cl$ entsteht ebenfalls ausschließlich das endständige Olefin neben Fragmentierungsprodukten. Ferner ist die Reaktionsgeschwindigkeit der beiden γ-Aminochloride gegenüber derjenigen der entsprechenden homomorphen Alkylhalogeniden um den Faktor 2,5 bzw. 27 erhöht, was die Beteiligung der Aminogruppe im Reaktionsgeschwindigkeits-bestimmenden Schritt anzeigt. Berücksichtigt man den induktiven Effekt der Aminogruppe, so beträgt die Beschleunigung etwa 5 bzw. 54.

Eine plausible Erklärung für die stereoselektive und beschleunigte Bildung der endständigen Olefine aus obigen γ-Aminochloriden liefert der intramolekulare Basen-induzierte Eliminationsmechanismus. Bei diesem wird gleichzeitig ein Proton der α-Methylgruppe durch das Stickstoffatom aufgenommen und das Chloridion abgelöst. Der quasizyklische Übergangszustand wird durch die Anwesenheit von Alkyl- oder Arylresten in β- oder γ-Stellung begünstigt, indem dieser Mechanismus bisher nur bei relativ verzweigten γ-Aminopropylhalogeniden beobachtet worden ist (vgl. *Tetrahedron Letters 1965*, 4733). *Autoreferat*

D. E. Poel, H. Wehrli, K. Schaffner und O. Jeger (Organisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich), *Die UV-Bestrahlung von 3,19-Dioxo-17β-acetoxy-Δ⁴-androsten* (als Kurze Mitteilung in *Chimia 20* [1966] 110 publiziert).

A. A. Gorman, M. Hesse und W. v. Philipsborn (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Über die Struktur eines neuartigen dimeren Indol-Alkaloides: Pycnanthin*

Pycnanthin (**1a**), ein neu isoliertes Indolalkaloid aus Pleiocarpa pycnantha (K. Schum.) Stapf. besitzt auf Grund eines hochaufgelösten Massenspektrums die Molekularformel $C_{40}H_{44}N_4O_2$. Das UV-Spektrum von **1a**, $\lambda_{max} = 255$, 311 und 326 nm, ist sehr langwellig und für Indolalkaloide ungewöhnlich. Im IR finden sich keine OH- und NH-Absorptionen, und die Verbindung läßt sich nicht acetylieren.

Katalytische Hydrierung von **1a** liefert Dihydro-pycnanthin, $C_{40}H_{46}N_4O_2$ und ein Tetrahydroderivat $C_{40}H_{48}N_4O_2$. Da die Dihydroverbindung katalytisch nicht zur Tetrahydrostufe reduzierbar ist, müssen beide Produkte auf zwei unabhängigen Wegen entstanden sein. Dihydro-**1a** ist identisch mit dem früher aus Pleiocarpa mutica Benth. isolierten Pleiomutinin[1].

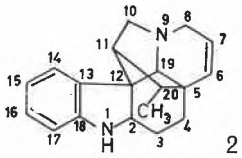
Bei der säurekatalysierten Hydrolyse von Pycnanthin (**1a**) und seinen Hydrierungsprodukten erhält man folgende Spaltprodukte:

Pycnanthin (MG 612) $\xrightarrow[H_2O]{H^\oplus}$ Pleiocarpamin[2] (MG 322) + $C_{19}H_{22}N_2$ (MG 278) + CH_2O

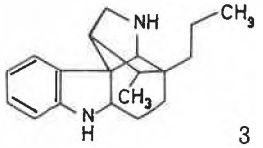
Dihydro-pycnanthin (MG 614) $\xrightarrow[H_2O]{H^\oplus}$ Pleiocarpamin + $C_{19}H_{24}N_2$ (MG 280) + CH_2O

Tetrahydro-pycnanthin (MG 616) $\xrightarrow[H_2O]{H^\oplus}$ Pleiocarpamin + $C_{19}H_{26}N_2$ (MG 282) + CH_2O

Die Hydrierung spielt sich somit im «unbekannten» Teil und nicht im Pleiocarpamin-Teil des dimeren Alkaloids ab. Der unbekannte Teil ($C_{19}H_{24}N_2$) unter den Spaltprodukten von Dihydro-**1a** stellt ein sehr schwer trennbares Gemisch von zwei Isomeren dar, deren eines identisch ist mit dem Alkaloid Tuboxenin[3]. Die andere Komponente repräsentiert auf Grund von NMR-Spektren sehr wahrscheinlich das C(20)-Epimere von Tuboxenin, denn letzteres wird unter dem Einfluß von Säure gleichfalls teilweise epimerisiert. Pycnanthin ist konfigurativ einheitlich. Für die Spaltbasen $C_{19}H_{22}N_2$ und $C_{19}H_{26}N_2$ ergeben sich die Konstitutionen **2** bzw. **3**, die sich durch massenspektrometrische und NMR-Daten erhärten lassen.



2

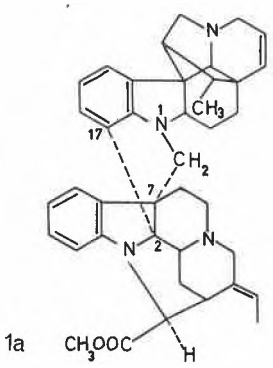


3

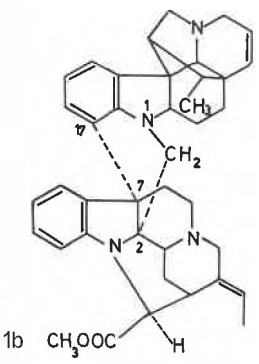
100 MHz-Doppelresonanz-Studien und das hochaufgelöste Massenspektrum zeigen ferner, daß Pycnanthin (**1a**) nur sieben aromatisch gebundene Protonen besitzt, wobei das C(17)-Proton der Tuboxenin-Hälfte im Dimeren fehlt, und daß im Pycnanthin der Pleiocarpamin-Teil in 2,7-dihydrierter Form vorliegt. Das neue Alkaloid ist somit aus einem in den Stellungen 1 und 17 substituierten 6,7-Dehydrotuboxenin-Teil, einem 2,7-disubstituierten Dihydropleiocarpamin-Teil und einer Methylenbrücke, die bei der Hydrolyse als Formaldehyd auftritt, zusammengesetzt. **1a** muß demnach 12 Ringe enthalten.

Säurekatalysierte reduzierende Hydrolyse von **1a** läßt N(a)-Methyl-6,7-dehydro-tuboxenin und sein vermutliches C(20)-Epimeres entstehen, wodurch gezeigt wird, daß die CH_2-Brücke mit dem N(a)-Atom der Tuboxenin-Hälfte verbunden ist.

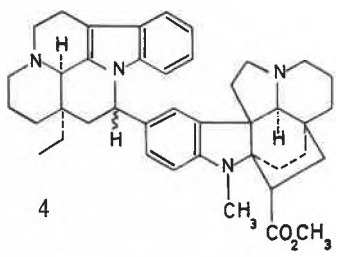
Alle aufgeführten Ergebnisse lassen sich mit den beiden alternativen Formeln **1a** und **1b** für Pycnanthin vereinbaren.



1a



1b



4

[1] W. G. Kump und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 1503.

[2] M. Hesse, W. v. Philipsborn, D. Schumann, G. Spiteller, M. Spiteller-Friedmann, W. I. Taylor, H. Schmid und P. Karrer, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 878.

[3] Christl Kump, J. Seibl und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 358.

Auf Grund von biogenetischen Überlegungen und NMR-Abschirmungseffekten ist die Konstitution **1a** vorzuziehen[4].

1a unterscheidet sich in seinem Bau somit wesentlich von dem ebenfalls dimeren, kürzlich aufgeklärten Pleiocarpa-Alkaloid Pleiomutin der Formel **4**[5].

[4] Publikation in Vorbereitung, siehe *Helv. Chim. Acta*.
[5] M. HESSE, F. BODMER und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 964.

Autoreferat

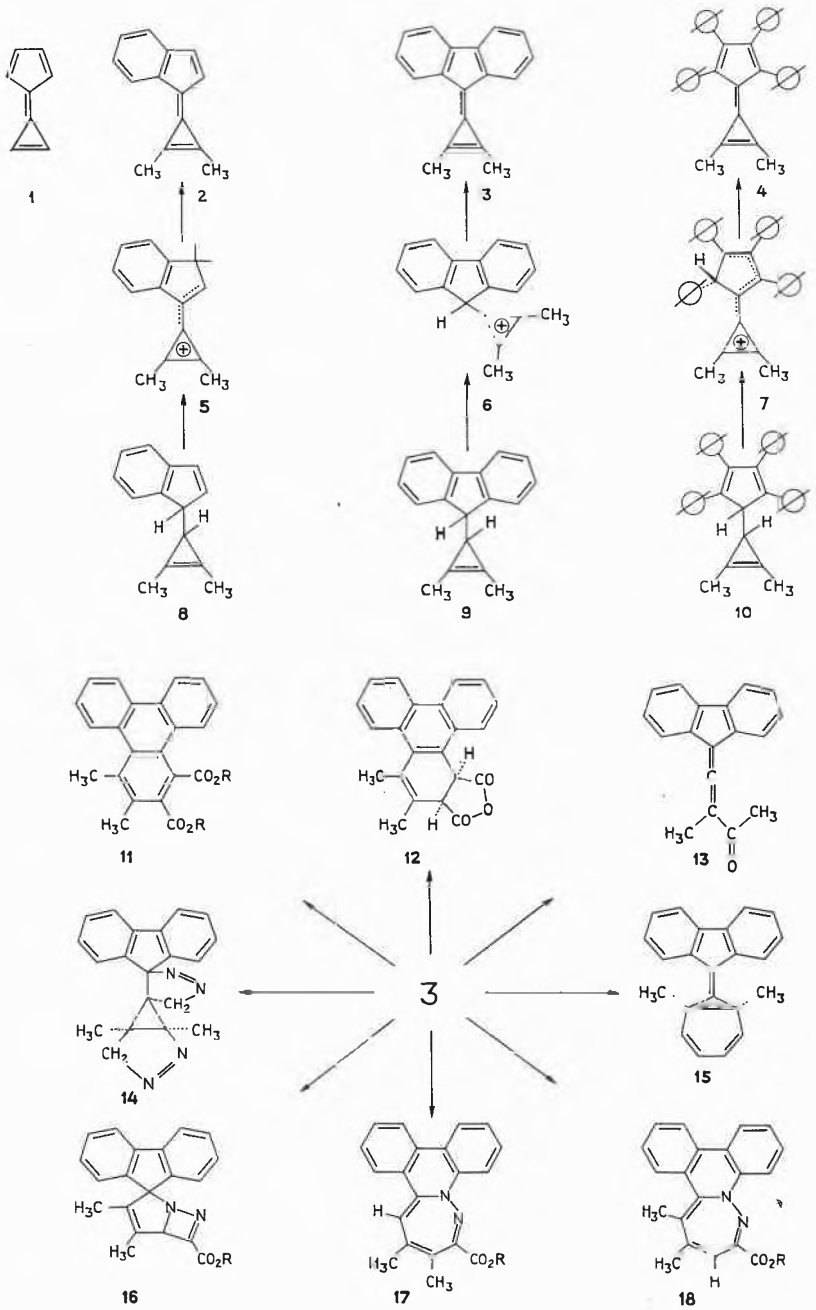
J. RETEY, A. UMANI-RONCHI und D. ARIGONI (Organisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich), *Zur Stereochemie Coenzym-B_{12}-abhängiger enzymatischer Reaktionen.*

H. PRINZBACH und U. FISCHER (Laboratoire de Chimie organique de l'Université Lausanne), *Neues aus der Chemie der «Nicht-benzoiden Aromaten» (Calicen, Synthese und Eigenschaften)*

Die Derivate **2**[1], **3**[2] und **4**[3] des in letzter Zeit auch von mehreren andern Arbeitsgruppen theoretisch und synthetisch-präparativ bearbeiteten Calicen-Systems wurden über die konjugaten Säuren **5**, **6** und **7** aus ihren Dihydro-Vorstufen **8**, **9** und **10** gewonnen.

Mit dem leicht polarisierbaren Dibenzo-calicen **3** setzen sich Acetylendicarbonsäuredimethylester bzw. Maleinsäureanhydrid zu den Triphenylen-Abkömmlingen **11** bzw. **12** um. Die Luftempfindlichkeit der Calicene findet in der glatten Umsetzung mit Sauerstoff zum Allen-Keton **13** ihre Erklärung. Diazomethan wird bei −10° zum Bis-Pyrazolin **14** addiert. Das Trifluoracetat des aus **3** und Diäthylaminobutadien gebildeten Amins liefert bei der vorsichtigen Pyrolyse das stabile Methy-

[1] H. PRINZBACH, D. SEIP und U. FISCHER, *Angew. Chem. 77* (1965) 258.
[2] H. PRINZBACH und U. FISCHER, *Angew. Chem. 77* (1965) 621.
[3] H. PRINZBACH und U. FISCHER, in Vorbereitung.



len-norcaradien 15[4]. Mit Diazoessigester als Dipolarophil werden je nach Reaktionsbedingungen drei isomere Produkte isoliert, denen wir vorläufig die Strukturen 16 bis 18 zuweisen[3].

Noch nicht eindeutig ist die Zuordnung der UV-spektroskopischen Daten. Die chemische Verschiebung der Methylprotonensignale weist – Anisotropieeffekte vernachlässigt – auf eine Polarisierung der Molekel bzw. auf eine relative Elektronenarmut im Dreiring des Calicen-Systems hin.

[4] H. Prinzbach und U. Fischer, *Angew. Chem. 78* (1966) 268.

Autoreferat

R. Signer und H. Arm (Institut für organische Chemie der Universität Bern), *Eine vielstufige Gegenstromextraktionsapparatur*

Vor etwa zehn Jahren wurde über eine Gegenstromextraktionsapparatur berichtet[1], in der die beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten durch kommunizierende, nebeneinander liegende Kammern fließen. In jeder Kammer wird für eine intensive Flüssigkeitsbewegung in der Phasengrenze zur raschen Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes gelöster Stoffe gesorgt, ohne eine Aufteilung der einen Flüssigkeit in der andern in Form von Tropfen zu bewirken. Hiezu wird entweder das zylindrisch ausgebildete Kammeraggregat um seine Achse gedreht, oder es wird in jeder ruhenden Kammer eine in beide Phasen eintauchende Rührscheibe angewendet.

Im folgenden wird eine Weiterentwicklung des rotierenden Zylinderapparates beschrieben. Das Kammeraggregat ist zur Horizontalebene um etwa 45° geneigt, und die Wände besitzen nur *eine* schwach exzentrisch angeordnete Öffnung für den Flüssigkeitsdurchtritt, wobei die Öffnungen in benachbarten Wänden gegeneinander versetzt sind. Die leichte Phase fließt durch den ganzen Apparat und bildet in jeder Kammer eine dünne Schicht auf der schweren, stationären Phase. Das zu zerlegende Stoffgemisch wird, wie in einer Chromatographiesäule in einem kleinen Volumen der leichten Phase gelöst, oben zugegeben. Hierauf läßt man die leichte Phase dauernd durch den Apparat fließen, wobei sich die Gemischkomponenten mit verschiedener Geschwindigkeit durch den Apparat bewegen und in einem Fraktionensammler gesondert nacheinander aufgefangen werden können. Jede Gemischkomponente zeigt beim Ausfluß aus dem Apparat den bekannten glockenförmigen Anstieg und Abfall der Konzentration, aus dem die Zahl der theoretisch wirksamen Kammern sowie der Verteilungskoeffizient nach den üblichen Formeln berechnet werden können.

Mit Gemischen aus Malon- und Glutarsäure im Phasenpaar *n*-Butanol und Wasser ergeben sich in einem Apparat mit 200 Kammern von je 10 ml Volumen beider Phasen folgende Wirkungsgrade und Versuchsdauern bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten (Wirkungsgrad = Zahl der theoretisch wirksamen Kammern in Prozenten der Zahl konstruierter Kammern).

Strömungsgeschwindigkeit ml/h	Wirkungsgrad in %	Versuchsdauer (h)
10	70 ± 5	320
20	62 ± 4	160
40	55 ± 3	80
80	35 ± 3	40

(Verteilungskoeffizienten: Glutarsäure 2,2; Malonsäure 0,8). Die Verwendung derartiger Apparate zur Trennung stereoisomerer Thioxanthenoxide[2] und zur Zerlegung der Pigmente grüner Blätter[3] wurde kürzlich beschrieben. Eine ausführliche Publikation über Konstruktion und Handhabung derartiger Apparaturen erfolgt demnächst in den *Helv. Chim. Acta.*

[1] R. Signer und Mitarbeiter, *Dechema-Monographien 27* (1956) 32.

[2] W. Michaelis, O. Schindler und R. Signer, *Helv. Chim. Acta* (1966) 42.

[3] H. Arn, E. C. Grob und R. Signer, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 851.

Autoreferat

G. Weisgerber und C. H. Eugster (Institut für Organische Chemie der Universität Zürich), *Fotoisomerisationen an α-Furyl-acetyl-benzochinonen* (wird in *Helv. Chim. Acta* publiziert).

G. Bozzato, K. Schaffner und O. Jeger (Organisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich), *Neuere Ergebnisse des photolytischen Abbaus von O-Acetyl-jervin: Struktur und Photoreaktionen der stickstofffreien Hauptprodukte* (als Kurze Mitteilung in *Chimia 20* [1966] 114 publiziert).

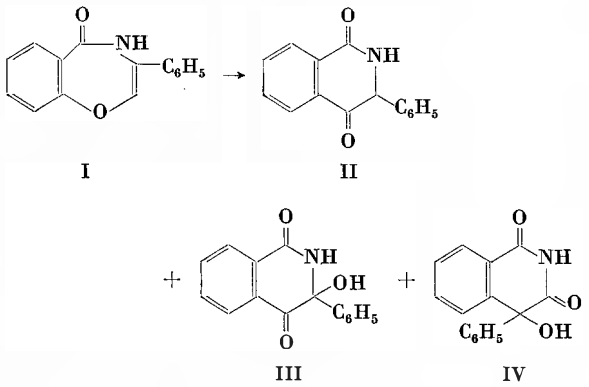
R. H. Martin, N. Defay et F. Geerts-Evrard (Université Libre de Bruxelles), *Couplages intercycles entre protons aromatiques dans certains dérivés mono-aza-aromatiques polycondensés* (als Kurze Mitteilung in *Chimia 20* [1966] 117 publiziert).

R. F. Hudson and R. J. G. Searle (Cyanamid European Research Institute, Cologny-Geneva,) *Some Nucleophilic Reactions of Aminophosphines* (als Kurze Mitteilung in *Chimia 20* [1966] 117 publiziert).

H. Goeggel und D. Arigoni (ETH, Zürich), *Zum terpenoiden Ursprung von Indolalkaloiden der Gattung Vinca.*

K. Schenker (CIBA AG, Basel), *Synthese und Umlagerungsreaktionen von 3-Phenyl-5-oxo-4,5-dihydro-1,4-benzoxazepin*

Die Titelverbindung (I) wird durch säurekatalysierte Zyklisation von 2-Phenacyloxybenzamid in siedendem Toluol hergestellt. Kocht man I mit 1 Mol Natriumamid in Dioxan 10 Std. unter Sauerstoffausschluß und arbeitet dann in Gegenwart von verdünnter Salzsäure auf, so lassen sich die drei Umlagerungsprodukte II, III und IV mit dem Isochinolin-Kohlenstoffgerüst isolieren:



I II

III IV

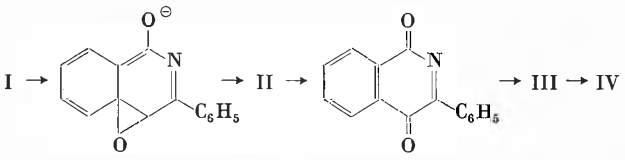
Die Verbindungen II[1] und IV[2] waren bereits beschrieben. Die Struktur von III wurde auf chemischem Wege bewiesen.

[1] A. Ulrich, *Chem. Ber. 37* (1904) 1685.

[2] P. Pfeiffer und E. Jaensch, *J. prakt. Chem. 159* (1941) 241.

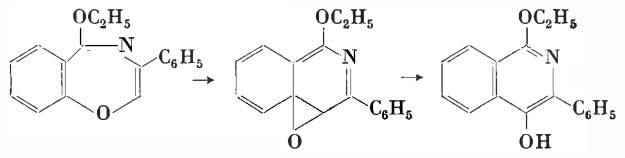
III, das durch thermische Acyloinumlagerung in IV umgelagert werden kann, läßt sich auch durch milde Oxydation von II mit 1 Mol Hg^{II}acetat herstellen.

Für den Umlagerungsmechanismus wird die Sequenz



vorgeschlagen.

Unter viel milderen Reaktionsbedingungen als I wird der Imidoäther V umgelagert. Nach 10stündigem Kochen in Methanol ist die Umlagerung von V – vermutlich über das Oxyd VA – in das Isochinolinderivat VI quantitativ.

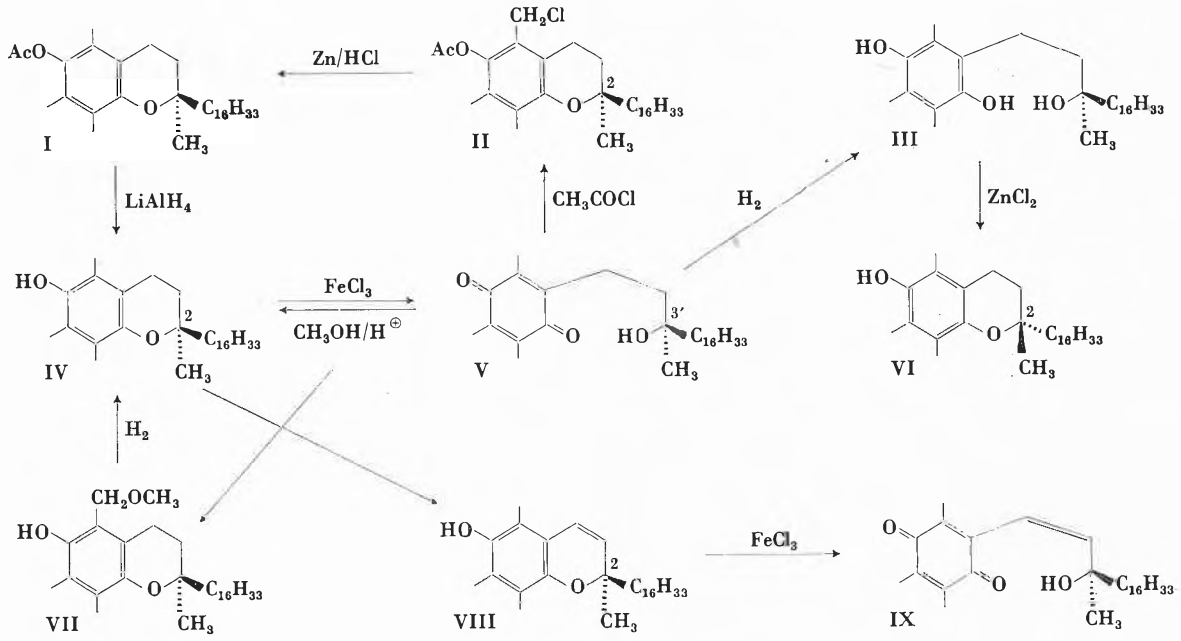


Diese Arbeit ist für die Veröffentlichung in *Helv. Chim. Acta* vorgesehen. *Autoreferat*

H. Mayer und O. Isler (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), *Stereospezifische Transformationen in der Tocopherolreihe*

Bei der Oxydation von natürlichem (2R, 4′R, 8′R)-α-Tocopherol (IV) mit $FeCl_3$ wurde unter Retention der Konfiguration an C-2 3′R-α-Tocopherolchinon (V) erhalten. Rezyklisierung des durch katalytische Hydrierung daraus hergestellten Hydrochinons (III) mit $ZnCl_2$ in Petroläther führte unter etwa 80prozentiger Inversion der Konfiguration zu (2S, 4′R, 8′R)-α-Tocopherol (VI)[1]. Es wurde nun gefunden, daß bei Behandlung des Chinons (V) mit konz. Schwefelsäure in Methanol Rezyklisierung zu (2R, 4′R, 8′R)-α-Tocopherol (IV) unter 100prozentiger Retention der Konfiguration an C-3′ erfolgte. Der als Nebenprodukt auftretende Äther (VII) konnte durch katalytische Hydrierung in (2R, 4′R, 8′R)-α-Tocopherol übergeführt werden. Eine weitere Möglichkeit der Überführung des Chinons (V) in α-Tocopherol wurde in der Umsetzung mit Acetylchlorid bei Raumtemperatur beobachtet, wobei unter 85prozentiger Retention der Konfiguration an C-3′ 5-Chlormethyl-γ-tocopherolacetat (II) entstand, das reduktiv über das Acetat (I) in (2R, 4′R, 8′R)-α-Tocopherol (IV) verwandelt wurde. Der Chromenolring der einfach aus IV erhältlichen Dehydroverbindung VIII konnte in Analogie zur Umsetzung IV → V unter Konfigurationserhaltung an C-2 zu dem ungesättigten Chinon (IX) geöffnet werden. Das Rotationsdispersionsspektrum von IX kann zur Differenzierung der Konfigurationen an C-2 von IV und VI herangezogen werden.

[1] P. Schudel, H. Mayer, J. Metzger, R. Rüegg und O. Isler, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 636.



Autoreferat

S. Guttmann und E. Sandrin (Sandoz AG, Basel) und J.-P. Waller (cnrs, Gif-sur-Yvette, France), *Synthese und Eigenschaften von Aminoacyl-Nucleosiden*

Durch Kupplung von 5′-Trityl-Adenosin mit den tert.-Butyloxycarbonyl-Derivaten von L-Leucin, L-Lysin, L-Phenylalanin und L-Prolin mit Hilfe ihrer Anhydriden oder von Dicyclohexylcarbodiimid in wasserfreiem Pyridin wurden die entsprechenden 2′-tert.-Butyloxycarbonylaminoacyl-5′-trityl-adenosine mit einer Ausbeute von über 60% erhalten. Die Stellung 2′ der Esterbindung wurde mit Hilfe von NMR-Spektrum bestätigt. Durch Behandlung mit wasserfreier Trifluoressigsäure wurden die beiden Schutzgruppen abgespaltet. Wie durch NMR-Spektrum nachgewiesen, hat während dieser wasserfreien sauren Behandlung eine vollständige Umlagerung der Aminoacylgruppe von Hydroxyl 2′ auf das Hydroxyl 3′ stattgefunden. Die 3′-Aminoacyl-Adenosine (Aminoacyl = L-Leucyl-; L-Phenylalanyl-; L-Lysyl und L-Prolyl-) wurden auf diesem Wege in analytisch reiner Form als Trifluoroacetat erhalten (Elementaranalyse, Hochspannungselektrophorese Dünnschichtchromatographie, UV-Spektrum). Das 3′-Leucyl-Adenosin, das besonders untersucht wurde, hemmt bei 10^{-3} M um 74% die von *E. Coli*-m-RNA abhängige Synthese der in Trichloressigsäure unlöslichen Proteine zugunsten der in Alkohol löslichen Peptiden. Es hemmt ebenfalls die von Poly-U-gesteuerte Synthese des Polyphenylalanins.

Alle diese Eigenschaften deuten darauf hin, daß die Aminoacyl-3′-Adenosine in zellfreiem System auf ähnliche Weise wie das Puromycin auf die Proteinsynthese wirken.

Eine ausführliche Arbeit wird in den *Biochimica et Biophysica Acta* erscheinen. *Autoreferat*

R. Winkler (Sandoz AG, Basel), *Synthesen von Tetracenchinonen* (als Kurze Mitteilung in *Chimia 20* [1966] 122 veröffentlicht).

M. Prost (Labaz S.A., Bruxelles), *Préparation de propynyl-azacycloalcanols et de leurs esters par la réaction aluminique, relations structure et activité**

Nos travaux dans la série des carbamates de carbinols propargyliques nous avaient permis d'apprécier l'intérêt du radical propargylique. Afin de varier le coefficient de partage lipide-eau ou la solubilité absolue, nous avons tenté la réaction du complexe de bromure de propargyl-Al sur des pipéridones N-substituées, pour obtenir des propynyl-4 pipéridinols-4 N-substitués et leurs esters.

Le remplacement du radical phényl par le groupement propargylique peut nous apporter des modifications plus ou moins marquées du comportement biochimique de cette série de substances.

Par l'attaque nucléophile du bromure de propargyl-Al sur les pipéridones N-substituées nous formons un complexe organométallique intermédiaire. Celui-ci est, soit traité par un anhydride d'acide pour former directement l'ester, soit hydrolysé en pipéridinol, qui est alors transformé en ester par les techniques classiques.

L'étude en spectroscopie IR des bandes de Bohlmann présentes dans les pipéridones confirme la position équatoriale du substituant sur l'atome d'azote.

Prévost et ses collaborateurs admettent un mécanisme d'attaque circulaire, sous forme allénique, du complexe de bromure de propargyl-Al sur les fonctions carbonylées. Ce mécanisme, avec sa retrotransposition complète, semble rester valable pour les azacyclanones. Les pipéridinols ou les esters isolés présentent les bandes acétyléniques vers 3300 et 2110 cm^{-1} et on note l'absence de la bande allénique vers 1950 cm^{-1}. Une faible association de la bande hydroxyle permet de présumer une prépondérance d'hydroxyle axial.

L'étude de la déshydratation du phénéthyl-1 propynyl-4 pipéridinol-4, aussi bien lors de la synthèse directe vers 140°, que lors d'un traitement par le chlorure de thionyle dans le chloroforme, permet d'identifier les oléfines endo- et exocycliques. La séparation de ces deux produits par chromatographie sur couche mince préparative et l'étude des spectres IR sont décrites. La formation conjointe de ces deux produits pourrait être attribuée à l'existence d'un mélange d'hydroxyle axial et équatorial.

Les dérivés testés montrent diverses activités pharmacodynamiques telles que: analgésie, effet antitussif et une action anesthésique locale.

Dans les grandes lignes on peut dire des relations entre structure chimique et activités pharmacodynamiques, que l'effet analgésique se retrouve surtout pour les dérivés N-aralcoylés. La fonction ester influence l'activité en ce sens, que surtout les acétates et les propionates montrent un effet biologique. *Autoréféré*

* Le mémoire sera publié dans *Helv. Chim. Acta*.

R. Buyle (European Research Associates S.A., Bruxelles), *Nouvelle synthese des dicéto-2-5-pipérazines et étude de leurs propriétés chimiques.*

P. Rys und O. A. Stamm (Technisch-Chemisches Laboratorium der eth, Zürich), *Untersuchung von Nebenprodukten bei der Applikation von Reaktivfarbstoffen*

Reaktivfarbstoffe mit einem β-Sulfato-äthylsulfonyl-Reaktivsystem zeigen je nach den Reaktionsbedingungen bei der alkalischen Hydrolyse eine oder zwei Zwischenstufen. Am Beispiel des Remazolbrillantblau R wird die Natur dieser Zwischenstufen diskutiert. Neben dem entsprechenden Vinylsulfon tritt auch der Disulfonyläthyläther intermediär als Hydrolysenprodukt auf. Seine Konstitution wurde auf Grund von Kernresonanzspektren und von Kreuzversuchen mit einem gelben Reaktivfarbstoff wahrscheinlich gemacht und durch Abbaureaktionen und eine unabhängige Synthese eindeutig bewiesen. Auf Grund dieser Ergebnisse läßt sich für den untersuchten Farbstoff ein Reaktionsverlauf postulieren, welcher die beobachteten Phänomene zwanglos erklärt und auch in bezug auf die Technologie dieser Farbstoffe zu wichtigen Konsequenzen führt. Eine ausführliche Publikation dieser Arbeit erscheint demnächst an anderer Stelle. *Autoreferat*

P. Rys (Technisch-Chemisches Laboratorium der eth, Zürich), *Hydrolysenmechanismus von Reaktivfarbstoffen*

Es wird das Reaktionsverhalten von chlorierten Heteroaromaten (als reaktive Gruppierung von Reaktivfarbstoffen) in wäßrigen, alkalischen Lösungen diskutiert. Trägt man den Logarithmus der bei konstanten *p*H-Werten ermittelten Hydrolysengeschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung als Funktion des *p*H-Wertes der Reaktionslösung auf, so ergeben sich in bestimmten *p*H-Gebieten zum Teil nichtlineare Beziehungen, deren Steigungen m folgende Werte annehmen können:

Fall A: $m = 1$	Fall C: $m > 1$
Fall B: $1 > m \geqslant 0$	Fall D: $m < 0$

Der Fall A entspricht der theoretisch erwarteten Gerade, falls die nucleophile Substitutionsreaktion nach einem Additions-Eliminierungsmechanismus verläuft, wobei die Anlagerungsstufe des Nucleophils geschwindigkeitsbegrenzend ist.

Der Fall B wurde von ACKERMANN und DUSSY[1] sowie von HORROBIN[2] untersucht. Diese Autoren stellten fest, daß der eigentlichen Substitutionsreaktion noch eine Deprotonierung des Brückengliedes, welches den Grundfarbstoff mit der reaktiven Gruppe verbindet, vorgelagert ist. Dadurch wird die reaktionsfähigere saure Form in eine reaktionsträgere basische Form übergeführt.

Der Fall C wurde an Monochlortriazinfarbstoffen gefunden und diskutiert[3]. Es kann gezeigt werden, daß eine solche *p*H-Abhängigkeit durch vorgelagerte Assoziationsgleichgewichte hervorgerufen wird. Wir konnten zudem zeigen, daß neben dem Säure-Basen-Gleichgewicht des Brückengliedes und dem vorgelagerten Assoziationsgleichgewicht noch weitere Ursachen für die nichtlineare *p*H-Abhängigkeit der alkalischen Hydrolyse verantwortlich sind. Untersuchungen über die Reaktion mit Sorbit ergaben[4], daß sich mehr als nur eine der möglichen tautomeren Formen des Reaktivsystems direkt an der nucleophilen Substitutionsreaktion beteiligen. Diese verschiedenen tautomeren Formen besitzen gegenüber verschiedenen Nucleophilen auch verschiedene Selektivitätseigenschaften. Diese Erkenntnis ist für eine gezielte Synthese von Reaktivfarbstoffen von entscheidender Bedeutung.

Ein Reaktionsverhalten, wie es der Fall D darstellt, konnte an einem Dichlortriazinfarbstoff gemessen werden[5]. Zur kinetischen Deutung dieser ungewöhnlichen *p*H-Abhängigkeit gelangt man, wenn das Säure-Basen-Gleichgewicht des Brückengliedes und die vorgelagerten Assoziationsgleichgewichte mit der Tatsache kombiniert werden, daß die vorliegenden tautomeren Formen des Reaktivsystems verschiedene Reaktionsfähigkeiten besitzen. Dadurch wird es möglich, auch die von uns für den Fall D gefundene positive (in verdünnten Farbstofflösungen) und negative (in konzentrierten Farbstofflösungen) allgemeine Basenkatalyse zu verstehen.

[1] H. ACKERMANN und P. DUSSY, *Melliand Textilber. 42* (1961) 1167; *Helv. Chim. Acta 45* (1962) 1683; H. ACKERMANN, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 454.
[2] S. HORROBIN, *J. Chem. Soc. 1963*, 4130.
[3] A. DATYNER, P. RYS und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 755.
[4] P. RYS und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 761.
[5] P. RYS und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 749.

Autoreferat

A. K. WICK (CIBA AG, Basel), *Kondensationsreaktionen von 1-Aminoanthrachinon und 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure in der Pyridin-Aluminiumchloridschmelze* (als Kurze Mitteilung in *Chimia 20* [1966] 125 veröffentlicht).

F. ELOY (European Research Associates S.A., Bruxelles), *Synthese des aminooxadiazoles.*

H. FRITZ (J. W. Goethe-Universität, Frankfurt am Main), *Experimentelle Ermittlung des Entkoppelungswinkels für die charakteristische n-π-Konjugation von Anilin-Systemen.*

Allgemeine und Physikalische Chemie

R. HÜMBELIN (Sandoz AG, Basel), *Ist die elektrostatische Energie eine freie Energie?* (als Kurze Mitteilung auf S. 151 publiziert).

A. WYTTENBACH (Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen), *Bestimmung einiger Spurenelemente in Wasser durch Aktivierungsanalyse* (als Kurze Mitteilung in *Chimia 20* [1966] 119 publiziert).

J. RICHTER (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel), *Zur Struktur der* DNS *(Desoxyribonucleinsäure)-Fäden in Lösung*

Die heute geläufige Vorstellung von der Tertiärstruktur der DNS-Fäden in Lösung ist aufgrund indirekter Meßmethoden (Lichtstreuung, Viskosimetrie, Sedimentation in der Ultrazentrifuge) und selektiver elektronenmikroskopischer Untersuchungen[1,2] gewonnen worden. Die Charakterisierung der DNS in wäßrigen Lösungen kann wie folgend geschehen:

1. Vorliegen in diskreter Länge
2. Hohe Molekulargewichte (Proben mit $M_w \cong 10^7$ lassen sich heute aus tierischen Geweben leicht isolieren)
3. Eine im allgemeinen nicht sehr breite Molekulargewichtsverteilung ($M_w/M_n \cong 2$)
4. Relativ hohe innere «Steifheit», die sich aus der Eigenart der Doppelhelix erklärt. Diese Steifheit äußert sich z. B. in einer weitgehenden Unabhängigkeit der inneren Viskosität $[\eta]$ von der Ionenstärke der Lösung.

An unserem Institut durchgeführte elektronenmikroskopische Untersuchungen[3] mit einer von THÜRKAUF et al.[4] entwickelten Gefriertrocknungspräparation widersprechen diesem Bild vom Verhalten der DNS-Fäden in Lösung. Auf unseren Bildern erscheint die DNS hochvernetzt, wobei mit steigendem Puffergehalt der Lösung eine Tendenz zu stärkerer und unregelmäßigerer Aggregation hervortritt. Obwohl die angewandten Vorsichtsmaßnahmen bei der Präparation sowie zahlreiche Beobachtungen an den Netzwerkbildern gegen eine durch die Präparation bedingte Vernetzung sprechen, so ist doch ein Artefakt nicht prinzipiell ausgeschlossen. Doch liefern auch andere elektronenmikroskopische Präparationstechniken unter bestimmten Bedingungen (die Konzentration an DNS[5], bzw. die Ionenstärke und den *p*H der Lösungen[2] betreffend) Netzwerke, nur sind jene durch die Unterdrückung der dritten Dimension nicht als räumliche Gebilde ansprechbar.

Immerhin gibt es eine Reihe von Hinweisen auf eine Vernetzung der DNS-Fäden auch aus indirekten Beobachtungen. Stichwortartig seien genannt: Die Proteincontamination selbst sehr reiner DNS-Proben, die vernetzend wirken kann; die mit Hilfe der Lichtstreuung nachgewiesene Aggregationstendenz der DNS-Fäden bei höheren Ionenstärken; der self-sharpening-Effekt bei der Ultrazentrifugation und die damit vermutlich parallel gehende Abhängigkeit des Sedimentationskoeffizienten von der Umdrehungsfrequenz ω bei sehr hohen ω. Eigene Versuche, die Vernetzung in rein wäßrigen DNS-Lösungen mit Hilfe der Abhängigkeit der Viskosität vom Geschwindigkeitsgefälle G zu demonstrieren, lieferten keine eindeutig interpretierbaren Resultate. Wie man sich leicht vorstellen kann, wird das hydrodynamische Verhalten einer hochverdünnten Lösung, die außerordentlich lange unvernetzte Fäden enthält, nicht sehr verschieden sein von dem einer gleichverdünnten Lösung, in der die gleichen Fäden vernetzt vorliegen.

Die Festkörpereigenschaften einer salzfreien wäßrigen DNS-Lösung (die den Extremfall eines gequollenen Geles darstellt) lassen sich nachweisen, indem man einen Lösungsfaden vorsichtig in reines Wasser pipettiert (Pipette muß ins Wasser eintauchen!). Ein solcher Faden läßt sich manipulieren; z. B. kann man ihn wiederholt in die Pipette zurücksaugen und wieder ins Wasser ablassen, was durch Bläschen im Lösungsfaden gut sichtbar ist. Prinzipiell sollte an einem solchen Lösungsfaden ein Elastizitätsmodul bestimmt werden können. Bei Kon-

[1] C. E. HALL und P. DOTY, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 1269.
[2] M. BEER, *J. Mol. Biol. 3* (1961) 263.
[3] J. RICHTER, F. KOLLER, A. RAMEL und M. THÜRKAUF, *Biochim. Biophys. Acta*, in Druck.
[4] M. THÜRKAUF, A. RAMEL, P. LÄUGER und W. KUHN, *5th International Congress of Electron Microscopy*, EE 10, Philadelphia 1962.
[5] C. E. HALL *J. Biophys. Biochem. Cytol. 2* (1955) 625.

zentrationen unter etwa 0,05 mg/ml wird der Effekt undeutlich, die Bläschen verschwinden.

UV-Absorptionsmessungen bei 259 mμ an salzfreien DNS-Lösungen zeigen, daß in hohen Verdünnungen selbst bei 0 °C partielle Denaturierung eintritt. Beim Auflösungsprozeß treten in der Diffusionsfront hohe Verdünnungen auf. Die DNS durchläuft also teilweise beim Auflösen in bidestilliertem Wasser (bei 0 °C) einen Denaturierungs-Renaturierungszyklus. Beim Homogenwerden der Lösung können sich zufällige H-Brücken zwischen DNS-Einzelsträngen bilden, die die Vernetzung bewerkstelligen. *Autoreferat*

P. Läuger, W. Lesslauer und E. Marti (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel), *Untersuchungen an bimolekularen Lecithinmembranen*

Die Cytoplasmamembran baut sich nach einer Modellvorstellung von Davson und Danielli aus einer bimolekularen Phospholipidschicht auf. An die Oberflächen dieser Membran, welche durch die polaren Gruppen der Phospholipide gebildet wird, sind nach dieser Vorstellung Proteine angelagert.

Vor einiger Zeit wurde bekannt, daß man auch experimentell bimolekulare Lecithinmembranen in wäßriger Lösung herstellen kann. Die Dicke einer solchen Membran, die man z. B. aus einer Kapazitätsmessung bestimmen kann, beträgt 50–60 Å, was mit der Vorstellung der bimolekularen Struktur im Einklang steht. Der elektrische Widerstand beträgt in 10^{-3} *n* NaCl-Lösung etwa 10^8 Ohm cm²; in 10^{-3} *n* NaJ ist der Widerstand um einen Faktor 10^3 kleiner. Die Konzentrationskette 10^{-2} *n* KJ/Lecithinmembran/10^{-3} *n* KJ liefert ein Jodidkonzentrationspotential von 50 mV (82% des theoretischen Wertes), das außerdem von der Anwesenheit hoher Chlorid-Konzentrationen unabhängig ist. *Autoreferat*

Hans J. Kuhn (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel), *Kautschukgele als Generatoren technisch nutzbarer mechanischer Arbeit*

Ein Generator, der mechanische oder elektrische Kräfte erzeugen soll, muß notwendigerweise dem ersten und dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik genügen, d. h. der Generator darf erstens nur verschiedene Energieformen ineinander umwandeln, und er darf nicht dadurch Arbeit leisten, daß er nur Wärme aus einem Wärmebad zur Energieumwandlung verwendet. Wir sagen, einem isotherm und isobar arbeitenden Generator müsse Freie Enthalpie zur Verfügung stehen. Beispielsweise besitzt 1 kg Meerwasser bei 20 °C gegenüber einem See, der 10^{-2} N an NaCl ist, eine Freie Energie, die eine Masse von 1 kg bis zu 12 km gegen die Schwere zu heben vermag.

Ein Experiment zeigt, daß man zur Verfügung gestellte Freie Enthalpie mit Hilfe von elastischen, quellbaren Lamellen in mechanische Arbeit direkt, ohne Ventile, umwandeln kann. Dazu werden acht Kautschukbänder an einer achtzähligen drehbaren Kurbelwelle und an einer festen Achse derart befestigt, daß die Strippen um 60% bis 100% ihrer ursprünglichen Länge gedehnt sind. Die Apparatur wird anschließend so in Benzol eingetaucht, daß die feste Achse und die Achse der Kurbelwelle mit der Benzoloberfläche zusammenfallen. Die Lamellen, die in das Benzol eintauchen, quellen auf. Bei gleicher Länge wird die Rückstellkraft der gequollenen Lamellen kleiner als diejenige der ungequollenen Lamellen. Deshalb erzeugen die Lamellen ein Drehmoment um die Achse der Kurbelwelle. Wird über dem Benzol mit Hilfe eines schwachen Luftstroms ein kleinerer Benzoldampfdruck als der Sättigungsdruck aufrechterhalten, so entsteht ein stationärer Bewegungszustand. Das Drehmoment, das die Kautschukstrippen erzeugen, steht im Gleichgewicht mit dem Drehmoment der mechanischen Reibung und einem äußeren Drehmoment. Die Freie Enthalpie, die beim isothermen Verdampfen von reinem, flüssigem Benzol gegen praktisch benzolfreie Luft zur Verfügung steht, kann so teilweise in mechanische Energie umgewandelt werden. Die beschriebene Apparatur könnte in einer Viertelstunde eine Masse von 50 g um 15 cm gegen die Schwere heben.

Anhand von schematisierten Motoren, deren Elemente aus elastischen, quellbaren Lamellen bestehen, wurde gezeigt, daß solche Apparate sowohl chemische Energie in mechanische Arbeit, als auch mechanische Energie in chemische Arbeit umwandeln können. Es sind aber nicht alle denkbaren Maschinen, die Freie Enthalpie in mechanische Arbeit mit Hilfe von elastischen Lamellen umzuwandeln vermögen, realisierbar. Es ist nicht möglich, ein Perpetuum mobile dritter Art zu konstruieren, d. h. es ist nicht möglich, eine periodisch arbeitende Vorrichtung aus elastischen Lamellen zu bauen, welche die zur Verfügung gestellte Freie Enthalpie vollständig als mechanische Arbeit an die Umgebung abzugeben vermag. Mit Hilfe einer thermodynamischen Schlußweise[1] kann man zeigen, daß die Unmöglichkeit eines Perpetuum mobiles dritter Art äquivalent zur Aussage ist, daß die Länge einer ideal elastischen Lamelle keine Zustandsfunktion von Belastung, chemischer Zusammensetzung und Temperatur sein kann. An Lamellen aus Poly-(acrylsäure) und Poly-(vinylalkohol) ist experimentell gezeigt worden, daß Längenänderungen solcher Folien tatsächlich vom Weg abhängen, auf dem die Änderungen in der Ebene von Belastung und Molenzahl des Quellungsmittels vorgenommen werden. Die thermodynamische Analyse zeigt weiter, daß man mit Hilfe eines universellen Maßstabes den Meterlängen doch Zustandsgrößen zuordnen kann. Damit ist ein bisher unbekanntes physikalisches Ordnungsprinzip im Bereich der makroskopischen Erscheinungen aufgezeigt worden.

[1] Hans J. Kuhn, The Concept of Length in the Thermodynamics of Elastic Bodies, *J. Physic. Chem. 70* (April-Heft 1966).

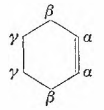
Autoreferat

F. Battig, H. Bieler und P. Jordan (Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich), *Verteilung von Tritium-Rückstoßatomen in Cyclohexen*

Zur Untersuchung der Einbauwahrscheinlichkeit für Tritium-Rückstoßatome in die verschiedenen Stellen von Cyclohexen wurde dieses in flüssiger Phase zusammen mit Lithiumcarbonat einem Fluß von $2 \cdot 10^{11}$ langsamen Neutronen $cm^{-2} sec^{-1}$ im Saphir-Reaktor Würenlingen ausgesetzt, wobei der integrierte Fluß zwischen $1{,}5 \cdot 10^{15}$ und $1{,}5 \cdot 10^{16}$ Neutronen cm^{-2} variiert wurde.

Die radiogaschromatographische Untersuchung der bei der Bestrahlung gebildeten Produkte ergab als wichtigste Komponenten Wasserstoff, Methan, Cyclohexen und Cyclohexan. Die Menge, Aktivität sowie die spezifische Aktivität dieser Verbindungen wurde quantitativ bestimmt. Ein Teil der in sehr geringer Konzentration gebildeten weiteren Nebenprodukte wurde massenspektrometrisch identifiziert, der restliche Teil bestand nach den gefundenen Molekulargewichten aus einfach und mehrfach ungesättigten C_4-, C_5- und C_6-Kohlenwasserstoffen.

Die Tritiumverteilung auf die verschiedenen Stellen im Cyclohexen wurde durch chemischen Abbau nach Methoden ermittelt, die frei von unkontrollierbaren Wasserstoffaustauschreaktionen waren. Als relative Tritiumkonzentration an den in bezug auf die Doppelbindung symmetrisch angeordneten Kohlenstoffpaaren erhielt man für $\alpha = 0{,}41$; $\beta = 0{,}33$; $\gamma = 0{,}26$.



Diese Verteilung war unabhängig von der absorbierten Strahlungsdosis.

In Blindversuchen wurde der Beitrag der strahlungschemisch induzierten Reaktionen ermittelt. Zu diesem Zweck setzte man ein homogenes Gemisch von Cyclohexen mit kleinen Mengen von tritiummarkiertem Äthanol der üblichen Reaktorstrahlung aus. Dabei wurde die Wirkung der bei der Kernreaktion $^{6}Li(n,\alpha)^{3}H$ auftretenden α-Teilchen und Tritonen simuliert, indem das Lithiumsalz durch Boroxid und somit die obige Kernreaktion durch die Kernumwandlung $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$ ersetzt wurde. Das in Cyclohexen eingebaute Tritium war völlig anders verteilt als in den Versuchen mit Lithiumcarbonat: $\alpha = 0$; $\beta = 0{,}86$; $\gamma = 0{,}14$. Auch die Verteilung auf die anderen Reaktionsprodukte war grundlegend verschieden.

Eine ausführliche Beschreibung dieser Versuche wird in Kürze an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Diese Arbeit wurde durch einen Kredit des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung ermöglicht. *Autoreferat*

W. Oberhänsli (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), *Die Röntgen-Strukturanalyse eines 9β,10α-Steroides* (wird voraussichtlich in den *Helv. Chim. Acta* publiziert).

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Februar 1966, verglichen mit Februar des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Februar 1966	Total Jan.-Febr. 1966	Februar 1965	Total Jan.-Febr. 1965	Februar 1966	Total Jan.-Febr. 1966	Februar 1965	Total Jan.-Febr. 1965
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	2934	5922	3006	5852	13581	26292	14272	28657
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	69054	131738	61638	116976	42281	84328	43990	88756
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	48898	98608	40216	83858	7348	16370	7662	14082
Düngemittel	*31a*	488	910	59	140	3900	6455	4246	6545
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	51491	100012	52034	103449	8768	17810	11181	23262
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	9618	17192	9433	17493	6771	11521	4838	9238
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	5163	10616	4461	9261	3467	6733	2786	5985
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	550	1053	445	888	1592	2982	1236	2660
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	167	271	242	468	319	702	363	677
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	*37c*	21	39	19	34	343	846	251	684
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	15162	31666	13002	22742	7441	16826	6946	14145
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	12634	23820	11637	21033	23283	45258	20676	43513
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div.e	3441	6320	3378	6727	11550	24839	13636	27301
Total		219621	428167	199570	388921	130644	260962	132083	265505
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:			+ 10,0 %		+ 10,1 %		−1,1 %		−1,7 %

Zur Beachtung. Die Ergebnisse der Monatsstatistik, die noch Abänderungen erfahren können, sind als provisorisch zu betrachten. Die endgültigen Resultate erfolgen in der Jahresstatistik.

a Ohne Position 3101. – *b* Ohne Position 3607.10 – *c* Nur Position 3708.01. – *d* Ohne Position 3907. – *e* 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* 2705.01, 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – *40* 4006.10/20/30. – *48* 4812.01. – *59* 5910.01

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Februar 1966, kumulativ für Januar – Februar 1966, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Februar 1966	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Febr. 1966	Februar 1965	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Febr. 1965
Maschinen und Apparate	238 412	22,1	463 424	225 411	23,0	416 545
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	65 084	6,0	126 851	59 342	6,1	106 147
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	45 871	4,3	85 862	40 844	4,2	78 085
Diverse Fahrzeuge	5 630	0,5	15 732	4 922	0,5	8 754
Diverse Metalle	71 184	6,6	135 962	58 112	5,9	109 186
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	42 155	3,9	77 269	30 729	3,1	61 048
Uhren	141 757	13,1	255 133	123 396	12,6	223 410
Chemische Erzeugnisse	219 621	20,4	428 167	199 570	20,4	388 921
Textilien*	121 348	11,2	229 930	115 676	11,8	217 637
Erzeugnisse übriger Industrien	128 213	11,9	248 201	121 928	12,4	232 166
Total	1 079 275	100,0	2 066 531	979 930	100,0	1 841 899
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 10,1 %		+ 12,2 %			

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Februar 1966	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Febr. 1966	Februar 1965	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Febr. 1965
Maschinen und Apparate	152 075	11,2	273 545	112 695	9,2	225 149
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	61 370	4,5	116 794	57 580	4,7	105 995
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	33 215	2,4	53 315	22 920	1,9	43 003
Diverse Fahrzeuge	157 667	11,6	260 501	104 766	8,5	219 460
Diverse Metalle	154 461	11,4	295 218	168 660	13,7	328 470
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	48 176	3,6	76 084	36 707	3,0	78 279
Uhren	6 188	0,5	11 113	5 698	0,5	10 248
Chemische Erzeugnisse	130 644	9,6	260 962	132 083	10,8	265 505
Textilien*	131 902	9,7	253 207	137 360	11,2	258 721
Erzeugnisse übriger Industrien	482 010	35,5	956 071	446 829	36,5	875 625
Total	1 357 708	100,0	2 556 810	1 225 298	100,0	2 410 455
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 10,8 %		+ 6,1 %			

* Ohne Position 5910.01

Indien

Eine am 7. Februar 1966 veröffentlichte Positivliste enthält nur mehr 110 Farben, für welche die Einfuhrgenehmigung erteilt wird. Die Einfuhr aller nicht auf dieser Liste enthaltenen Farben ist inskünftig nicht mehr gestattet.

Sambia

Am 4. Januar 1966 trat ein neuer Zolltarif in Kraft. Er enthält keine Präferenzzölle mehr, so daß Einfuhren aus Großbritannien und den anderen Commonwealth-Ländern keine Vorzugsbehandlung mehr erfahren.

Kolumbien

Gemäß Dekret Nr. 564 vom 9. März 1966 wurden u. a. folgende Zollsätze abgeändert (in Klammern bisherige Ansätze): Gebrauchsfertige Pflanzenschutzmittel 15% (30%), Fungizid Maneb in Form des reinen Wirkstoffes 15% (2%), Reis-Herbizid STAM (3,4-Dichloropropionanilid) 2% (neue Unterposition), gebrauchsfertige Emulgatoren 35% (60%), Polystyrol und Polyvinyl-Derivate 40% (25%).

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Einführung in die praktische Biochemie für Studenten der Medizin Pharmazie und Biologie. Von H. Aebi. XII + 382 Seiten. Verlag Karger, Basel/New York 1965. Gebunden Fr. 58.–. – Der Inhalt dieses Bandes entspricht genau dem Titel. Es handelt sich wirklich um eine Einführung in die praktische Biochemie, die dem Studenten während der Durchführung des praktischen Kurses helfen soll. Der Band soll auf dem Laboratoriumstisch aufliegen, während vollständige, theoretische Texte besser zu Hause oder in der Bibliothek gelesen werden. Die Gliederung entspricht einem modernen sich normal entfaltenden Kurs. Alle Anleitungen und Darstellungen sind außergewöhnlich klar, präzis und verständlich. Besonders nützlich sind die jedem Kapitel vorangehenden Zusammenfassungen der theoretischen Grundlagen des bearbeiteten Gebietes und der benutzten Methoden. Diese Zusammenfassungen sind gerade knapp genug gefaßt, um es zu ermöglichen, sie im praktischen Kurs selbst nochmals zu lesen, und somit von der praktischen Durchführung gewisser Handhabungen den größten Lernnutzen zu ziehen. – Wie auch im Vorwort vermerkt, wurden klinisch-chemische Untersuchungen nicht in diese praktische Einführung aufgenommen, im Sinne einer Arbeitsteilung mit dem bereits erschienenen Lehrbuch für klinische Chemie von PD Dr. R. Richterich. Diese Arbeitsteilung erlaubte denn auch die etwas eingehendere Behandlung spezifischer biochemischer Methoden, unter Mitberücksichtigung moderner Trennungsverfahren und analytischer Techniken. – In seiner Klarheit wird der Band, der bei aller Einfachheit der Ausdrucksweise doch eine recht weitgehende Darstellung der heutigen biochemischen Methodik gibt, vielen Studierenden der Medizin, Veterinärmedizin, Pharmazie und Biologie, und auch manchem bereits diplomierten Mediziner wertvolle Dienste leisten. *A. E. Renold*

Neuzeitliche Fabrikation von Schokoladen und Schokoladenwaren. Von R. Parlow. VIII + 141 Seiten. Technischer Verlag Cram, Berlin 1965. Gebunden DM 19,80. – Das vorliegende Buch ist in seiner Art eine Einführung in die Technologie der Kakaoverarbeitung und der Schokoladenherstellung. Es werden dabei bemerkenswert viele Einzelheiten angeschnitten; die Art und Weise ihrer Darstellung fordert aber vom Leser bereits weitgehende Vorkenntnisse für das Verständnis der Zusammenhänge. Der Verfasser wählte sehr oft stark einschränkende Formulierungen und wird damit den tatsächlichen Verhältnissen nicht immer gerecht. Leider sind verschiedene sachliche Ungenauigkeiten vorhanden, die der Fachmann als störend empfindet. Druck und Ausstattung des Buches sind gut. Es wird gute Dienste da leisten, wo eine *Übersicht* über heute verwendete Herstellungsverfahren für Kakaoerzeugnisse genügt. *H. W. Buser*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Quantitative mikrochemische Analyse der Mineralien und Erze. Praktische Anleitung. Von I. P. Alimarin und B. I. Frid. XIV + 372 Seiten. Verlag Steinkopff, Dresden 1965. Gebunden MDN 48,60.

Advances in Organic Chemistry: Methods and Results, Vol. 5. Herausgegeben von R. A. Raphael, E. C. Taylor und H. Wynberg. VIII + 337 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 105 s.

Macromolecules in Solution. Von H. Morawetz. High Polymers, Vol. 21. XVI + 495 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 125 s.

Diffusional Separation Processes: Theory, Design and Evaluation. Von E. D. Oliver. XVI + 444 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 105 s.

Introduction to Ligand Fields. Von B. N. Figgis. X + 351 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 72 s.

Chemie und Lebensstandard. Von C. Wurster. 46 Seiten. Herausgegeben von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein. 2., überarbeitete Auflage. Gebunden.

Elemental Sulphur. Chemistry and Physics. Herausgegeben von B. Meyer unter Mitwirkung von N. Kharasch. X + 390 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 113 s.

Handbuch der experimentellen Pharmakologie. Begründet von A. Heffter. Fortgeführt von W. Heubner. Ergänzungswerk. Herausgegeben von O. Eichler und A. Farah. Band 17: *Ions alcalino-terreux.* Teil 1: *Systèmes isolés.* Von Z. M. Bacq. XX + 574 Seiten. Gebunden DM 148,–. Teil 2: *Organismes entiers.* XX + 1068 Seiten. Gebunden DM 198,–. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1964.

Peptides. Proceedings of the Sixth European Peptide Symposium, Athene 1963. Herausgegeben von L. Zervas. XVI + 386 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York 1966. Gebunden $17.50.

La chimie des stéroides. Par W. Klyne. Collection Enseignement de la chimie, publiée sous la direction de A. Casadevall. 256 pages. Gauthier-Villars, Paris 1966. Broché 36 F.

The Chemistry of the Carbonyl Group. Von S. Patai. The Chemistry of Functional Group, Vol. 2, herausgegeben von S. Patai. XII + 1027 Seiten. Interscience (Wiley), London/New York/Sydney 1966. Gebunden 220 s.

L'enseignement de la chimie au niveau universitaire. Par G. Ourisson. Collection «L'éducation en Europe», Conseil de la Coopération Culturelle, 1966. 139 pages. Broché 6 F.

Cahiers de synthèse organique. Méthodes et tableaux d'application. Vol. XII: *Cyclisations* (suite et fin). Par J. Mathieu, A. Allais et J. Valls. Publiée sous la direction de L. Velluz. 294 pages. Masson, Paris 1966. Cartonné toile 120 F.

Nouveau traité de chimie minérale. Tome II, 1er fascicule: *Lithium, Sodium.* Publié sous la direction de P. Pascal par A. Chrétien, R. Kohlmuller, P. Pascal et A.-P. Rollet. 1048 pages. Masson, Paris 1966. Cartonné toile 197 F.

Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. 5. Von A. R. Katritzky. XIV + 395 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Geben $ 16.00.

The Structure of Atoms and Molecules. Von V. Kondratyev. Übersetzt aus dem Russischen von G. Yankovsky. 530 Seiten. Dover Publications, New York 1965. Steif geheftet $ 2.50.

Einführung in die Grundlagen der chemischen Materialprüfung. Von G. Gottschalk. Analytische Chemie in Theorie und Praxis, herausgegeben von E. Blasius und G. Gottschalk, Band 1. XVI + 188 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1966. Kartoniert DM 21,60.

Thermodynamics of Molten Salt Mixtures. Von J. Lumsden. 351 Seiten. Academic Press, London/New York 1966. Gebunden 79 s.

Applied Bessel Functions. Von F. E. Relton. VI + 191 Seiten. Dover Publications, New York 1965. Broschiert $ 1.85.

Mass Spectrometry. A NATO Advanced Study Institute on Theory, Design and Applications held in Glasgow, August 1964. Herausgegeben von R. I. Reed. X + 463 Seiten. Academic Press, London/New York 1965. Gebunden 105 s.

Applications of Mass Spectrometry to Organic Chemistry. Von R. I. Reed. X + 256 Seiten. Academic Press, London/New York 1966. Gebunden 63 s.

Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids, Vol. VIII, Part 3: *Chromatography.* Herausgegeben von R. T. Holman. Seiten 301 bis 420. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Toronto/Frankfurt 1966. Broschiert 40 s.

Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie. Von H. Siebert. Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Band VII. VIII + 209 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Gebunden DM 39,60.

Mathematics and Statistics for Chemists. Von C. J. Brookes, I. G. Betteley und S. M. Loxston. VIII + 418 Seiten. John Wiley, London/New York/Sydney 1966. Gebunden 50 s.

Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). Herausgegeben von E. Müller. Band VI, Teil 4: *Sauerstoffverbindungen I 4.*, völlig neu gestaltete Auflage. XLVIII + 787 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1966. Gebunden DM 220,– (Subskriptionspreis DM 198,–).

Die Chemische Industrie der Schweiz und ihre Nebenprodukte, Band 1. 11., vollständig neu zusammengestellte Auflage. 295 Seiten. Verlag für Wirtschaftsliteratur, Zürich 1966. Gebunden Fr. 34.–.

Über die Einführung von Fluor in organische Verbindungen und zur Kenntnis der Fluorierung des Chloracetaldehyds mit Schwefeltetrafluorid. Von F. Asinger, B. Fell und J. M. J. Tetteroo. Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 1562. 109 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1966. Broschiert DM 63,–.

CHIMIA

Volumen 20 Fasc. 6 1966 Pag. 165–196

Die Anwendung der Elektronenspinresonanz in der Biochemie*

Von G. SCHOFFA

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe (DBR)

Die Bedeutung der Elektronenspinresonanz (ESR) auf dem Gebiete der Biochemie nahm in den letzten Jahren laufend zu, nicht zuletzt infolge der Erhöhung der Empfindlichkeit der ESR-Spektrometer und durch die Entwicklung spezieller, für Arbeiten an biochemischen Systemen erforderlicher Meßtechniken. Die Aufgabe dieser zusammenfassenden Darstellung soll es vorwiegend sein, die verschiedenen Möglichkeiten für die Anwendung der ESR in der Biochemie zu skizzieren. Das inzwischen stark angeschwollene Schrifttum kann hier nicht vollständig berücksichtigt werden, sondern es wird auf die bisher erschienenen zusammenfassenden Darstellungen verwiesen[1, 2, 3]. Hier soll vorzugsweise das inzwischen erschienene, in diesen Monographien nicht enthaltene Schrifttum berücksichtigt werden. Die Anwendung der ESR auf dem Gebiete der Photosynthese wird hier nicht behandelt, da erst neulich darüber eine zusammenfassende Arbeit veröffentlicht wurde[4].

I. Die physikalischen Grundlagen der ESR-Spektroskopie

Es soll hier nur soweit auf die physikalischen Grundlagen der ESR-Spektroskopie eingegangen werden, als dies für das Verständnis der nachfolgenden Kapitel unerläßlich ist.

Die ESR ist ein physikalisches Verfahren zur Messung der ungepaarten Elektronen in der Materie. In Biochemikalien findet man ungepaarte Elektronen in

1. paramagnetischen Komplexen oder Chelaten der Übergangselemente,
2. freien Radikalen,
3. Charge-Transfer- oder Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen und
4. in Molekülen im Triplettzustand.

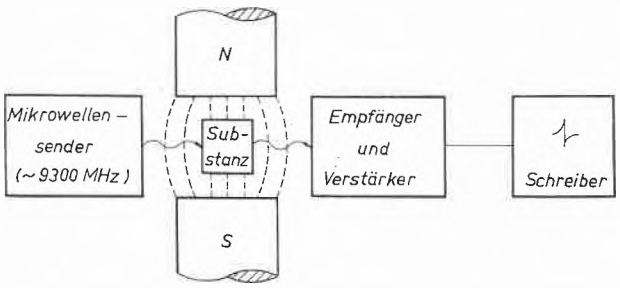


Abb. 1. Prinzipieller Aufbau eines ESR-Spektrometers

Zur Messung der ESR werden die Substanzen mit ungepaarten Elektronen in ein homogenes Magnetfeld eingeführt (Abb. 1), wodurch die ungepaarten Elektronen in Richtung des Magnetfeldes polarisiert werden. Die Projektion des Vektors des magnetischen Moments des Elektrons ist dann z. B. bei freien Radikalen entweder entlang oder entgegengesetzt zum Vektor des äußeren Magnetfeldes gerichtet (Abb. 2). Dabei präzessieren die

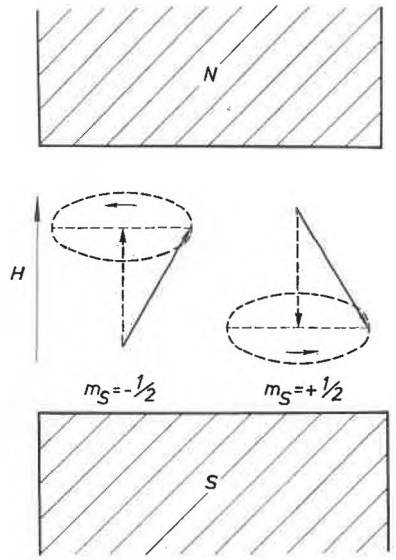


Abb. 2. Die zwei möglichen Orientierungen und die Präzession der magnetischen Momente von ungepaarten Elektronen mit $S = 1/2$ in einem äußeren Magnetfeld. Die Orientierung $m_S = -1/2$ ist energetisch günstiger. Bei Einstrahlung der elektromagnetischen Strahlung, deren Frequenz der Präzessionsfrequenz des Elektrons gleich ist, gehen einige Elektronen aus der Orientierung $m_S = -1/2$ in die Orientierung $m_S = +1/2$ über. Dabei wird die elektromagnetische Strahlung absorbiert und die Absorptionsrate mit einem ESR-Spektrometer gemessen

ungepaarten Elektronen um die Richtung des äußeren Magnetfeldes. Die Präzessionsfrequenz nimmt mit der zunehmenden Magnetfeldstärke zu. Strahlt man nun senkrecht zum äußeren Magnetfeld in die Substanz elektromagnetische Strahlung ein, deren Frequenz genau der Präzessionsfrequenz der ungepaarten Elektronen im Magnetfeld entspricht, so ändern einige in Richtung des äußeren Magnetfeldes liegende Elektronen ihre Polarisationsrichtung, und zwar entgegengesetzt zum äußeren

* Vortrag, gehalten in Basel am 24. Februar 1966 auf Einladung der Basler Chemischen Gesellschaft.

Magnetfeld. Hierbei wird ein Teil der eingestrahlten elektromagnetischen Strahlung absorbiert.

In der ESR-Spektroskopie wird also die Schwächung der eingestrahlten elektromagnetischen Strahlung durch die im Magnetfeld sich befindenden ungepaarten Elektronen gemessen. Hierbei hält man meist die Frequenz der elektromagnetischen Strahlung konstant und verändert die magnetische Feldstärke solange, bis die Präzessionsfrequenz der im Magnetfeld sich befindenden Elektronen der Frequenz der Strahlung gleich ist, also eine Resonanz zwischen dem Elektronenspin und der elektromagnetischen Strahlung eintritt. Die Größe der Magnetfeldstärke, bei der diese Resonanz zu erwarten ist, beträgt

$$H = \frac{h\nu}{g\beta},$$

worin h die Plancksche Konstante, ν die Frequenz der elektromagnetischen Strahlung, β das Bohrsche Magneton und g der g-Faktor oder spektroskopischer Aufspaltungsfaktor ist.

Bei freien Radikalen ist der g-Faktor annähernd gleich dem Wert des Landé-Faktors und beträgt 2,0. Setzt man die bekannten Konstanten h, β und $g=2$ in die obige Gleichung ein, so erhält man

$$H \text{ (in Gauß)} = \frac{\nu \text{ (in MHz)}}{2{,}8045},$$

d. h. bei Einstrahlung von z. B. 9240 MHz würde die Resonanz bei 3300 Gauß liegen. Es ist heute üblich, diese Frequenz und diese Feldstärke in der ESR-Spektroskopie anzuwenden.

In vielen Komplexen oder Chelaten der Übergangselemente befinden sich die ungepaarten Elektronen von Übergangselementen in elektrischen und magnetischen Kraftfeldern, die von den sie umgebenden Liganden erzeugt werden. Diese Kraftfelder können u. a. bewirken, daß die ESR-Absorption bei einer anderen Feldstärke als oben angegeben stattfindet. Dieser von der Substanz herrührende Sachverhalt wird dadurch beschrieben, daß jeder Substanz ein sogenannter g-Faktor zugeschrieben wird. Man erhält ihn aus dem Experiment nach der Beziehung

$$g = \frac{h\nu}{\beta H_0} = 0{,}71444\,\frac{\nu \text{ (in MHz)}}{H_0 \text{ (in Gauß)}},$$

wobei H_0 die Magnetfeldstärke ist, bei der das Maximum der Absorption der elektromagnetischen Strahlung erhalten wurde.

Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, daß man aus den Messungen des g-Faktors verschiedene Schlußfolgerungen über die Natur der gemessenen Substanz ziehen kann. Dies bezieht sich aber vorwiegend auf die Substanzen mit stark abweichenden g-Faktoren.

Die ungepaarte Elektronen beeinflussenden elektrischen und magnetischen Felder führen jedoch nicht nur zur Verschiebung der Lage der ESR-Linien, sondern auch vielfach zur Aufspaltung der Linien. Für biochemische Anwendung besonders wichtige Aufspaltung ist die *Hyperfeinstruktur* (Hfs). Sie beruht darauf, daß die ungepaarten Elektronen sich nicht nur in einem äußeren Magnetfeld, sondern gleichzeitig in wesentlich schwächeren Magnetfeldern befinden, die von den magnetischen Momenten einiger Atomkerne herrühren. Die Atomkerne, die ein resultierendes magnetisches Moment aufweisen, haben die magnetische Spinquantenzahl $I \neq 0$. Dazu gehören z. B.

^{1}H mit $I=1/2$	^{19}F mit $I=1/2$
^{2}H mit $I=1$	^{35}Cl und ^{37}Cl mit $I=3/2$
^{14}N mit $I=1$	^{55}Mn mit $I=5/2$
^{15}N mit $I=1/2$	^{57}Fe mit $I=1/2$ usw.

Viele andere, in organischen Stoffen häufig vorkommende Kerne haben $I=0$, z. B. ^{12}C, ^{16}O, ^{32}S usw., und geben daher keine Hyperfeinstruktur.

Die Zahl der Hfs-Linien ist im Falle eines Kerns in Nachbarschaft des ungepaarten Elektrons gleich $2I+1$. Die Position der zwei Hfs-Linien auf der Magnetfeldskala ist bei $I = 1/2$

$$H_{1,2} = \frac{h\nu}{g\beta} \pm \Delta H,$$

wobei ΔH das vom Atomkern erzeugte Magnetfeld ist.

Bei mehreren benachbarten Kernen mit $I \neq 0$ findet man kompliziertere Hfs-Spektren. Auf die Deutung dieser Spektren kann hier nicht eingegangen werden.

II. Komplexe oder Chelate der Übergangselemente

Die ESR-Untersuchungen an biochemischen Komplexen oder Chelaten (künftig nur als Komplexe bezeichnet) erstrecken sich hauptsächlich in zwei Richtungen:

1. Die Identifizierung der paramagnetischen Ionen und
2. die Wertigkeitsbestimmungen von paramagnetischen Ionen.

Die Identifizierung von paramagnetischen Ionen in biochemischen Komplexen ist in günstigen Fällen möglich:

a) durch die typische Position des ESR-Spektrums auf der Feldstärkeskala, d.h. durch die Messung des g-Faktors, und
b) durch die Messung der für einige Übergangselemente typischen Hyperfeinstruktur.

Die Identifizierung der paramagnetischen Ionen in biochemischen Komplexen durch die Bestimmung des g-Faktors gelingt oft besonders gut bei *Eisen*komplexen. Man kann hier verschiedene Fälle unterscheiden.

Typisch für die Fe(III)-Komplexe sind die oft gefundenen $g=4{,}3$ oder aber auch $g_{\parallel}=2$ und $g_{\perp}=6$. Solche starken Abweichungen vom $g=2{,}0023$ für ein freies Elektron beruhen darauf[5], daß bereits ohne Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes die ungepaarten Elektronen des Fe(III)-Ions ihre Spins im Kristallfeld der Liganden teilweise ausrichten. Beim Zuschalten des äußeren

Magnetfeldes präzessieren sie daher mit einer anderen Frequenz als im Falle des freien Elektrons.

Verschiedene biochemische Fe(III)-Komplexe mit $g = 4{,}3$ sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I. Fe(III)-Komplexe mit $g \approx 4{,}3$

Hämatin	G. SCHOFFA[6]
Ferrihämoglobin	G. SCHOFFA[6]
Ferrimyoglobin	A. EHRENBERG[7]
Peroxydase	A. EHRENBERG[7] Y. MORITA und H. S. MASON[9]
Xanthinoxydase	G. PALMER, R. C. BRAY und H. E. BEINERT[10], Lit. 1, Zitate 121, 122
Pyrocatechase	T. NAKAZAWA, Y. KOJIMA, H. FUJISAWA, M. NOZAKI und O. HAYASHI[11]
Fe-Transferrin und Fe-Conalbumin	R. AASA, B. G. MALMSTRÖM, P. SALTMAN und T. VÄNNGARD[12]
Fe-Fructose	R. AASA, B. G. MALMSTRÖM, P. SALTMAN und T. VÄNNGARD[14]
Ferrichrom A	H. H. WICKMAN, M. P. KLEIN und D. A. SHIRLEY[13]
Dopamin-β-Hydroxylase	W. E. BLUMBERG, M. GOLDSTEIN, E. LAUBER und J. PEISACH[15]
Cytochrom-Reduktase	H. E. BEINERT und R. H. SANDS[16] H. E. BEINERT und G. PALMER[17]
DPNH-Dehydrogenase	H. E. BEINERT und R. H. SANDS[18]
Submitochondreale Partikel	R. H. SANDS und H. E. BEINERT[19]

Die Fe(III)-Komplexe mit $g_{\parallel} = 2$ und $g_{\perp} = 6$ kommen ebenfalls in vielen biochemisch interessanten Substanzen vor (Tabelle II). In Einkristallen, z. B. des Ferrimyoglobin-Fluorids, findet man parallel zur Symmetrieachse des Porphyrinringes $g_{\parallel} = 2$ und senkrecht dazu $g_{\perp} = 6$. Die beiden g-Faktoren kann man auch in polykristallinen Proben erhalten (Lit. 1, S. 35).

Tabelle II. Fe(III)-Komplexe mit $g_{\parallel} \approx 2$ und $g_{\perp} \approx 6$

Hämoglobin- und Myoglobin-Verbindungen	Lit. 1, Zitate 69, 71, 73, 74, 76, 212, 253, 245, 254, 271, 330, 332, 333, 604 sowie G. SCHOFFA[6] H. REIN und O. RISTAU[20] H. REIN, O. RISTAU und F. JUNG[21] A. EHRENBERG[22]
Hämoglobin M	A. HAYASHI, A. SHIMIZU, Y. YAMAMURA und H. WATARI[24]
Bakterielle Häm-Proteine	A. EHRENBERG und M. D. KAMEN[23]
Peroxydase	A. EHRENBERG[7] Y. MORITA und H. S. MASON[9]
Cytochrom c	W. GORDY und H. N. REXROAD, Lit. 2, Seite 263

Im Falle der Fe(II)-Komplexe erhält man bei Zimmertemperatur gewöhnlich keine ESR-Absorption. Dies kann einmal darauf beruhen, daß es sich um kovalent gebundene Fe(II)-Komplexe handelt, bei denen die sechs Elektronen auf der 3*d*-Elektronenschale des Eisen-Ions gepaart und die Komplexe daher diamagnetisch sind. Das Fehlen des ESR-Signals bei ionogen gebundenen Fe(II)-Komplexen mit vier ungepaarten Elektronen auf der 3*d*-Schale beruht meist auf einer sehr kleinen Spin-Gitter-Relaxationszeit bei Zimmertemperatur. Die Fe(II)-Komplexe sind daher kaum untersucht. So kennt man noch heute keine ESR-Messungen vom reduzierten Hämoglobin oder Myoglobin. Bei 4,2 °K dürfte in vielen Fällen die Spin-Gitter-Relaxationszeit länger werden, so daß man die ESR-Spektren von vielen Fe(II)-Komplexen registrieren könnte.

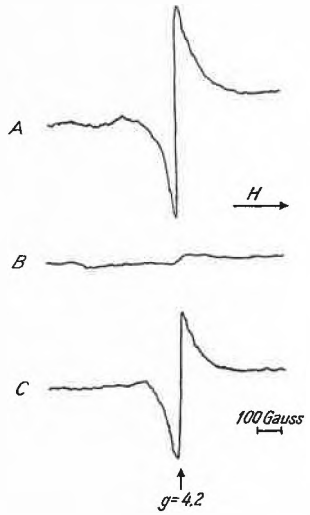


Abb. 3

A. Das ESR-Spektrum von nativer Pyrocatechase. Das Signal bei $g = 4{,}2$ stammt vom dreiwertigen Eisen in Pyrocatechase
B. Das Verschwinden des Signals bei Titration mit Catechin infolge des Wertigkeitswechsels Fe(III) → Fe(II)
C. Die Reoxydation des Fe(II) durch Luftsauerstoff. Alle Messungen wurden bei −150 °C ausgeführt und, wie in der ESR-Spektroskopie üblich, als erste Ableitung der Mikrowellenabsorption registriert[11].

Das Fehlen des ESR-Signals in Fe(II)-Komplexen wurde oft zur Untersuchung der Wertigkeitsänderung $Fe^{+++} \leftrightarrow Fe^{++}$ ausgenutzt. Ein Beispiel dafür ist auf der Abb. 3 zu sehen[11]. Aus den ESR-Spektren ist zu entnehmen, daß die Oxydation des Catechins durch die Pyrocatechase mit der Reduktion des Fe(III) zum Fe(II) einhergeht. Das Fe(II) läßt sich dann durch den Luftsauerstoff zum Fe(III) reoxydieren.

Ein weiteres Beispiel ist das Verschwinden des ESR-Signals bei $g = 4{,}3$ bei Titration der Cytochromreduktase mit DPNH[16] sowie bei der Titration der DPNH-Dehydrogenase mit DPNH oder Succinat[18].

Die Fe(III)-Komplexe mit $g_{\parallel} = 2$ und $g_{\perp} = 6$ gehören zu den sogenannten «High spin»-Komplexen. Bei diesen Komplexen ist oft einer der Liganden stärker elektronegativ (z. B. F, Cl, OH^-, usw.). Ihre magnetische Suszeptibilität entspricht ungefähr der des freien Fe(III)-Ions.

Eine andere Gruppe der Fe(III)-Komplexe bilden die sogenannten «Low spin»-Komplexe. Die magnetische Suszeptibilität dieser Komplexe ist gegenüber der Suszeptibilität des freien Fe(III)-Ions stark reduziert und entspricht ungefähr der Suszeptibilität eines freien Elektrons. Der g-Faktor der «Low spin»-Komplexe liegt bei etwa 2. So sind z. B. die g-Faktoren des typischen «Low spin»-Komplexes Ferrihämoglobin-Azid[25]: $g_x = 1{,}72$, $g_y = 2{,}22$ und $g_z = 2{,}80$.

Die Theorie der «High spin»- und «Low spin»-Komplexe ist von GRIFFITH[26] und anderen gegeben worden. Verschiedene Fe(III)-Komplexe des «Low spin»-Typs sind in der Tabelle III zu sehen.

Tabelle III. Fe(III)-Komplexe mit den «Low spin»-*g*-Faktoren

	g_x	g_y	g_z	
Ferrimyoglobin-Azid	1,72	2,22	2,80	Lit. 1, Zitate 73, 253, 254, 330, 333
Ferrimyoglobin-Azid	1,75	2,25	2,80	A. EHRENBERG[7]
Ferrihämoglobin-Azid	1,70	2,20	2,82	Lit. 1, Zitate 69, 254, 330
Peroxydase-Hydroxyd	1,67	2,12	2,86	Y. MORITA und H. S. MASON[9]

In vielen Fällen findet man sowohl die für «High spin»- als auch für «Low spin»-Komplexe typischen ESR-Linien im gleichen Fe(III)-Komplex. Dies ist z. B. der Fall bei Ferrihämoglobin-SCN[20]. Die magnetische Suszeptibilität dieses Komplexes liegt ebenfalls zwischen der «Low spin»- und der «High spin»-Suszeptibilität[27, 28]. «Low spin»- und «High spin»-*g*-Faktoren fand man auch bei Cytochrom c[2] sowie bei Peroxydase[7,9]. In allen diesen Komplexen besteht anscheinend ein thermisches Gleichgewicht der Komplexe mit «Low spin» und der Komplexe mit «high spin».

In der letzten Zeit wurden durch die Reduktion verschiedener biochemischer Eisenkomplexe ESR-Spektren erhalten, deren *g*-Faktoren kleiner als zwei waren, z. B. $g_1 = 1{,}93$, $g_2 = 1{,}94$, $g_3 = 2{,}00$[18, 29, 30, 31]. Da man ein ähnliches Spektrum durch die Reduktion des $[Fe^{II}(CN)_5NO]^{2-}$ zum $[Fe^{I}(CN)_5NO]^{3-}$ im *p*H-Bereich zwischen 5 und 10 erhielt, wurden die niedrigen *g*-Faktoren durch die Bildung der Fe(I)-Komplexe erklärt. Diese Deutung scheint jedoch nicht voll gesichert zu sein. Zu beachten ist, daß durch die polarographische Reduktion des $[Fe^{II}(CN)_5NO]^{2-}$ zum $[Fe^{I}(CN)_5NO]^{3-}$ die ESR-Spektren mit $g_\perp = 2{,}0313$ und $g_\parallel = 2{,}0059$ erhalten wurden[32]. Bei der Reduktion der Einkristalle des $Na_2[Fe^{II}(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ durch die Bestrahlung erhielt man ebenfalls *g*-Werte, die größer als 2 waren ($g_\parallel = 2{,}0069$, $g_\perp = 2{,}0374$)[33]. Nach neuesten Ergebnissen[43] scheinen die *g*-Faktoren, die kleiner als 2 sind, mit der Bindung des Eisens an Schwefelatome zusammenzuhängen, was auch z. T. theoretisch belegt wurde.

Die den *Kupfer* enthaltenden biochemischen Komplexe sind im Falle der Cu(II)-Komplexe paramagnetisch und lassen sich mit der ESR gut nachweisen. Die Cu(I)-Komplexe haben dagegen kein ungepaartes Elektron am Kupferatom und geben daher keine ESR-Absorption. Die Cu(II)-Komplexe der Porphyrine, des Tetraphenylporphins, des Phthalocyanins und des Chlorophylls gehören heute zu den bestuntersuchten biochemischen Komplexen (s. Lit. 1). Einige für die Enzymologie interessante und mit der ESR gemessene Kupferkomplexe sind in der Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV. Biochemische Kupferkomplexe

Laccase	Lit. 1, Zitate 443, 444, 497, 498 L. BROMAN, B. G. MALMSTRÖM, R. AASA und T. VÄNNGARD[34,35]
Cytochromoxydase	Lit. 1, Zitate 585, 214 H. E. BEINERT, D. E. GRIFFITH, D. C. WHARTON und R. H. SANDS[36] M. MORRISON, S. HORIE und H. S. MASON[37] N. ATHERTON, Q. H. GIBSON und C. GREENWOOD[38]
Coeruloplasmin	Lit. 1, Zitat 444 H. E. BEINERT, D. E. GRIFFITH, D. C. WHARTON und D. H. SANDS[36] C. B. KASPER, H. F. DEUTSCH und H. E. BEINERT[39]
Tyrosinase	T. VÄNNGARD und R. AASA[40] M. FLING, N. H. HOROWITZ und S. F. HEINEMANN[41] S. BOUCHILLOUX, P. MCMAHILL und H. S. MASON[42]
Adenosintriphosphat	D. B. RUSSEL und S. J. WYARD[44]
Hämocyanin	T. NAKAMURA und H. S. MASON[45]
Azurin	L. BROMAN, B. G. MALMSTRÖM, R. AASA und T. VÄNNGARD[35]
Protein von Pseudomonas	H. S. MASON[46]
Monoamin-Oxydase	H. YAMADA, K. T. YASUNOBU, T. YAMANO und H. S. MASON[47]
Dopamin-β-Hydroxylase	W. E. BLUMBERG, M. GOLDSTEIN, E. LAUBER und J. PEISACH[48]

Die Identifizierung des Cu(II)-Ions in unbekannten Biochemikalien aus dem *g*-Faktor ist mit einiger Unsicherheit verbunden. Die typischen *g*-Faktoren der Cu(II)-Komplexe liegen zwar oft bei $g_\perp = 2{,}2$ und $g_\parallel = 2{,}04$, aber es gibt noch andere paramagnetische Übergangselemente mit ähnlichen *g*-Faktoren. Immerhin konnte die in ATP gefundene ESR-Linie durch den Vergleich mit dem ESR-Spektrum des Cu(II)-Phthalocyanins als von den Cu(II)-Ionen stammende Verunreinigung identifiziert werden[44]. In einigen Fällen ist die Identifizierung des vermutlichen Cu(II)-Ions durch die Hyperfeinstruktur möglich. Das Kupfer zeigt unter günstigen Versuchsbedingungen infolge des Kernspins $I = 3/2$ für ^{63}Cu und ^{65}Cu vier Hfs-Linien. ^{56}Fe hat dagegen wegen $I = 0$ keine Hfs, ^{55}Mn wegen $I = 5/2$ sechs Linien, ^{59}Co wegen $I = 7/2$ acht Linien usw. Die vier Hfs-Linien des Kupfers sind auch in polykristallinen Proben oft gut aufgelöst. Man konnte z. B. im Falle der Laccase (Tabelle IV) die vom Kupferkern stammende Hfs erhalten. Mit zunehmender Denaturierung der Laccase kam die Hfs deutlicher heraus, bevor noch andere Effekte als Folge der Denaturierung beobachtet wurden[34].

Keine ESR-Signale von kupferhaltigen Enzymen wurden im Falle des einwertigen Kupfers z. B. bei Tyrosinase erhalten. Auch im Hämocyanin konnte die umstrittene Wertigkeit des Kupfers zugunsten des Cu^+ mit der ESR-Spektroskopie entschieden werden.

Beim Wertigkeitswechsel Cu(II) → Cu(I) verschwindet das ESR-Signal. So schließt man aus dem Verschwinden des ESR-Signals bei der katalytischen Wirkung der Laccase auf Catechin auf den Valenzwechsel des Kupfers

(Lit. 1, S. 129). Auch kinetische Studien am Ceruloplasmin ergaben die Reduktion des Cu(II) zum Cu(I) durch das Substrat und die erneute Reoxydation durch den Sauerstoff[35].

In der Xanthinoxydase konnte mit der ESR-Spektroskopie das *Molybdän* gemessen werden. Die Xanthinoxydase enthält jedoch neben Molybdän noch Eisen unbekannter Wertigkeit. Zur Identifizierung des Molybdäns müßte man sechs schwache Hfs-Linien nachweisen, die von den natürlich vorkommenden stabilen Isotopen ^{95}Mo ($I = 5/2$, natürliche Konzentration 15,78%) und ^{97}Mo ($I = 5/2$, natürliche Konzentration 9,60%) herrühren. In älteren Arbeiten wurden sie mangels der Empfindlichkeit der Spektrometer noch nicht gefunden (Lit. 1, Zit. 121, 122, 699 sowie Lit. 49). In einer neueren Arbeit konnte H. E. BEINERT[10] die Hfs in den während der Reaktion der Xanthinoxydase mit dem Xanthin bei *p*H 9,6 eingefrorenen Lösungen nachweisen. Hier handelt es sich wahrscheinlich um einen Mo(V)-Komplex. Die bei der Xanthinoxydase angewandte Technik ist bezeichnend für die Anwendung der ESR in der Biochemie. Die Lösungen, z. B. der Xanthinoxydase und des Xanthins, wurden durch die sogenannte Durchflußtechnik unmittelbar vor der Messung gemischt und dann in einer Zeit zwischen 1 und 8 msec eingefroren. Durch schnelles Einfrieren konnten die Reaktionen gestoppt werden. Die Wichtigkeit des schnellen Einfrierens wird z. B. in der Arbeit[10] demonstriert, in der völlig verschiedene ESR-Spektren bei Einfrieren 0,026 sec und 1,4 sec nach der Mischung des Enzyms mit dem Substrat erhalten wurden.

III. Freie Radikale und Charge-Transfer-Komplexe

Ein freies Radikal ist ein durch geeignete Modifikation aus einem normalen Molekül mit gerader Elektronenzahl entstandenes Molekül mit einem ungepaarten Elektron. Gewöhnlich ist die Bindungsstruktur mit einem ungepaarten Elektron weniger stabil als die normale Bindungsstruktur mit gepaarten Elektronen. Die Stabilität der freien Radikale kann jedoch z. B. durch die ebene Struktur des Moleküls begünstigt werden, da hierbei durch die Wechselwirkung der π-Elektronen Resonanzenergie gewonnen wird. Der beachtliche Gewinn an Resonanzenergie wurde z. B. von E. HÜCKEL[50] im Falle des relativ stabilen Radikals Triphenylmethyl theoretisch berechnet. Solche günstigen Bedingungen sind in biochemischen Systemen nur selten zu finden. Die meisten biochemischen Radikale in der flüssigen Phase sind daher sehr kurzlebig.

Zur Messung der kurzlebigen Radikale mit der ESR wurden in den letzten Jahren verschiedene Verfahren entwickelt. Bei der sogenannten Durchflußtechnik werden die Reaktionspartner unmittelbar vor dem Meßresonator des ESR-Spektrometers gemischt und während der ablaufenden Reaktion durch den Resonator geschickt[51, 52, 53]. Zur Verlängerung der Lebensdauer der Radikale werden oft die Lösungen unmittelbar nach dem Mischen eingefroren[53], um die Reaktion zu stoppen bzw. zu verlangsamen. In wäßrigen Lösungen wird außerdem noch die Empfindlichkeit der Messungen erhöht, da Wasser und andere stark polarisierbare Flüssigkeiten im nichteingefrorenen Zustand zu starken Verlusten der Mikrowellenenergie führen.

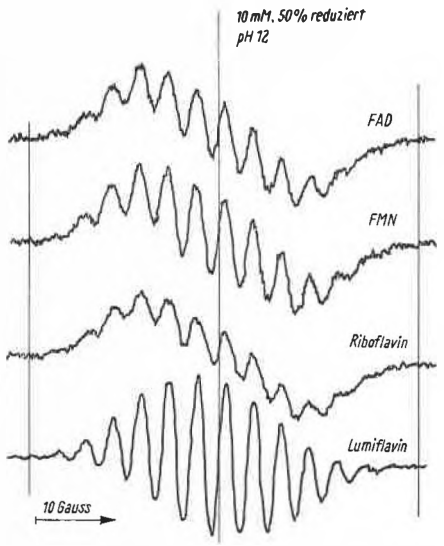


Abb. 4. Die ESR-Spektren der verschiedenen, mit Thiosulfat reduzierten Isoalloxazin-Abkömmlinge zeigen eine aus vielen Linien bestehende Hyperfeinstruktur, deren Ursprung inzwischen weitgehend geklärt ist[8]

Besonders groß ist die Zahl der mit der ESR untersuchten Radikale, die durch Reduktion oder durch Oxydation von Biochemikalien erzeugt werden[1]. Zu den bestuntersuchten Substanzen gehören hier das reduzierte Riboflavin und andere Isoalloxazin-Abkömmlinge. Die Reduktion erfolgt entweder durch Thiosulfat[54, 55], durch metallisches Aluminium[56] oder durch die elektrolytische Reduktion[56]. Die ESR-Spektren zeigen hierbei eine Hyperfeinstruktur, die auf der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den verschiedenen Atomkernen im Molekül beruht (Abb. 4). Eine Aufklärung der Hyperfeinstruktur gelang zuerst GUZZO und TOLLIN[56], die fanden, daß das ungepaarte Elektron am meisten am Stickstoffkern in Position 10 lokalisiert ist, wodurch eine isotrope Hfs-Aufspaltung von 7 Gauß resultiert. Am Stickstoffkern in Position 9 und an Protonen ist das ungepaarte Elektron nur zur Hälfte lokalisiert und führt zur Aufspaltung der Hfs von 3,5 Gauß. ERIKSON und EHRENBERG[55] sicherten und erweiterten diese Ergebnisse durch die Berechnung des ESR-Spektrums für Lumiflavin mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine.

Eines der Beispiele für die Erzeugung der Radikale durch Oxydation ist in der Arbeit von D. C. BORG[57] gegeben. Mit der Durchflußtechnik werden hier z. T. in 3 Sekunden ESR-Spektren von Radikalen registriert, die durch die Oxydation des Epinephrins, Adrenochroms, Insulins, der Östrogene und verschiedener anderer

Hormone entstanden waren. Die Radikale waren sehr kurzlebig, weshalb eine besonders schnelle Durchflußtechnik angewandt werden mußte[58].

Die langlebigen Radikale kommen in der flüssigen Phase sehr selten vor, dagegen häufiger in der festen Phase infolge stark behinderter Rekombination. Zu den langlebigen Radikalen gehört z. B. das Melanin, welches in der Haut, in Haaren oder in anderen tierischen und menschlichen Organen vorkommt. Auch bestrahlte feste Biochemikalien geben Radikale, die monate- oder jahrelang stabil bleiben.

Eine wesentliche Erhöhung der Stabilität und damit der Lebensdauer der freien Radikale ist bei der Bildung der molekularen Charge-Transfer-Komplexe (künftig als CT-Komplexe bezeichnet) zu erwarten. Ein großer Teil der Radikale in biochemischen Systemen ist durch die Bildung der CT-Komplexe stabilisiert.

Die CT-Komplexe sind Komplexe zwischen zwei Molekülen, von denen eines ein Elektronendonator, das andere ein Elektronenakzeptor ist. Sie werden daher auch als Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe oder EDA-Komplexe bezeichnet. Die Moleküle in einem CT-Komplex werden durch die van der Waalsschen Kräfte, aber insbesondere durch die infolge der Elektronenübertragung

$$D + A \rightarrow D^+ + A^- \rightarrow D^+A^-$$

ins Spiel kommenden Coulombschen Kräfte und Elektronenaustauschkräfte zusammengehalten.

Die Theorie der CT-Komplexe wurde von MULLIKEN[59] entwickelt. Gute Elektronendonatoren zeichnen sich aus durch niedriges Ionisationspotential, so z. B. Benzol und alle Polyzyklen. Aber auch Alkohole, Äther, Amine und unter Umständen sogar Kohlenwasserstoffe können Elektronendonatoren sein. Viele biologisch wichtige Substrate sind Elektronendonatoren. Gute Elektronenakzeptoren sind Moleküle mit relativ großer Elektronenaffinität. Dazu gehören z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe mit elektrophilen Substituenten, Halogenchinone, Nitrobenzole, Nitrile, Anhydride usw. Von biologisch wichtigen Substanzen sind Riboflavin, DPN^+, aber auch Sauerstoff gute Elektronenakzeptoren. So bildet der biologische Elektronenakzeptor DPN^+ oder TPN^+ mit vielen Substraten CT-Komplexe, die ESR-Signale geben, z. B.

Tryptophan + DPN^+ oder
Tryptophan + TPN^+[60].

Zahlreiche mit der ESR-Spektroskopie gemessene freie Radikale bei enzymatischen Prozessen

$$\text{Substrat} + DPN^+ \xrightarrow{\text{Enzym}} \text{oxydiertes Substrat} + DPNH$$

(s. Lit. 1, Tab. 13, S. 118) werden anscheinend durch die Bildung der CT-Komplexe stabilisiert. HOLLOCHER[61] zeigte durch Messungen der Temperaturabhängigkeit der Linienintensität der ESR-Spektren von DPNH-Glycylglycin-Cytochromreduktase, daß infolge der Abweichung der Linienintensität vom $1/T$-Gesetz eine Bildung der CT-Komplexe vorliegen müßte. Die Temperaturabhängigkeit der Linienintensität entsprach hier dem von BIJL, KAINER und ROSE-INNES[62] gegebenen Verlauf für die CT-Komplexe. In diesen und anderen Arbeiten sprechen die Autoren im Falle der CT-Radikale von Biradikalen, ausgehend von dem Gedanken, daß bei der Elektronendelokalisation am Donator ein Elektron fehlt und am Akzeptor ein Elektron zu viel ist. Ob man in diesem Falle von Biradikalen sprechen kann, ist umstritten. Ein Biradikal wäre bewiesen, wenn man statt des für freie Radikale typischen magnetischen Moments von etwa $1{,}73\,\mu_B$ das magnetische Moment für ein Biradikal, nach der Theorie $\sqrt{6} = 2{,}45\,\mu_B$, messen würde. Bei intermolekularem Abstand zwischen den beiden Molekülen in einem CT-Komplex von 2,8 Å bis 3,5 Å müßte man auch im Falle zweier Elektronen eine elektrische Dipol-Dipol-Wechselwirkung erwarten, die zu einer erheblichen Verbreiterung der ESR-Linien führen würde. Statt dessen wurden meist schmale Linien gefunden.

Die ESR-Signale, die beim Hinzufügen verschiedener Inhibitoren (Phenazinmethosulfat, Streptonigrin, Rubiflavin) zu den Bakteriensuspensionen beobachtet wurden[63], werden wahrscheinlich ebenfalls durch die Bildung der CT-Komplexe stabilisiert.

CT-Komplexe verschiedener Purin- und Pyrimidinbasen mit dem Chloranyl untersuchten optisch SLIFKIN[64] und mit der ESR-Spektroskopie DUCHESNE u. a.[65].

Riboflavin und andere Flavine, einschließlich Flavin-Enzyme sind gute Elektronenakzeptoren. CT-Komplexe des Flavinmononucleotids (FMN) mit Serotonin oder mit Tryptophan wurden von ISENBERG, SZENT-GYÖRGYI und BAIRD[66] gemessen. Iodkomplexe des Riboflavins und des Lumiflavins untersuchten FLEISCHMANN und TOLLIN[67].

CT-Komplexe spielen eine wesentliche Rolle bei biochemischen Prozessen, insbesondere bei Elektronenübertragung[68, 69].

IV. Triplettzustände

Die Untersuchung der Triplettzustände mit der ESR-Spektroskopie steht zur Zeit im Mittelpunkt des Interesses. Moleküle im Triplettzustand haben zwei ungepaarte Elektronen, deren Spins im Magnetfeld gleichgerichtet sind. Während bei Radikalen die Spinquantenzahl $S = 1/2$ ist, hat man bei Molekülen im Triplettzustand $S = 1$. Die beiden ungepaarten Elektronen stehen in magnetischer Dipol-Dipol-Wechselwirkung miteinander, die stark anisotrop ist, weshalb in polykristallinen Proben die ESR-Linien stark verbreitert sind, so daß man mitunter den Triplettzustand nicht nachweisen kann. Die wichtigsten Ergebnisse über die Triplettzustände wurden daher an Einkristallen erhalten. Aber auch in eingefrorenen Lösungen konnten in vielen Fällen brauchbare ESR-Spektren gemessen werden. Typisch und für den Nachweis der Triplettzustände sehr wesentlich ist eine Linie bei etwa halber Feldstärke als die nor-

male ESR-Resonanz. Sie stammt vom verbotenen Übergang $\Delta m = 2$ und ist daher meist sehr schwach, dennoch in vielen Fällen noch nachweisbar. Ein Überblick über die Theorie der Triplettzustände ist an verschiedenen Stellen gegeben worden, z. B. bei[70, 75].

Die durch UV-Strahlen angeregten Triplettzustände des Tryptophans, Phenylalanins und des Tyrosins wurden von DOUZOU und PTAK[71] gemessen. SMALLER[72] untersuchte neben vielen anderen aromatischen Verbindungen auch die biochemisch interessanten Riboflavin, 3,4-Benzpyren, Tryptophan und Mg-Phthalocyanin. Die Triplettzustände des Uracils, Thymidins, Cytosins u. a. Pyrimidine wurden von HAUG und DOUZOU[74] gemessen.

Die Bedeutung der Triplettzustände für die Biochemie liegt darin, daß über Triplettzustände der Energietransport erfolgen kann. Hierfür kommen insbesondere die CT-Komplexe in Frage. Im CT-Komplex aus Phenanthren und Naphthalin konnte der Energietransport in sehr eleganter Weise nachgewiesen werden[75]. Die $\Delta m = 2$ ESR-Linien liegen bei beiden Substanzen an verschiedenen Stellen. Regte man nun den Triplettzustand des Phenanthrens durch eine kurzzeitige Belichtung an, so konnte man unmittelbar nach der Entstehung der Linie des Phenanthrens ihre Abnahme und gleichzeitig die Zunahme der Linie des Naphthalins beobachten.

Im kristallinen Zustand ist auch der Energietransport durch Triplettexcitonen möglich. Der wichtigste Mechanismus ist hierbei der quantenmechanische Elektronenaustausch. Der Elektronenaustausch erfolgt so schnell, daß die Anisotropie der Hyperfeinstruktur oder gar der Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Elektronen ausgemittelt wird. Triplettexcitonen geben daher auch in polykristallinen Proben meist sehr schmale Linien. Solche Linien konnten z. B. im polykristallinen CT-Komplex aus Thymin und Chloranil[76] nachgewiesen werden.

Die Arbeiten über den Energietransport durch Triplettexcitonen sind erst am Anfang, aber man widmet diesem Problem in der letzten Zeit große Aufmerksamkeit.

Schrifttum

1. G. SCHOFFA, *Elektronenspinresonanz in der Biologie*, Verlag Braun, Karlsruhe 1964.
2. *Free Radicals in Biological Systems*, herausgegeben von M. S. BLOIS, Academic Press 1961.
3. Application à la Biochimie et à la Chimie Structurale de la Spectroscopie des Radiofréquences, *Compte Rendu du Colloque à Bruxelles, 1961*, Brüssel, Palais des Académies, Rue Ducale 1.
4. M. S. BLOIS und E. C. WEAVER, Electron Spin Resonance and its Application to Photophysiology, in *Photophysiology*, Band 1, herausgegeben von A. C. GIESE, Academic Press, New York 1964.
5. TH. CASTNER jr., G. S. NEWELL, W. C. HOLTON und C. P. SLICHTER, *J. Chem. Physics 32* (1960) 668.
6. G. SCHOFFA, *Nature 203* (1964) 640.
7. A. EHRENBERG, *Ark. Kemi 19* (1962) 119.
8. A. EHRENBERG, *Ark. Kemi 19* (1962) 97.
9. Y. MORITA und H. S. MASON, *J. Biol. Chem. 240* (1965) 2654.
10. G. PALMER, R. C. BRAY und H. E. BEINERT, *J. Biol. Chem. 239* (1964) 2657, 2667.
11. T. NAKAZAWA, Y. KOJIMA, H. FUJISAWA, M. NOZAKI und O. HAYASHI, *J. Biol. Chem. 240* (1965) PC3225.
12. R. AASA, B. G. MALMSTRÖM, P. SALTMAN und T. VÄNNGARD, *Biochim. Biophys. Acta 75* (1963) 203.
13. H. H. WICKMAN, M. P. KLEIN und D. A. SHIRLEY, *J. Chem. Physics 42* (1965) 2113.
14. R. AASA, B. G. MALMSTRÖM, P. SALTMAN und T. VÄNNGARD, *Biochim. Biophys. Acta 80* (1964) 430.
15. W. E. BLUMBERG, M. GOLDSTEIN, E. LAUBER und J. PEISACH, *Biochim. Biophys. Acta 99* (1965) 187.
16. H. E. BEINERT und R. H. SANDS, *Biochem. Biophys. Res. Comm. 1* (1959) 171.
17. H. E. BEINERT und G. PALMER, *J. Biol. Chem. 240* (1965) 475.
18. H. E. BEINERT und R. H. SANDS, *Biochem. Biophys. Res. Comm. 3* (1960) 41.
19. R. H. SANDS und H. E. BEINERT, *Biochem. Biophys. Res. Comm. 3* (1960) 47.
20. H. REIN und O. RISTAU, *Biochim. Biophys. Acta 94* (1965) 516.
21. H. REIN, O. RISTAU und F. JUNG, *Z. physik. Chem. 228* (1965) 102.
22. A. EHRENBERG, *Z. naturwiss.-med. Grundlagenforsch. 2* (1965) 203.
23. A. EHRENBERG und M. D. KAMEN, *Biochim. Biophys. Acta 102* (1965) 333.
24. A. HAYASHI, A. SHIMIZU, Y. YAMAMURA und H. WATARI, *Biochim. Biophys. Acta 102* (1965) 626.
25. J. F. GIBSON und D. J. E. INGRAM, *Nature 180* (1957) 29.
26. J. S. GRIFFITH in *Molecular Biophysics*, herausgegeben von B. PULLMAN und M. WEISSBLUTH, Academic Press, New York 1965, S. 191.
27. G. SCHOFFA, W. SCHELER, O. RISTAU und F. JUNG, *Acta Biol. Med. Germ. 3* (1959) 65.
28. F. JUNG, G. SCHOFFA, O. RISTAU und W. SCHELER, *Naturwiss. 46* (1959) 317.
29. Y. I. SHETHNA, P. W. WILSON, R. E. HANSEN und H. E. BEINERT, *Proc. Nat. Acad. Sci. (U. S.) 52* (1964) 1263.
30. H. E. BEINERT, G. PALMER, T. CREMONA und TH. P. SINGER, *J. Biol. Chem. 240* (1965) 475.
31. G. PALMER und R. H. SANDS, *J. Biol. Chem. 241* (1966) 253.
32. D. A. MCNEIL, J. B. RAYNOR und M. C. R. SYMONS, *J. Chem. Soc. 1965*, 410.
33. J. DANON, R. P. A. MUNITZ und H. PANEPUCCI, *J. Chem. Physics 41* (1964) 3651.
34. L. BROMAN, B. G. MALMSTRÖM, R. AASA und T. VÄNNGARD, *J. Mol. Biol. 5* (1962) 301.
35. L. BROMAN, B. G. MALMSTRÖM, R. AASA und T. VÄNNGARD, *Biochim. Biophys. Acta 75* (1963) 365.
36. H. E. BEINERT, D. E. GRIFFITH, D. C. WHARTON und R. H. SANDS, *J. Biol. Chem. 237* (1962) 2337.
37. M. MORRISON, S. HORIE und H. S. MASON, *J. Biol. Chem. 238* (1963) 2220.
38. N. ATHERTON, Q. H. GIBSON und C. GREENWOOD, *Biochem. J. 86* (1963) 554.
39. C. B. KASPER, H. F. DEUTSCH und H. E. BEINERT, *J. Biol. Chem. 238* (1963) 2338.
40. T. VÄNNGARD und R. AASA, in *Proceedings of the 1st International Conference, Jerusalem, 1962*.
41. M. FLING, N. H. HOROWITZ und S. F. HEINEMANN, *J. Biol. Chem. 238* (1963) 2045.
42. S. BOUCHILLOUX, P. MCMAHILL und H. S. MASON, *J. Biol. Chem. 238* (1963) 1699.
43. H. BRINTZINGER, G. PALMER und R. H. SANDS, *Proc. Nat. Acad. Sci. (U. S.) 55* (1966) 397.
44. D. B. RUSSEL und S. J. WYARD, *Nature 191* (1961) 65.
45. T. NAKAMURA und H. S. MASON, *Biochem. Biophys. Res. Comm. 3* (1960) 297.
46. H. S. MASON, *Biochem. Biophys. Res. Comm. 10* (1963) 11.
47. H. YAMADA, K. T. YASUNOBU, T. YAMANO und H. S. MASON, *Nature 198* (1963) 1092.
48. W. E. BLUMBERG, M. GOLDSTEIN, E. LAUBER und J. PEISACH, *Biochim. Biophys. Acta 99* (1965) 187.
49. R. C. BRAY, R. PETTERSSON und A. EHRENBERG, *Biochem. J. 81* (1961) 178.
50. E. HÜCKEL, *Z. Physik 83* (1933) 632.
51. A. S. BRILL, in Lit. 2, S. 53.
52. B. CHANCE, in *Techniques of Organic Chemistry*, Vol. 8, Kap. 10, Wiley & Sons, New York 1953.
53. L. H. PIETTE, in *NMR & EPR Spectroscopy*, Kap. 17, Pergamon Press, New York 1960.
54. A. EHRENBERG, L. E. GÖRAN ERIKSON, *Arch. Biochem. Biophys. 105* (1964) 453.
55. L. E. GÖRAN ERIKSON und A. EHRENBERG, *Arch. Biochem. Biophys. 110* (1965) 628.

56. A.V. Guzzo und G. Tollin, *Arch. Biochem. Biophys. 105* (1964) 380.
57. D. C. Borg, *Proc. Nat. Acad. Sci. (U.S.) 53* (1965) 633 und 829.
58. D.C. Borg, *Nature 201* (1964) 1087.
59. R.S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 600, *J. Chem. Physics 19* (1951) 514, *J. Physic. Chem. 56* (1952) 801.
60. I. Isenberg und A. Szent-Györgyi, *Proc. Nat. Acad. Sci. (U.S.) 45* (1959) 1229.
61. T.C. Hollocher, *J. Biol. Chem. 240* (1965) 491.
62. D. Bijl, H. Kainer und A.C. Rose-Innes, *J. Chem. Physics 30* (1959) 765.
63. J.R. White und H.H. Derman, *Proc. Nat. Acad. Sci. 54* (1965) 887.
64. M.A. Slifkin, *Biochim. Biophys. Acta 103* (1965) 365.
65. J. Duchesne, P. Machmer und M. Read, *C. R. Acad. Sci. 260* (1965) 2081.
66. I. Isenberg, A. Szent-Györgyi und S.L. Baird jr., *Proc. Nat. Acad. Sci. 46* (1960) 1307.
67. D.E. Fleischmann und G. Tollin, *Proc. Nat. Acad. Sci. 53* (1965) 237.
68. A. Szent-Györgyi, *Bioenergetics*, Academic Press, New York 1957.
69. A. Szent-Györgyi, in Lit. 3, S. 162.
70. J.H. van der Waals und M.S. de Groot, *J. Chim. Physique 1964*, S. 1643.
71. P. Douzou und M. Ptak, *J. Chim. Physique 1964*, S. 1681.
72. B. Smaller und J. Remko, *J. Chem. Physics 37* (1962) 1578.
73. B. Smaller und J. Remko, *N.R.C. Organic Crystal Symposium, Ottawa, Canada*, 10–12 (1962) 163.
74. A. Haug und P. Douzou, *Z. Naturforsch. 20b* (1965) 509.
75. B. Smaller in *Advances of Biological and Medical Physics*, Vol. 9, Academic Press, New York 1963, S. 225.
76. G. Schoffa, unveröffentlicht.

Organophosphorés et accepteurs d'électrons*

Par P. A. Chopard

Cyanamid European Research Institute, Cologny-Geneva (Switzerland)

Summary

A comparison of the properties of adducts which result from the reaction of neutral donors (like ethers, amines, sulfides or phosphines) with cationic acceptors may provide general informations upon the nature of bonding between first and second row elements. For example, with carbonium compounds, trivalent phosphorus derivatives gave adducts the stability of which strongly depends on the nature of the cation as well as of the phosphorus ligands. In addition, the importance of the nature of the anion is reflected by the variation of the proton chemical shifts in the NMR spectra of a series of tropylium-triphenylphosphine salts.

1. Introduction

Les composés d'addition moléculaires, qu'ils soient des complexes de transfer de charge ou des dérivés à liaison σ forment une classe de substance dont l'étude apporte de nombreux renseignements sur la structure et les propriétés des molécules organiques[1]. Entre autres, on peut citer les grandeurs suivantes : distances interatomiques, énergies de liaison, potentiels d'ionisation, polarisabilités et électronégativités.

Parmi les accepteurs d'électrons, les plus connus sont des dérivés fortement conjugués ou aromatiques dont l'électroaffinité est élevée, comme par exemple le trinitrobenzène, l'acid picrique, l'anhydride maléique, le tétracyanoéthylène[2]. Ces accepteurs fournissent des composés moléculaires avec des donneurs aromatiques à faible potentiel d'ionisation (liaison $\pi-\pi$) ou des molécules hétéroatomiques, contenant, par exemple, de l'oxygène ou de l'azote, dans lesquels les électrons non liants des hétéroatomes jouent le rôle de donneurs (liaisons $n-\pi$); un exemple en est fourni par le complexe ether-tétracyanoéthylène. En outre certaines liaisons covalentes sont aussi capables de fonctionner comme accepteurs ; par exemple dans les complexes naphtalène-iode (liaison $\pi-\sigma$) ou pyridine-iode (liaison $n-\sigma$)[1].

Entre les complexes où la liaison entre donneur et accepteur est constituée principalement par les forces de Van der Waals, et les dérivés moléculaires comportant une liaison covalente, il existe de nombreux états intermédiaires ; en d'autres termes, la formation d'un complexe entre un donneur D et un accepteur A peut se représenter de la façon schématique suivante,

$$A + D \rightleftharpoons a(A, D) + b\overset{(-)\ (+)}{(A-D)} + c\overset{(-)\ (+)}{(A, D)} + \ldots$$

dans laquelle les coefficients $a, b, c \ldots$ représentent la contribution des différentes structures à la structure totale du complexe à l'état fondamental. Les valeurs de $a, b, c \ldots$ dépendent de la nature de A et D aussi bien que des conditions de formation (solvants, température etc...).

L'utilisation d'accepteurs fortement électrophiliques, comme les ions carbonium, permet d'étudier le comportement de donneurs faibles ; ainsi l'ion tropylium forme non seulement des complexes moléculaires avec les aromatiques mais également avec les halogénures[3], à l'état cristallin et dans les solvants de polarité moyenne ou faible, fig. 1. Dans les solvants très polaires la dissociation est trop accentuée et le chlorure de tropylium ne présente pas cet effet accepteur–donneur.

* Présenté à l'assemblée d'hiver de la Société Suisse de Chimie, le 19 février 1966 à Bâle.

[1] G. Briegleb, *Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe*, Springer-Verlag, 1961.

[2] L.N. Ferguson, *The Modern Structural Theory of Organic Chemistry*, Prentice-Hall, 1963, p. 103. L.J. Andrews, *Chem. Rev. 54* (1954) 713.

[3] K.M. Harmon, F.E. Cummings, D.A. Davis et D.J. Diestler, *J. Amer. Chem. Soc. 84* (1962) 3349.

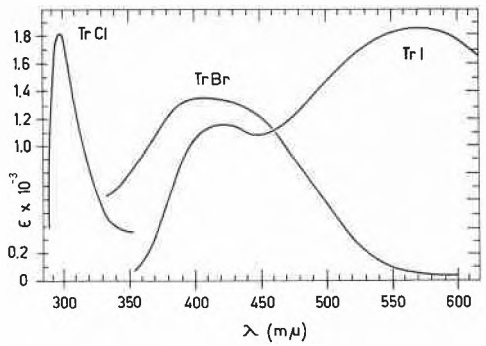
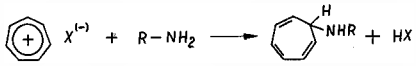


Fig. 1. Charge-transfer spectra of tropenium halides in methylene chloride[3]
Spectres U.V. des halogénures de Tropylium[3] dans le chlorure de méthylène

Malgré la délocalisation marquée de la charge positive l'ion tropylium s'associe facilement avec l'eau et les alcools, ainsi qu'en témoigne la fig. 2, probablement selon le schéma suivant,

Cet échange est extrêmement rapide ainsi qu'en témoigne la résonance protonique du tropylium à $\tau = 0.63$ p.p.m. qui s'élargit considérablement en présence d'alcools et de phénols. De même avec les amines aliphatiques il y a formation des tropylamines correspondantes[4],



Cependant, avec certaines amines aromatiques dont la nucléophilie est réduite on obtient des complexes de stabilité variable. Ainsi, par exemple, la triphénylamine donne un composé d'addition bleu tandis que

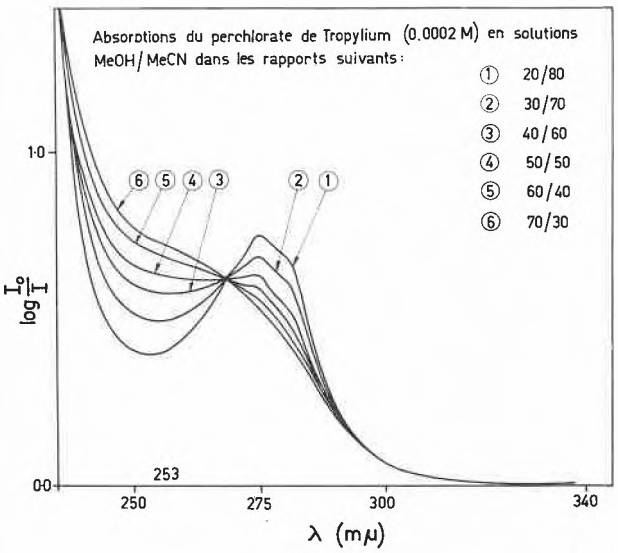
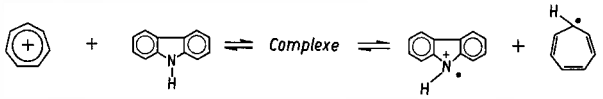


Fig. 2

[4] T. Nozoe, *Progress in Organic Chemistry 5* (1961) 132, Butterworths.

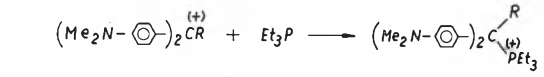
le carbazole fournit un complexe transfer de charge rouge donnant ensuite naissance à un radical-cation[5],



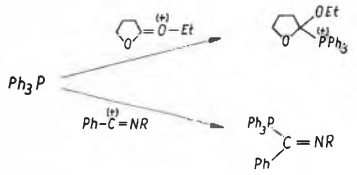
Comme il existe un certain parallélisme entre les propriétés de l'azote et du phosphore dans les composés organique, nous examinons le comportement de certains dérivés organophosphorés vis-à-vis des ions carboniums.

2. Composés d'addition entre les dérivés du phosphore trivalent et les ions carbonium

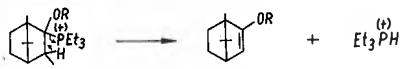
A l'heure actuelle, il ne semble pas y avoir eu beaucoup de travaux dans ce domaine. Horner[6] a étudié l'action des phosphines tertiaires sur certains sels carbonium dérivés du triphénylméthane et a observé la formation de sels de phosphonium, selon,



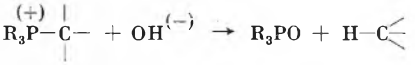
De même avec certains dérivés oxonium ou nitrilium,



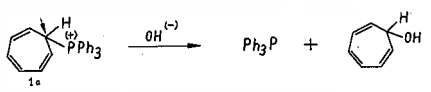
Certains des sels de phosphonium ainsi obtenus présentent des particularités intéressantes ; ainsi, à partir du camphre éthyloxonium on obtient un produit qui se décompose facilement en oléfine selon un mécanisme d'auto-élimination en position β.



En présence d'alcali, les sels de phosphonium se décomposent en général avec formation d'oxyde de phosphine et de l'hydrocarbure correspondant, par attaque initiale sur l'atome de phosphore[7].



Cependant, le sel de phosphonium 1 a provenant de l'addition de la triphénylphosphine à l'ion tropylium est moins stable et reforme la phosphine en milieu alcalin ce qui indique une attaque sur l'atome de carbone ;



[5] A. Ledwith et M. Sambhi, *Chem. Comm. 64* (1965).
[6] L. Horner et B. Nippe, *Chem. Ber. 91* (1958) 67.
[7] R. F. Hudson, *Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry*, Academic Press (1965), p. 206.

Les produits d'addition entre l'ion tropylium et les dérivés du phosphore trivalent présentent, pour la plupart, des caractéristiques de sels de cycloheptatriénylphosphonium ; ainsi le spectre p.m.r. de 1a sous forme de perchlorate, dans le deutérochloroforme montre en plus des protons phényliques, trois groupes de protons différents : 1 ; à $\tau = 6.25$ p.p.m. un quintuplet représente un proton α, couplé avec les deux hydrogènes adjacents en β et avec le phosphore (séparation due au phosphore = 13 cps). 2 ; à $\tau = 4.80$, und multiplet mal résolu représente les deux protons β et 3 ; un pic composite à $\tau = 3.42$ représente les 4 derniers protons γ et δ. Il est intéressant de comparer ce spectre à ceux des chlorures et bromures correspondants (fig. 3). En effet, pour le chlorure, les groupes des protons 1, 2 et 3 sont situés respectivement à $\tau = 5.67$, 4.70 et 3.56 tandis que pour le bromure les groupes 1 et 2 sont superposés à $\tau = 4.67$ p.p.m. et 3 est à 3.67 p.p.m. Cette équivalence apparente des protons α et β dans le cas du bromure de phosphonium est à mettre en parallèle avec l'existence d'un transfer de charge mentionné plus haut, entre le $Br^{(-)}$ et l'ion tropylium. Il ne semble évidemment pas possible, à ce stade, d'évaluer l'importance des contributions respectives du brome et de la triphénylphosphine

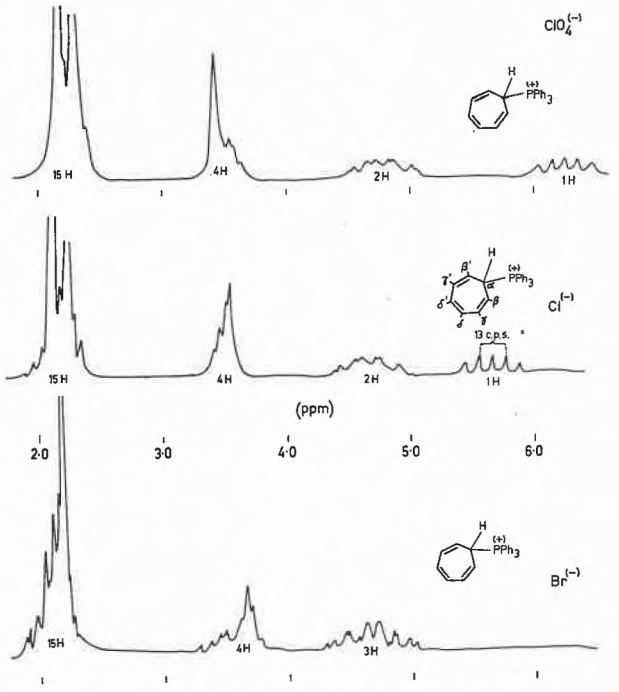
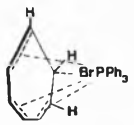


Fig. 3. Spectres p.m.r. des sels de cycloheptatriényl triphénylphosphonium

à la structure du bromure de triphénylcycloheptatriénylphosphonium. La représentation schématique suivante permet cependant d'illustrer les observations mentionnées ci-dessus.

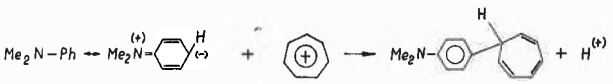


Le perchlorate de tropylium forme des composés d'addition également avec d'autres dérivés du phosphore trivalent. Ainsi le tableau 1 montre que les maxima d'absorption de ces produits en solution dans l'acétonitrile se situent dans la même région que le cycloheptatriène, et, en conséquence, sont probablement aussi des sels de cycloheptatriényl phosphonium.

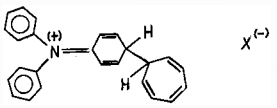
Tableau 1. Absorptions des composés d'addition du type comparée à celle de l'ion tropylium et du cycloheptatriène

	R_3P	λ_{max}, mμ	ε_{max}	$\varepsilon_{275\,m\mu}$
1a	Ph_3P	262, *268*, 275	4950	4000
1b	Ph_2PH	262 sh, *267*, 273 sh	4100	3500
1c	$PhPH_2$	*268*, 273		
1d	$PhP(NMe_2)_2$	262 sh, *267* sh, 274 sh		2800
1e	$(PhO)_3P$	268 sh, *273*, 278 sh	5600	5300
1f	$(MeO)_3P$	267	2440	2240
		275	4250	
		266		

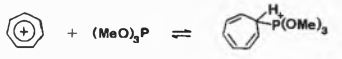
Le comportement des dérivés correspondant de l'azote contraste fortement avec celui des phosphines. Ainsi, avec la diméthylaniline par exemple, la réaction consiste en une arylation du cycle tropylium[8],



il est probable que le complexe bleu résultant de l'action de la triphénylamine résulte d'une réaction analogue, et que la structure du produit formé est la suivante,



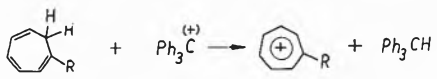
Cependant, bien que les produits formés à partir des phosphines et de l'ion tropylium soient cristallisés, il n'a pas été possible d'isoler les composés d'addition formés à partir des phosphites. De plus, dans le cas du phosphite triméthylique les valeurs trouvées pour ε_{max} et ε_{275} sont environ la moitié des valeurs mesurés pour les autres cas, ce qui laisse prévoir l'existence d'un équilibre,



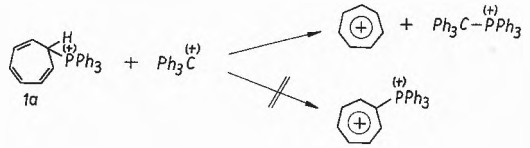
dans lequel les proportions de donneur et d'accepteur non associés ne sont pas négligeables (il est bien entendu que l'absorption du phosphite triméthylique dans la région considérée est pratiquement nulle).

[8] J. J. Looker, *J. Org. Chem. 30* (1965) 4180.

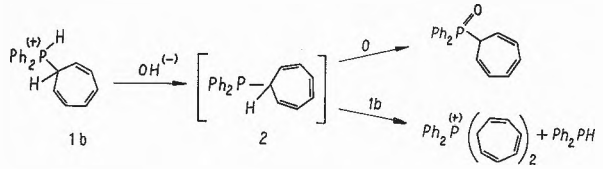
Le cycloheptatriène et ses dérivés forment facilement l'ion tropylium en présence des sels de trityle[9],



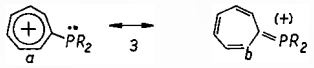
Les sels de phosphonium 1 réagissent différemment et dans ces conditions reforment l'ion tropylium non substitué,



Les sels 1b et 1c, protonés sur le phosphore, sont remarquablement stables et à l'état cristallin ou en solution neutre et ne libèrent pas la phosphine correspondante 2. En solution alcaline par contre, la phosphine 2 se forme mais s'oxyde rapidement ou réagit avec la substance de départ pour donner un nouveau sel de phosphonium.



La phosphine 2 présente un grand intérêt en tant qu'intermédiaire dans la préparation de sels de tropylium substitués par le phosphore, par exemple 3,



En effet la conjugaison du phosphore trivalent à l'état fondamental avec des liaisons π (forme 3b) n'est encore que très mal connue. Un cas typique a été signalé par DIMROTH[10], c'est celui du colorant suivant,

3. Réactions des phosphoranes avec les ions carbonium

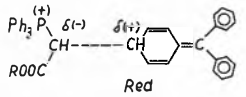
D'autres dérivés organiques phosphorés, les phosphoranes 4, sont des carbanions stabilisés par la présence de l'atome de phosphore tétravalent en position α.

$$R_3\overset{(+)}{P}-\overset{(-)}{C}H-R'$$

4

Certains de ces phosphoranes chez lesquels la stabilité est encore augmentée par la présence d'un groupe attracteur (R′ = CO–, CN, SO_2– etc...) peuvent être conservés cristallisés dans les conditions usuelles et forment des complexes colorés avec de nombreux accepteurs comme l'anhydride maléique, le tétracyanoéthylène, le trinitrobenzène. Avec l'ion tropylium, il y a en général formation des sels de phosphonium correspondants,

Par contre, avec l'ion trityle, les mêmes phosphoranes forment des complexes fortement colorés pour lesquels la structure suivante est proposée, sur la base des



observations spectrographiques.

[9] H. J. DAUBEN. F. A. GADECKI, K. M. HARMON et D. L. PEARSON, *J. Amer. Soc. Chem. 79* (1957) 4557.

[10] K. DIMROTH et P. HOFFMANN, *Angew. Chem. 76* (1964) 433.

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

Über die Acetylierung von Thioamiden mit Keten*

Summary

Ketene proved to be an excellent acetylating agent for unsubstituted and N-monosubstituted aromatic and heteroaromatic thiocarbonamides. The resulting N-acetyl-thioamides were obtained in almost quantitative yield and in a high degree of purity.

Obwohl schon in der älteren Literatur Angaben über vereinzelte Versuche, Thioamide mit Säurechloriden um-

* Eingegangen am 13. Mai 1966. IX. Mitteilung über Thioamide. VIII. Mitteilung: K. JAKOPČIĆ und V. HAHN, *Croat. Chem. Acta 37* (1965) 181.

zusetzen, zu finden sind[1], ist die Acylierung von Thioamiden erst in neuerer Zeit eingehender untersucht worden[2]. In diesen Arbeiten wurde u.a. festgestellt, daß man Thiobenzamid am besten mit Acetylchlorid/Pyridin in Aceton, aber auch mit Acetanhydrid/Pyridin, oder mit Acetylchlorid in Benzol acetylieren kann, wobei man N-Acetyl-thiobenzamid in guter Ausbeute erhält[2].

Da – wegen ihrer begrenzten Beständigkeit – Isolierung und Reinigung von N-Acyl-thioamiden öfter mit Schwierigkeiten verbunden sind, haben wir im Rahmen unserer Untersuchungen über Alkylierung und Acylierung von Thiobenzoesäure- und Thiobrenzschleimsäureamiden[3] versucht, unsubstituierte und N-monosubstituierte Thioamide mit Keten (Carbomethylen) umzusetzen. Nach DUNBAR und WHITE[4] können unsubstituierte Carbonsäureamide, in Anwesenheit katalytischer Mengen von Schwefelsäure, mit Keten erfolgreich acetyliert werden.

In unseren Versuchen hat sich Keten für die Acetylierung von Thioamiden vorzüglich bewährt. Dabei zeigte es sich, daß man die Reaktion

$$\underset{\text{I}}{\text{Ar}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{R}} + \text{CH}_2{=}\text{C}{=}\text{O} \rightarrow \underset{\text{II}}{\text{Ar}\cdot\text{CS}\cdot\text{N(R)}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3}$$

ohne Katalysator durchführen kann und daß die gebildeten N-Acetylthioamide durchwegs in hohem Reinheitsgrad und meistens in fast quantitativer Ausbeute anfallen. Die weitere Reinigung der so gewonnenen Rohprodukte erfolgte durch Umkristallisieren unter schonenden Bedingungen.

Als Beispiel wird im folgenden die Acetylierung von Thiobrenzschleimsäureanilid (2-Thiofurancarbonsäureanilid) etwas ausführlicher beschrieben. In die Lösung von 1 g Thiobrenzschleimsäureanilid[5] (I, Ar = 2-Furyl, R = Phenyl, Smp. 106 bis 107°) in 15 ml trockenem Benzol wurde unter Kühlung (bei 5–10°C) Keten (in üblicher Weise durch Pyrolyse von Aceton gewonnen[6]) bis zur Sättigung eingeleitet, wobei sich die anfangs gelbe Lösung allmählich orange und schließlich tiefrot färbte. Nachdem man das Reaktionsprodukt im Kölbchen, das mit einem Chlorcalciumröhrchen versehen war, einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen ließ, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bei 30–40° abgedampft. Es hinterblieb 1,15 g (95%) rohes *N-Acetyl-thiobrenzschleimsäureanilid* (II, Ar = 2-Furyl, R = Phenyl), das bei 59–60° schmolz. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt bei Zimmertemperatur in trockenem Benzol gelöst und durch darauffolgende Zugabe von Petroläther (Sdp. 40 bis 60°) zum Kristallisieren gebracht. Nach wiederholtem Umkristallisieren dunkelrote Plättchen, Smp. 61–62° (ber. für $C_{13}H_{11}NO_2S$: C 63,65, H 4,52, N 5,71, S 13,07%; gef. C 63,71, H 4,65, N 5,75, S 13,40%).

In ähnlicher Weise wurden *N-Acetyl-thiobenzamid* (Smp. 104°, Lit. [2], Smp. 104–105°) sowie mehrere neue N-Acetyl-thioamide, darunter *N-Acetyl-thiobenzoesäure-p-toluidid* (Smp. 106°), *N-Acetylthiobenzoesäure-p-anisidid* (Smp. 82–83°), *N-Acetyl-thiobrenzschleimsäure-p-toluidid* (Smp. 98–99°), *N-Acetyl-thiobrenzschleimsäure-p-anisidid* (Smp. 97–98°) u.a.m. dargestellt.

Sämtliche in dieser Arbeit erwähnten N-Acetyl-thioamide haben wir auch durch Acetylierung der entsprechenden Thioamide mit Acetylchlorid/Pyridin in Aceton[2] dargestellt. Die dabei allgemein in niedrigeren Ausbeuten anfallenden Rohprodukte zeigten etwas niedrigere Schmelzpunkte, erwiesen sich aber nach Reinigung als identisch mit den unter Einwirkung von Keten gewonnenen Produkten.

N. STOJANAC und V. HAHN

Institut «Rudjer Bošković», Abteilung
für organische Chemie und Biochemie
und Laboratorium für organische Chemie,
Technologische Fakultät der Universität Zagreb,
Zagreb (Jugoslawien)

[1] Vgl. z.B. a) R.N. HURD und G. DELAMATER, *Chem. Rev. 61* (1961) 45; b) Literaturzusammenstellung bei [2].
[2] J. GOERDELER und H. HORSTMANN, *Chem. Ber. 93* (1960) 663, 671.
[3] N. STOJANAC, Dissertation, Universität Zagreb, 1964.
[4] R.E. DUNBAR und G.C. WHITE, *J. Org. Chem. 23* (1958) 915.
[5] V. HAHN, Ž. STOJANAC, O. ŠČEDROV, N. PRAVDIĆ-SLADOVIĆ, S. TOMAŠIĆ und D. EMER, *Croat. Chem. Acta 29* (1957) 319.
[6] C.D. HURD, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 1, 2nd edition (1941) S. 330.

Umsetzungen aliphatischer Immoniumverbindungen mit vinylogen Säureamiden zu langkettigen Polymethinfarbstoffen*

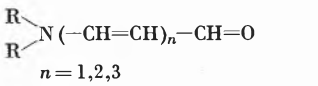
Summary

Aliphatic immonium salts have been condensed with the vinylene homologues of acid amides to open-chain cyanine dyes.

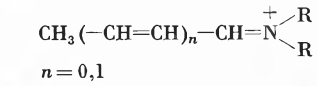
Es ist allgemein bekannt, daß Säureamide oder deren Vinyloge I eine sehr geringe Carbonylaktivität haben. Die Folge ist, daß z.B. Kondensationsreaktionen mit Aldehyden wie Acetaldehyd oder Crotonaldehyd in Gegenwart basischer Katalysatoren nur in geringem Maße erfolgen oder aber ganz ausbleiben.

Erwartungsgemäß sollten die Immoniumverbindungen II[1] eine höhere Reaktivität als die Aldehyde zeigen. Tatsächlich reagieren die Verbindungen II mit vinylogen Säureamiden I schon bei Raumtemperatur zu Polymethinfarbstoffen III. Die Ausbeuten liegen bei Verwendung von II $n=0$ zwischen 20 und 50% und bei Verwendung von II $n=1$ in Übereinstimmung mit der zu erwartenden Reaktivitätsabnahme zwischen 10 und 20%.

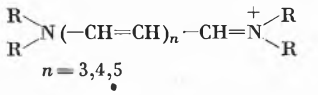
* Eingegangen am 20. Mai 1966. Vorläufige Mitteilung.
[1] M. LAMCHEN, W. PUGH und A.M. STEPHEN, *J. Chem. Soc.* (London) *1954*, 4418.

I 

$n = 1,2,3$

II 

$n = 0,1$

III 

$n = 3,4,5$

Die Reaktionspartner I, II werden in Acetanhydrid gelöst, mit katalytischen Mengen Pyridin versetzt und bei Raumtemperatur ½ bis 1 Stunde stehengelassen. Darauf wird die Lösung auf Eis gegossen und nach dem Neutralisieren mit Dimethylamin in die in der Literatur[2] bekannten Bis-dimethylaminopolymethinverbindungen III ($R = CH_3$) überführt. – Beispielsweise ergibt:

a) 3-Methylanilidopropenal (I $n = 1$) und Di-(buten-2-yliden-1-piperidinium)-hexachlorostannat (II $n = 1$) das Heptamethin (III $n = 3$).

b) 5-Methylanilidopenta-2,4-dienal (I $n = 2$) und Di-(1-äthyliden-piperidinium)-hexachlorostannat (II $n = 0$) das Heptamethin (III $n = 3$).

c) 5-Methylanilidopenta-2,4-dienal (I $n = 2$) und Di-(buten-2-yliden-1-piperidinium)-hexachlorostannat (II $n = 1$) das Nonamethin (III $n = 4$).

d) 7-Dimethylaminohepta-2,4,6-trienal (I $n = 3$) und Di-(buten-2-yliden-1-piperidinium)-hexachlorostannat (II $n = 1$) das Undecamethin (III $n = 5$).

[2] S. Malhotra und M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* (London) *1960*, 3812.

H. E. Nikolajewski und S. Dähne

Institut für Optik und Spektroskopie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

B. Hirsch und E.-A. Jauer

Institut für Farbenchemie der Technischen Universität Dresden

Chemie-Dissertationen 1965

Universität Basel

Institut für anorganische Chemie

Courtin Alfred: *Über quasiaromatische Chelatringe* (H. Erlenmeyer*).

Kaden Thomas: *Reaktivität von Vanadium (IV)-Partikeln in wässeriger Lösung* (S. Fallab*).

Kahmann Klaus: *Über das komplexchemische Verhalten aromatischer Bindungssysteme mit Schwefel als Heteroatom* (H. Erlenmeyer*).

Uettwiller Alphonse: *Zum Mechanismus einer Metallaustauschreaktion* (S. Fallab*).

Zell Reinhard: *Zur Autoxydation einiger cytostatisch wirksamer Verbindungen und deren Beeinflussung durch Metall-Komplexe* (H. Erlenmeyer*).

Zuberbühler Andreas: *Struktur und Stabilität von Kupferkomplexen substituierter Bis-Amide* (S. Fallab*).

Institut für organische Chemie

Elber Rudolf: *Cardenolide und Pregnanderivate aus den Wurzeln von Trachycalamna fimbriatum (Weimarck) Bullock* (T. Reichstein*).

Orosz Elemer: *I. Teil: Versuche zur Synthese von Griseofulvin-Analoga. – II. Teil: Reaktionen von 1α- und 1β-Benzoyloxy-2-Cholesten an Aluminiumoxid* (Ch. Tamm*).

Schüpbach Martin: *Mikrobielle Hydroxylierung an Cardenoliden und Bufadienoliden, ein Beitrag zur Substratspezifität von Fusarium lini (Bolley)* (Ch. Tamm*).

Sieber Alexander: *Die Fragmentierung und Beckmann-Umlagerung einiger cyclischer α-Aminoketoxime* (C. Grob*).

Stöcklin Walter: *Gymnemasäure, das antisaccharide Prinzip von Gymnema sylvestre R. Br.* (T. Reichstein*).

Wohl Ronald A.: *Mechanismus und Stereochemie der Fragmentierung von 10-Chlor-decahydroisochinolinen* (C. Grob*).

Institut für Farbenchemie

Angliker Hans-Jörg: *Beitrag zur Kenntnis der Thiopyryliumsalze* (R. Wizinger*).

Folz Georg: *Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe bei höheren Hemicyaninen* (R. Wizinger*).

Peter Richard: *Coronaphene – Beitrag zur synthetischen Erschließung einer neuen Gruppe polycyclischer Kohlenwasserstoffe* (R. Wizinger/W. Jenny*).

Zenhäusern Urban: *Beitrag zur Kenntnis der Absorptionsfarben zweiter Ordnung und der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe bei Radikalsalzen* (R. Wizinger*).

Physikalisch-Chemisches Institut

Lesslauer Werner: *Modellversuche zur Gaskonzentrierung in der Schwimmblase der Fische* (W. Kuhn/M. Thürkauf*).

Pohl Gerhard: *Über die direkte Umwandlung von chemischer Energie in mechanische Arbeit mit Hilfe von Polyelektrolyten* (W. Kuhn/M. Thürkauf*).

Richter Jörg: *Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Kalbsthymus-Desoxyribonukleinsäure* (W. Kuhn/M. Thürkauf*).

Physiologisch-Chemisches Institut

Sarasin René: *Veränderungen der Fettsäurezusammensetzung der Leberlipide im Hunger* (K. Bernhard*).

Pharmazeutisches Institut

Huber Kurt: *I. Über die Inhaltsstoffe der Blätter von Digitalis obscura L. ssp. obscura. – II. Bufarenogin, ein neues Bufadienolid aus Ch'an Su und Umlagerungsprodukt des Arenobufagins und Abklärung der Konfiguration des Bufarenogins* (K. Meyer*).

Schrank Jürg: *Beitrag zur komplexometrischen Bestimmung einiger pharmazeutisch gebräuchlicher Metallpräparate mit Hilfe von Fluoreszenz* (K. Leupin*).

* Dissertationsleiter.

Universität Bern

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie

GIOVANOLI RUDOLF: *Die kristallinen Modifikationen von Zinkhydroxid und ihre thermische Zersetzung* (W. FEITKNECHT/H. R. OSWALD*).

MANNWEILER ULRICH: *Strukturelle Grundlagen zum Mechanismus der Oxydation von* Fe_3O_4 *zu* γ-Fe_2O_3 *sowie die Umwandlung von* γ-Fe_2O_3 *in* α-Fe_2O_3 (W. FEITKNECHT*).

RADVILA PETER: *Über den Einfluß von Fremdphasen im Tantal auf die Eigenschaften von anodisch erzeugten Tantaloxidschichten* (K. HUBER*).

VUILLEUMIER CLAUDE: *Die Herstellung, Identifizierung und das thermische Verhalten von Hydroxylapatiten* (P. LERCH*).

Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie

BAUNOK IMRE: *Versuche zur Isolierung eines Gewebeaktivators für humanes Plasminogen* (H. NITSCHMANN*).

OBERHOLZER ROLF: *Herstellung eines Polyesters mit ungesättigten Seitenketten* (R. SIGNER*).

PFLUGSHAUPT ROLF: *Säurekatalytische Reaktionen bei Xanthophyllen* (E. C. GROB*).

RINDERKNECHT FRITZ: *Die gaschromatographische Trennung der N-Acetylaminosäure-methylester* (H. NITSCHMANN*).

Medizinisch-Chemisches Institut

ANTENER HANS ULRICH: *Über den Einfluß von Vitamin* B_1 *und* C *auf den Poperdingehalt und die Blutsenkungsgeschwindigkeit junger Männer in der Rekrutenschule* (H. C. ISLIKER*).

DEWALD BEATRICE: *Untersuchung über die Autoxydation von Methylhydrazinverbindungen unter besonderer Berücksichtigung der Peroxidbildung* (H. AEBI*).

GANG HEINRICH: *Die Anwendung der Gelfiltration auf Sephadex zur Reinigung von Erythrocyten-Enzymen (Katalase, Acetylcholinesterase)* (H. AEBI/J. P. VON WARTBURG*).

LAEDRACH HANSROLF: *Vergleichende Untersuchungen über Verteilung und Ausscheidung von* ^{14}C*-markierter Benzoyl-Pas bei verschiedenen Säugern* (H. AEBI*).

MESSIHA FATHY SABRY: *Untersuchungen über die N-Demethylierung des Cytostaticums Natulan (N-Isopropyl-α-[2-methylhydrazino]-p-toluamide)* (H. AEBI/M. H. BICKEL*).

Pharmazeutisches Institut

GIGON PHILIPPE: *Beiträge zum analytischen Verhalten von barbitursäurefreien Schlafmitteln und chemisch ähnlichen Arzneistoffen* (A. BÜRGIN*).

LANZ ANDREAS PETER: *Beitrag zur Feststellung der Identität von Arzneistoffen für Pharmakopöezwecke auf Grund funktioneller Gruppenreaktionen* (H. MÜHLEMANN*).

Université de Fribourg

Institut de chimie inorganique et analytique

METZ ALFONS: *Über die Synthesen der Phenyl-fluorene und einiger Pyridyl-fluorene* (L. CHARDONNENS*).

STAUNER THOMAS: *Synthesen einiger Bis-indeno-fluorene* (L. CHARDONNENS*).

Institut de chimie organique

BUXTORF CHRISTOPH: *Spektrophotometrische Studien an Bisstyril-aryl-derivaten im Hinblick auf einen Nachweis des Mills-Nixon-Effektes* (E. GIOVANNINI*).

SCHÖNENBERGER FRANZ: *Versuche zu einem spektrometrischen Nachweis des Mills-Nixon-Effektes in der Phenolblau-Reihe* (E. GIOVANNINI*).

Université de Genève

Laboratoire de chimie minérale et de chimie analytique

LOEPFE EDMOND: *Séparations radiochimiques rapides par échange amalgamique hétérogène* (D. MONNIER*).

Laboratoire de chimie organique et pharmaceutique

CALIN MIHAI: *Transformations de S-phényl-thiocarbamates et O-phényl-carbamates par élimination, transposition et ionisation. Obtention de cyclo-uréides et de cyclohydrazides* (E. CHERBULIEZ/P. BAUDET*).

MARSZALEK JERZY: *Recherches sur les phénylthiohydantoïnes et leur emploi dans la détermination de séquences peptidiques selon Edman* (E. CHERBULIEZ/J. RABINOWITZ*).

Institut de biochimie médicale

BUCHS-MOGHISSI MINA: *I. Action de l'insuline sur l'incorporation de l'acétate radioactif dans les acides gras de la souris amaigrie ou normale. – II. Le rôle de la lipogénèse dans la régulation des mélitémies* (P. FAVARGER/H. J. HUGGEL*).

Université de Lausanne

Laboratoire de chimie minérale et analytique

ABOUTBOUL AARON: *Contribution à l'étude du système quinaire* H^+—K^+—Ca^{++}—Cl^-—PO_4^{---}—H_2O (G. BRUNISHOLZ*).

DEMAUREX ARMAND: *Contribution à l'étude du système quinaire* Na^+—K^+—Cl^-—$H_2PO_4^-$—HPO_4^{--}—H_2O (G. BRUNISHOLZ*).

WALDESBÜHL MARC: *Contribution à l'étude des acides naphtalènemonosulfoniques et de leurs sels des terres rares* (G. BRUNISHOLZ*).

WELSCHER DIETER: *Contribution à l'étude du système quinaire* Na^+—K^+—Cl^-—$B_4O_7^{--}$—$B_5O_8^-$—H_2O (G. BRUNISHOLZ*).

Laboratoire de chimie organique

DONZEL ALAIN: *La transposition benzilique de la quinisatine* (H. DAHN*).

KOZMA JANOS: *Contribution à l'étude des diazocétones aminées* (H. DAHN*).

LERESCHE JEAN-PAUL: *Contribution à l'étude de l'hydrolyse acide de diazocétones* (H. DAHN*).

MEYER JEAN-PIERRE: *Contribution à l'étude des N-arylpyrrolidines-3,4-diones* (H. DAHN*).

Ecole de pharmacie

Lo Russo Nicola: Synthèse de quelques acides aminohydroxynaphtoïques susceptibles de posséder une activité tuberculostatique (A. GIRARDET*).

Laboratoire de chimie physique et recherches nucléaires

BELLOT MICHEL: *Etude des déformations dans les émulsions photographiques nucléaires* (CH. HAENNY*).

BEN SEDRINE TAÏEB: *Etude de la sensibilité d'émulsions nucléaires aux basses températures* (CH. HAENNY*).

Institut de Radiophysique appliquée

COSANDEY MAURICE: *Contribution à l'étude des transferts d'énergie en milieu liquide à l'aide du coupage de la scintillation* (P. LERCH*).

Institut de biochimie

CEROTTINI JEAN-CHARLES: *Transport d'agents antitumoraux par les protéines plasmatiques. Etude des possibilités d'utilisation de la sérumalbumine* (H. ISLIKER*).

DE CROUSAZ PHILIPPE: *Contribution à l'étude du transport de la vitamine D dans le sérum* (H. ISLIKER*).

JATON JEAN-CLAUDE: *Etude du couplage de médicaments γG-immunoglobulines. Activité biologique de tels conjugés* (H. ISLIKER*).

MAGNENAT GÉRALD-ROBERT: *Fixation intratumorale du fibrinogène bovin et activité antitumorale de conjugés antimitotique-fibrinogène in vitro* (H. ISLIKER*).

SCHMIDT PIERRE-MICHEL: *Contribution à l'étude de la γM-globuline dans le cancer et la tuberculose pulmonaire* (H. Isliker*).

Université de Neuchâtel

Institut de chimie

MIRAVALLES RAMON: *Etude de l'action du chlorure de benzylmagnésium sur quelques aldéhydes, non-saturés* (A. JACOT-GUILLARMOD/R. PERROT/CH. G. BOISSONNAS*).

Universität Zürich

Anorganisch-Chemisches Institut

HUSZAR ISTVAN LASZLO: *Untersuchungen über elektrophoretische Ionenfokussierung. a) Mechanismus der Doppelfokussierung. b) Präparative Trennungen* (E. SCHUMACHER*).

STUDER TOBIAS: *Theorie und Anwendungen der elektrophoretischen Ionenfokussierung* (E. SCHUMACHER*).

WITTMANN GOTTFRIED: *Darstellung, Strukturaufklärung und Interpretation der Elektronenspektren von Nickelhalogenidkomplexen substituierter Pyridinbasen* (E. SCHUHMACHER/W. LUDWIG*).

Organisch-Chemisches Institut

BOBST ALBERT: *I. Hydrierung von Pterinen zur Tetrahydrostufe. II. Reoxidationsverlauf der Tetrahydropterine zur Dihydrostufe* (M. VISCONTINI*).

BORGULYA JÁNOS: *Allyl-para-dienone durch direkte Allylierung von Phenolen. – Über die durch Bortrichlorid bewirkten Claisen-Umlagerungen* (H. SCHMID*).

BUSCH PETER: *Versuche zur Darstellung neuer Indolderivate nach der E. Fischer-Reaktion* (M. VISCONTINI*).

KUMP CHRISTINE: *I. Über Alkaloide aus Pleiocarpa-, Hunteria- und Callichilia-Arten. – II. Die Massenspektren von Indolinalkaloiden* (H. SCHMID*).

KÜNG HANSPETER: *Untersuchungen zur Konstitution des Coleon B, eines neuen Blattfarbstoffes aus Coleus igniarius Schweinf.* (C. H. EUGSTER*).

NAGYVÁRY JÓZSEF: *I. Zur Kenntnis des C-Curarins. – II. Beitrag zur Struktur der Ultracurine* (H. SCHMID*).

Physikalisch-Chemisches Institut

MEINRENKEN JÜRGEN: *Möglichkeiten zur technischen Darstellung von radioaktiven Kryptonisotopen mit Hilfe des Trennrohres* (K. CLUSIUS*).

VOGELMANN MANFRED: *Bestimmung der Dampfdruckkurven von* Ar *und* C_2N_2, *sowie der Dampfdruckverhältnisse* $^{36}Ar/^{40}Ar$ *und* $^{12}C_2\ ^{14}N_2/^{12}C_2\ ^{15}N_2$ *zwischen den Tripel- und Siedepunkten* (K. CLUSIUS*).

Eidgenössische Technische Hochschule

Laboratorium für anorganische Chemie

L'EPLATTENIER FRANÇOIS: *Neue sechszählige Chelatbildner und die Stabilität ihrer Komplexe* (G. SCHWARZENBACH*).

SALZMANN JEAN-JACQUES: *Carbamate und Dimethylcarbamate von Übergangsmetallen* (W. SCHNEIDER*).

SERRALLACH GEORG: *Beitrag zur Chemie des III-wertigen Antimons* (G. SCHWARZENBACH*).

SOMMERAUER ALBERT: *Untersuchungen zur Darstellung und thermischen Stabilität von Metallcarbamaten* (W. SCHNEIDER*).

Laboratorium für organische Chemie

BIOLLAZ MICHEL: *Über die Konstitution und Konfiguration einiger* C_{15}*-Bitterstoffe aus Hyenanche globosa Lambert* (D. ARIGONI*).

BONET JUAN-JULIO: *Solvolytic Reactions in the Steroid Field* (O. JEGER*).

BUZZOLINI MARIO: *Zur Biogenese des Pleuromutilins und der Lagopodine* (D. ARIGONI*).

CALAME JEAN-PIERRE: *Zur Kenntnis der basischen Inhaltsstoffe von Buxus sempervirens L.* (D. ARIGONI*).

DEER ANDREAS: *Strukturaufklärung von Ferrichrysin und Beitrag zur Totalsynthese von Ferrichrom* (V. PRELOG*).

DE MARCHI GIANFRANCO: *Zur Biosynthese von Fusarinsäure* (D. ARIGONI*).

FREI JÖRG: *Zur Photochemie von O-Acetyl-1-methyl-1-dehydrotestosteron und dessen Folgeprodukten* (O. JEGER*).

GRAF ULRICH: *Dehydrofusarinsäure und Fusarinolsäure* (E. HARDEGGER*).

GRAF WALTER: *Zwischenprodukte zur Synthese der Prostaglandine* (E. HARDEGGER*).

GSCHWEND-STEEN KATHARINA: *Claisen'sche Umlagerungen bei Benzylalkoholen mit Acetalen des N,N-Dimethyl-acetamides. 4,4'-Dinitrophenyl-carbodiimid, ein Reagens für Beckmann'sche Umlagerungen* (A. ESCHENMOSER*).

GUBLER BERNHARD: *Über den Mechanismus des Chromsäureesterzerfalls bei der Oxydation von sekundären Alkoholen mit Chromsäure* (A. ESCHENMOSER*).

HÄUSERMANN WERNER: *Untersuchungen über Iminoesterkondensationen im Zusammenhang mit dem Aufbau des Corrin-Systems* (A. ESCHENMOSER*).

KINDLER HANS ANDREAS: *Beiträge zur Synthese der Prostaglandine* (E. HARDEGGER*).

KIS ZOLTAN: *Über eine e-Oxydoreduktase aus Mucor javanicus* (V. PRELOG)*.

LYKOUREZOS PHILIPPE-ACHILLE: *Präzisionsmessung und gleichzeitige Bestimmung von* ^3H *und* ^{14}C *im Gas-Proportionalzählrohr* (E. HEILBRONNER*).

MERTENS PETER: *Über die Konstitution der Ferrioxamine* A_1 *und* A_2 *sowie des Ferrimycins* A_1 (V. PRELOG*).

MILJKOVIC MOMCILO: *Beitrag zur Kenntnis der photochemischen Isomerisierung gekreuzt konjugierter Steroid-Ketone* (O. JEGER*).

PASCUAL-RIGAU CONRADO: *Acidity of Cyclohexanecarboxylic Acids, Cyclohexylamines and Related Compounds* (W. SIMON*).

ROSTETTER CHRISTIAN: *Die absolute Konfiguration von Lycomarasmin* (E. HARDEGGER*).

STRICKLER HUGO: *Struktur und absolute Konfiguration einiger Monoterpene mit Iridan-Gerüst. Die anomal verlaufende Wolff-Kishner-Reduktion des (2R)-2,6,6-Trimethyl-2-vinyltetrahydropyran-5-ons* (A. ESCHENMOSER*).

TROXLER EDUARD: *Untersuchungen in der 1,1,6,6-Tetramethylcyclodecan-Reihe* (V. PRELOG*).

WALDVOGEL GUY: *Über eine e-Oxydoreduktase aus Schweineleber* (V. PRELOG*).

Laboratorium für physikalische Chemie

BENZ HANS-PETER: *Quadrupolhyperfeinstruktur und interne Rotation im Mikrowellenspektrum von 2-Brompropen* (H. GÜNTHARD*).

BRÜESCH PETER: *Röntgenographische und infrarotspektroskopische Untersuchungen an Bicyclo-(2.2.2)-Octan, Triethylendiamin und Chinuclidin* (H. GÜNTHARD*).

GOOD WALTER: *Mikrowellenspektroskopische Untersuchungen von isotopsubstituierten 2-Chlorpropenen* (H. GÜNTHARD*).

TORLER HANS-JAKOB: *I. Verzerrung von Absorptionsbanden in Mikrowellenspektrographen mit Stark-Modulation. – II. Mikrowellenspektrum von Azulen* (H. GÜNTHARD*).

WILD URS-PAUL: *Aufbau einer Blitzlichtapparatur mit Zündfunkenstrecke und ihre Anwendung zum Studium der Triplet-Triplet-Annihilation von Anthracen in Glycerin* (H. GÜNTHARD*).

WYSS HANS-RUDY: *Über die optische Aktivität im Infrarot* (H. GÜNTHARD*).

Technisch-Chemisches Laboratorium

BOLLIGER HANS-RUDOLF: *Über die Wärmeleitung in Festbett-Katalysator-Rohren* (A. GUYER*).

BREINLINGER RENÉ: *Über den Einfluß chemischer Zusätze auf das Fließverhalten von Zementrohschlämmen* (A. GUYER*).

BÜHLMANN MARCEL: *Über die hydrothermale Alterung von Silicagelen* (A. GUYER*).

CABY JEAN: *Purification du chlorure d'aluminium anhydre: étude de l'élimination du chlorure ferrique* (A. GUYER*).

VON FALKENSTEIN RAINER: *Über die Reaktionen der Salpetersäure bei der oxydativen Spaltung von Monoolefinen* (A. GUYER*).

FRITZE DIETRICH: *Über die Herstellung von Äthylaminen durch Hydroaminierung von Acetaldehyd* (A. GUYER*).

GRIMM PETER: *Über physikalische Vergiftung und Adsorptionseigenschaften von Feststoff-Katalysatoren* (A. GUYER*).

HÜRLIMANN ERNST: *Über die katalytische Hochdruckreduktion von hydriertem Walratöl* (A. GUYER*).

KUMMER JOHN: *Untersuchung einiger Salzumsetzungen in flüssigem Ammoniak* (A. GUYER*).

MERZ HANSJÖRG: *Zur Kenntnis der partiellen katalytischen Hydrierung von Nitroalicyclen* (A. GUYER*).

STOESSEL KASPAR: *Über die Herstellung von Natronkalk und sein Verhalten als Kohlendioxid-Absorbens* (A. GUYER*).

ABEND THOMAS: *Untersuchungen an Abbauprodukten mit Divinylsulfon vernetzter Cellulose* (H. ZOLLINGER*).

ADANK GEORG: *Lösungseigenschaften von Polymeren mit Sauerstoff in der Hauptkette* (H.-G. ELIAS*).

BERNASCONI CLAUDE: *Beitrag zur Aufklärung des Mechanismus der aromatischen nukleophilen Substitution* (H. ZOLLINGER*).

BORLA LUIGI: *Beitrag zur Kenntnis der Atropasäureester* (H. HOPFF*).

ETTER OTTO: *Konstitutionseinflüsse auf die ungestörten Dimensionen von Polymeren* (H.-G. ELIAS*).

GATI ALEXANDER: *Beitrag zur Kenntnis des Hexapropylbenzols und seiner Derivate* (H. HOPFF*).

GLUTZ BERNHARD: *Untersuchungen über die Reaktion von Formaldehyd mit Harnstoff* (H. ZOLLINGER*).

GRASSHOFF JÜRGEN: *Beitrag zur Kenntnis aromatischer Diepoxide und Diglykole* (H. HOPFF*).

KAUPP GÜNTER: *Beitrag zur Kenntnis der Polyvinyläther* (H. HOPFF*).

KERESZTES IMRE: *Über die aromatischen Ketosäurevinylester und ihre Polymerisationen* (H. HOPFF*).

KOVACEVIC JOVANKA: *Chinophtalone der Naphtalintetracarbonsäure-Reihe* (H. HOPFF*).

LAUBE KARLHEINZ: *Zur Kontrolle von Bleichprozessen* (H. ZOLLINGER*).

LYS HANSPETER: *Untersuchungen zur Synthese und Charakterisierung definiert verzweigter Polyäthylenoxide* (H.-G. ELIAS*).

MEYER ULRICH: *Über den Mechanismus der Knitterwinkelerhöhung bei Baumwollgeweben* (H. ZOLLINGER*).

PASCUAL Y MONTANO ELEUTERIO: *Die anionische Unipolymerisation von Cyclohexadien-1,3* (H. HOPFF*).

RÖMER URS: *Über die Polykondensation von l-Leucinäthylester* (H.-G. ELIAS*).

ROSENTHAL HANS: *Farbstoffe aus Trimellitsäureanhydrid* (H. HOPFF*).

RUDOLF HANS ULRICH: *Untersuchungen über die Vernetzung von Baumwolle mit symmetrischen bifunktionellen Azobenzolderivaten* (H. ZOLLINGER*).

VON RÜTTE RICHARD: *Reaktionen mit 1,2,3,4-Butantetracarbonsäure* (H. HOPFF*).

RYS PAUL: *Hydrolyse und Alkoholyse von Reaktivfarbstoffen* (H. ZOLLINGER*).

SAUR WOLFGANG: *Untersuchungen über die Vernetzung von Baumwolle mit Disulfidderivaten* (H. ZOLLINGER*).

DE TOMASI MARCO: *Pfropf-Copolymerisation auf Nylon 6,6* (H.-G. ELIAS*).

Laboratorium für Biochemie

ALVINO CLAUDIO: *I. Sulla conversione della vitamina* K_1 *(fillochinone) negli embrioni di pollo e della vitamina* K_3 *(menadione) nel Lumbricus terrestris in vitamina* $K_{2(20)}$. *– II. Azione di alcune sideromicine e sideramine sul metabolismo di alcuni batteri e sulla sintesi in vitro dell'emina* (C. MARTIUS*).

MÜLLER KLAUS: *Über die Chinon-Heterotrophie von Fusiformis nigrescens* (C. MARTIUS*).

Pharmazeutisches Institut

FISCHER GUIDO: *Physikalisch-chemische Eigenschaften und lokalanästhetische Wirkung einiger Ester-Analogen von Procain* (J. BÜCHI*).

PORTMANN ROSALIE: *Beziehungen zwischen den physikalisch-chemischen Eigenschaften, der chemischen Reaktivität und der lokalanästhetischen Wirkung bei Stadacain-Homologen* (J. BÜCHI*).

Agrikulturchemisches Institut

BANERJEE PRABHAT KUMAR: *Chemical and mineralogical studies of pseudo gleyed soils on Riss moraine near Langenthal (Switzerland)* (R. BACH*).

KOLLER ALBERT: *Fraktionierung und Charakterisierung der pektolytischen Enzyme von Aspergillus niger* (H. NEUKOM*).

PROVIDOLI LORENZ: *Untersuchungen über wasserlösliche Glycoproteine in Getreidemehlen* (H. NEUKOM*).

Institut für Tierernährung

BZOWSKA BARBARA: *Untersuchungen über verschiedene, das Lebendgewicht, die Legeleistung und Eiqualität beeinflussende Faktoren beim Haushuhn* (E. CRASEMANN*).

MONTAVON JEAN-PIERRE: *Etude du métabolisme de la méthionine chez le rat. Effet de l'auréomycine* (E. CRASEMANN*).

SCHOCH HEINZ: *Die Veränderung der energetischen Wirkung von Frischgras (Gefriergras) durch künstliche Trocknung sowie durch künstliche Trocknung und anschließende Vermahlung, bestimmt am Schaf* (E. CRASEMANN*).

SUTTER ANTON: *Untersuchungen über den Einfluß des Vortrocknens von Grünfutter auf Verlauf und Erfolg der Konservierung im Silo* (E. CRASEMANN*).

Chronique Chronik Cronaca

Universität Basel. Dr. phil. PETER LÄUGER hat sich für das Gebiet der physikalischen Chemie habilitiert und Dr. sc. techn. RENÉ F. ZÜRCHER für das Gebiet der organischen Chemie. – PD Dr. PETER HEMMERICH erhielt einen Lehrauftrag für spezielle Probleme aus der Systematik der *p*- und *d*-Elemente.

Universität Bern. Als Nachfolger von Prof. Dr. G. F. HOUTERMANS ist Prof. Dr. JOHANNES GEISS zum Ordinarius für Experimentalphysik und zum Direktor des Physikalischen Instituts gewählt worden. – PD Dr. phil. HANS ARM erhielt einen Lehrauftrag für physikalische Trennoperationen organischer Stoffe.

Universität Freiburg. Dr. JEAN KERN und Dr. LOTHAR SCHELLENBERG haben sich beide für das Gebiet der Experimentalphysik habilitiert.

Universität Genf. Auf den 15. Oktober 1966 wird Prof. Dr. EMILE CHERBULIEZ als Ordinarius für organische und pharmazeutische Chemie zurücktreten. Er erhält den Titel eines Honorarprofessors.

Universität Lausanne. Dr. RICHARD BRAUN hat sich für das Gebiet der Biochemie der Zellteilung als Privatdozent habilitiert.

Universität Zürich. Dr. DIETER ONIGKEIT hat sich für das Gebiet «Operations Research» habilitiert.

Eidgenössische Technische Hochschule. Dr. HANS PAUL KÜNZI, ordentlicher Professor für «Operations Research» an der Universität Zürich, wurde als ordentlicher Professor *ad personam* für das gleiche Fachgebiet gewählt. – Es wurden als Assistenzprofessoren gewählt: Dr. phil. WILLY BAUMGARTNER für technische Physik; Dr. phil. HERBERT GROSS, zur Zeit an der Montana State University in Bozeman, Montana (USA), für Mathematik, insbesondere Geometrie in deutscher Sprache; Dr. sc. math. HANS LÄUCHLI, zur Zeit an der University of Arizona, Tuscon (USA), für Mathematik, insbesondere Analysis. – Dr. ALFRED NIGGLI, Ordinarius für Kristallstrukturforschung an der Universität Zürich, wurde zum ordentlichen Professor *ad personam* für das gleiche Fachgebiet gewählt.

Dr. A. Wander AG. Dr. G. WANDER ist als Verwaltungsratspräsident der Firma Dr. A. Wander AG in Bern zurückgetreten. Zu seinem Nachfolger wurde der bisherige Vizepräsident, Dr. jur. A. SCHAEFER aus Zürich, gewählt und zum neuen Vizepräsidenten R. WANDER. Dr. G. WANDER wurde zum Ehrenpräsidenten ernannt.

Nestlé-Stiftung. Aus Anlaß ihres 100. Geburtstages will die Nestlé Alimenta AG eine mit 20 Millionen Franken dotierte Nestlé-Stiftung zum Studium der Ernährungsprobleme in der Welt gründen, die besonders auch in jungen Ländern ihre segensreiche Wirksamkeit entfalten soll.

Ehrungen

An der Stiftungsfeier der Universität Zürich verlieh die Philosophische Fakultät II Prof. Dr. phil. FELIX BLOCH, USA und Zürich, den Titel eines Ehrendoktors in Anerkennung seiner grundlegenden Beiträge zur Kern- und Festkörperphysik, deren Erkenntnisse und Methoden von größter Bedeutung auch für Biologie und Chemie geworden sind.

Die Bostoner Akademie für Künste und Wissenschaften hat Dr. ALBERT ESCHENMOSER, Professor für spezielle organische Chemie an der ETH in Zürich, zum Ehrenmitglied ernannt.

Prof. Dr. V. PRELOG, ETH Zürich, wurde zum Mitglied der Akademie der Wissenschaften der UDSSR ernannt.

Prof. Dr. A. ZUPPINGER, Direktor des Strahleninstituts der Universität und des Inselspitals Bern, ist zum Ehrenmitglied der American Radium Society ernannt worden.

Die Braunschweiger wissenschaftliche Gesellschaft hat zum 189. Geburtstag des Mathematikers CARL FRIEDRICH GAUSS die von ihr gestiftete Gauß-Medaille dem Schweizer Professor WILHELM BECKER, Direktor der Astronomisch-meteorologischen Anstalt der Universität Basel, verliehen.

GASTON CHARLOT, Professor an der Pariser Hochschule für Angewandte Physik und Chemie und an der naturwissenschaftlichen Fakultät der Sorbonne/Paris, wurde für seine Forschungen auf dem Gebiet der Analytischen Chemie mit dem Großen Wissenschaftspreis der Stadt Paris ausgezeichnet.

Prof. Dr. A. BUTENANDT, Direktor des Max-Planck-Instituts für Biochemie in München, erhielt die Wilhelm-Bölsche-Medaille.

Professor W. E. DOERING, Yale University, New Haven (Conn., USA), erhielt für synthetische Arbeiten, die einige Grundprinzipien der organischen Chemie erhellt haben, von der American Chemical Society den ACS Award for Creative Work in Synthetic Organic Chemistry.

Prof. Dr. S. GUTOWSKY, University of Illinois (USA), wurde für seine grundlegenden Arbeiten zur Entwicklung und Anwendung der NMR-Spektroskopie von der American Chemical Society und der American Physical Society der Irving Langmuir Award zuerkannt.

Professor L. P. HAMMET, Columbia University, New York (USA), wurde für seine Arbeiten auf dem Gebiet der physikalisch-organischen Chemie von der American Chemical Society mit dem James Flack Norris Award ausgezeichnet.

Die Dow Chemical Company, Midland (USA), wurde für ihre Erfolge auf dem Exportsektor mit dem «E»-Preis von Präsident JOHNSON ausgezeichnet.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 23. Juni: Prof. Dr. E. STENHAGEN (Institutionen för Medicinsk Biokemi, Göteborg), The Application of Mass Spectrometry to Biochemical Problems.

Berner Chemische Gesellschaft. 17. Juni: Prof. Dr. H. GERISCHER (Technische Hochschule München), Elektrochemie der Halbleiter. – 1. Juli: Prof. Dr. TH. REICHSTEIN (Institut für Organische Chemie der Universität Basel), Cardenolide als Abwehrstoffe in Insekten (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal des Organisch-Chemischen Instituts).

Chemische Gesellschaft Zürich. 14. Juni, gemeinsam mit dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Zürich, um 16.00 Uhr, im Hörsaal 102: Prof. Dr. C. CARDANI (Technische Hochschule Mailand), Structure de la pédérine, principe vésicatoire du *Paederus fuscipes.* – 15. Juni: Professor A. KATCHALSKI (Weizmann Institute, Rehovoth), Mechanochemical transformations in macromolecular systems. – 29. Juni:

Professor E. C. KOOYMAN (Universität Leiden), Die Rolle des Mangans bei Autoxidationen. – 13. Juli: Professor H. J. BESTMANN (Universität Erlangen-Nürnberg), Titel noch offen (jeweils 18.15 Uhr im großen Hörsaal der chemischen Institute der Universität, Rämistraße 76, Zürich).

Photographisches Kolloquium der ETH *in Zürich.* 16. Juni: Dr. F. DERSCH (GAF, Ansco, Binghamton, USA), Mechanismus der chemischen Reifung. – 30. Juni: Prof. Dr. H. HOPFF (Chemisches Institut der ETH Zürich), Filmbildende Polymere. – 14. Juli: Dr. R. MATEJEC (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen), Oberflächenschichten an Silberhalogeniden (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de chimie. 22 juin: Prof. Dr. E. STENHAGEN (Institutionen för Medcinsk Biokemi, Göteborg), The Application of Mass Spectrometry to Biochemical Problems. – 29 juin: Prof. Dr. A. LÜTTRINGHAUS (Université de Freiburg im Breisgau), Von Ansa- zu Catena-Verbindungen.

Kolloquium über Makromolekulare Chemie an der ETH, *Zürich.* 16. Juni: Prof. Dr. H. J. CANTOW (Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg im Breisgau), Zur Verteilung des Molekulargewichts und des chemischen Aufbaus bei Kopolymeren. – 7. Juli: Prof. Dr. K. HAMANN (Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart), Additionsreaktionen von Epoxiden auf hochmolekularem und niedermolekularem Gebiet (jeweils 16.30 Uhr im Hörsaal Ch. D 45, Chemiegebäude, ETH).

ILMAC *66, Fachmesse,* vom 17. bis 22. Oktober 1966 in der Schweizer Mustermesse in Basel. 400 Lieferwerke aus 16 Ländern zeigen auf einer Ausstellungsfläche von 25 000 m² modernste Instrumente, Apparate und Ausrüstungen für die Chemie. Folgende Fachgruppen sind vertreten: *Allgemeine Laboratoriumstechnik:* Apparate, Geräte, Maschinen und Hilfsmittel für Forschungs- und Betriebslaboratorien. – *Laboratoriumstechnik und Meßtechnik:* Meß- und Regelgeräte für Forschungs- und Betriebslaboratorien, Waagen, optische Geräte und Hilfsmittel. – *Laboratoriumstechnik, Isotopen und Radiochemie:* Geräte und Apparate zur Prüfung und Handhabung. – *Meß-, Regel- und Automationstechnik:* Technische Meß- und Regelgeräte, Anlagen zur automatischen Steuerung in chemischen Betriebsanlagen. – *Unfallverhütung und Arbeitsschutz.* – *Fachliteratur.* – Der Messekatalog ist ab 15. September 1966 erhältlich. Für Auskunft, Bestellkarten und Tagungsprogramm wende man sich an das Sekretariat ILMAC 66, Postfach, CH-4000 Basel 21 (Schweiz), Telephon (061) 32 38 50.

DIDACTA. Vom 24. bis 28. Juni 1966 findet in den Hallen der Schweizer Mustermesse die 8. Europäische Lehrmittelmesse statt. Die Einführung der Lehrmaschinen und der Sprachlabors im Unterricht sowie der Beizug aller Mittel, die heute Wissenschaft und Technik für eine rationelle und anregende Ausbildung anbieten, wurde zu Recht als der Beginn einer neuen Epoche in der Schule bezeichnet, die nur noch mit der Entdeckung der Buchdruckerkunst verglichen werden kann. Die 8. DIDACTA wird auch die neuesten Typen dieser Lehrmittel aus den USA und Europa und ihre praktische Anwendung zeigen.

Regelung in der Verfahrenstechnik. Das VDI-Bildungswerk des Vereins Deutscher Ingenieure veranstaltet vom 4. bis 9. Juli 1966 in Frankfurt am Main einen Lehrgang «Regelung in der Verfahrenstechnik». Er wendet sich an Ingenieure, Chemiker, Physiker und Maschinenbauer, die auf dem Gebiet der Regelung in der Verfahrenstechnik entwickelnd, planend oder im Betrieb tätig sind. Der Lehrgang wird durch eine umfangreiche Lehrschau regelungstechnischer Geräte ergänzt sowie durch ein Handbuch für die Teilnehmer, das den dargebotenen Stoff in Einzelbeiträgen wiedergibt, und durch Bilder, Tabellen und Diagramme erläutert. Die Lehrgangsgebühr beträgt DM 300,–. Anfragen und Anmeldungen sind an das VDI-Bildungswerk, Postfach 10 250, 4 Düsseldorf 10, zu richten.

Symposium über Neutronenanzeige beim Strahlenschutz. Ein Symposium über «Neutron Monitoring for Radiological Protection» wird von der Internationalen Atomenergiebehörde vom 29. August bis 2. September 1966 in Wien veranstaltet. Die Themen sind: Physikalische Aspekte; Instrumente und Technik; Ergebnisse und Deutungen; Standardisierung, Eichung. Auskunft erteilt das Sekretariat der Internationalen Atomenergiebehörde, Kärntner Ring 11, Wien 1.

NUCLEX 66. Die Vorbereitungsarbeiten für die NUCLEX 66, des größten bisher in der Welt durchgeführten Anlasses rein industrieller Natur auf dem Gebiet der Kerntechnik, die vom 8. bis 14. September 1966 in Basel stattfindet, gehen ihrem Abschluß entgegen. Die Idee der Organisatoren, auf weltweiter Basis eine Schau der industriellen Realisationen der führenden Industriestaaten der westlichen Welt aufzuziehen, hat großes Echo gefunden. Die *internationale Fachmesse* gruppiert Ausstellungsstände von rund 220 führenden Industriefirmen aus sechzehn Ländern. Der Akzent der Messe liegt eindeutig auf Realisierung und Weiterentwicklung. Noch im reinen Forschungsstadium befindliche Vorhaben sind nicht vertreten. Die *Fachtagungen* finden gleichzeitig mit der Messe statt, und im Einklang mit der Messethematik werden nur erprobte oder kurz vor der Realisierung stehende, fortgeschrittene Systeme besprochen. Die Themen lauten: 1. Rohmaterialien für Kernbrennstoffe und Brennstoffzyklen. 2. Technologie der Kernbrennstoffe. 3. Im Betrieb stehende Leistungsreaktoren. 4. Fortgeschrittene Leistungsreaktoren. 5. Forschungsreaktoren. 6. Reaktorkomponenten und Sekundäranlagen. 7. Instrumentierung, Steuerung, Regelung und Überwachung. 8. Aufbereitung von bestrahlten Kernbrennstoffen und Behandlung radioaktiver Abfälle. 9. Radioisotopen und Bestrahlungseinrichtungen. 10. Gesamtplanung von Kernkraftwerken und nukleare Bautechnik. 11. Spezielle Anwendungsgebiete der Kernenergie. Das detaillierte Programm ist beim Sekretariat NUCLEX 66, 4000 Basel 21, erhältlich.

XXXVI. *Internationaler Kongreß für Industrielle Chemie.* Das Programm dieser Veranstaltung, die vom 10. bis 21. September 1966 in Brüssel stattfinden wird, ist in deutscher, französischer, englischer und holländischer Sprache erschienen und kann verlangt werden beim Kongreßsekretariat, 49, Square Marie-Louise, Bruxelles 4 (Belgien).

Euchem-Konferenz «Organische Radikale». Nachdem bereits mehrere der vor kurzem eingeführten Euchem-Konferenzen mit Erfolg stattgefunden haben, soll vom 24. bis 28. Oktober 1966 eine Euchem-Konferenz zum Thema «Organische Radikale» auf Schloß Elmau bei Mittenwald (Deutschland) stattfinden. Die Teilnehmerzahl ist auf 100 beschränkt. Interessenten können sich bei der GDCh-Geschäftsstelle, Postfach 9075, D-6000 Frankfurt am Main, melden.

Kolloquium über alkalinische Metalle als Kühlmittel. Die Internationale Atomenergie-Organisation (IAEO) führt vom 28. November bis 2. Dezember 1966 in Wien ein Kolloquium über alkalinische Metalle als Kühlmittel (Studium der Korrosion und der praktischen Erfahrungen) durch. Anmeldungen für wissenschaftliche Arbeiten können bis zum 31. Juli 1966, für Teilnehmer bis zum 15. September 1966 eingereicht werden. Programme und Anmeldeformulare können beim Büro des Eidgenössischen Delegierten für Fragen der Atomenergie, Effingerstraße 55, 3003 Bern, bezogen werden.

Symposium «Hochveredlung» 1967. Vom 15. bis 18. März 1967 wird der Schweizerische Verein der Chemiker-Coloristen in Zürich das dritte internationale Symposium über Textilveredlung durchführen. Interessenten wenden sich an Dr. W. KUNZ, Präsident des SVCC, Postfach 8031 Zürich.

Technorama der Schweiz. Mit der Bewilligung des Planungskredites durch den Großen Gemeinderat der Stadt Winterthur ist die Idee eines Schweizerischen Technoramas in eine neue

Phase getreten. Der Vorstand des Vereins für ein Technorama der Schweiz hat ein aus einem Ingenieur und drei Architekten bestehendes Team bestellt und es mit der Bearbeitung der ersten Stufe der Planungsarbeiten beauftragt. Das Arbeitsteam besteht aus den Herren FRANZ AMRHEIN, Architekt in Genf, PIERRE ZOELLY, Architekt in Zürich, GUIDO COCCHI, Architekt in Lausanne, und HEINZ HOSSDORF, Bauingenieur SIA in Basel. Die Leitung hat Herr AMRHEIN. In einer ersten Phase handelt es sich darum, eine Grundkonzeption zu entwickeln und gewisse Erhebungen und Untersuchungen durchzuführen, die mit einem Zwischenrapport im November dieses Jahres beendigt sein sollen. Dieser Zwischenrapport soll dann als Grundlage für die zweite Phase, das Erstellen eines Vorprojektes, dienen. Berechnungen haben ergeben, daß allein diese Vorbereitungsarbeiten finanzielle Mittel im Betrag von mindestens 300000 Franken beanspruchen werden.

Toxikologisches Informationszentrum. Am 25. Mai 1966 ist am Gerichtlich-Medizinischen Institut der Universität Zürich das Toxikologische Informationszentrum des Schweizerischen Apotheker-Vereins offiziell eröffnet und der Ärzteschaft und dem Schweizer Volk übergeben worden. Dieses Zentrum besitzt eine umfangreiche Kartei über gefährliche und giftige Substanzen und über Arzneimittel. Es ist in der Lage, bei Unfällen, Vergiftungen oder Medikamentenmißbrauch rasch Auskunft über Wirkung und eventuell angezeigte Gegenmaßnahmen zu geben. Die Telephonnummer des Tox-Zentrums mit Tag- und Nachtbetrieb lautet: (051) 326666.

Ein Internationaler Rat zur Förderung der Wissenschaftspublizistik ist in Straßburg gegründet worden. Der Rat soll einen internationalen Zusammenschluß der Wissenschaftspublizisten vorbereiten und dazu beitragen, für die Entwicklungen in Wissenschaft und Technik möglichst großes Verständnis zu wecken.

Neuer Vorstand der Arbeitsgemeinschaft INTERKAMA. Anstelle des zurückgetretenen Präsidenten der INTERKAMA 1965, Dr. GEORG BLEISTEINER, wurde Dipl.-Ing. EUGEN W. HAMMANN-KLOSS zum Vorsitzenden der Arbeitsgemeinschaft INTERKAMA gewählt.

Die Chemische Industrie der Schweiz und ihre Nebenprodukte. Die vollständig neu zusammengestellte 11. Auflage (1966) des bekannten Nachschlagewerkes über die chemische Industrie der Schweiz ist im Verlag für Wirtschaftsliteratur, Zürich, erschienen. Das Werk enthält die firmenkundliche Darstellung der etwa 600 chemischen Fabriken und der etwa 200 Import- und Großhandelsfirmen für chemische Rohstoffe in der Schweiz. Die bewährte Darstellungsform umfaßt nicht nur die genaue Adresse einschließlich der Postleitzahlen, sondern wiederum viele wissenswerte Einzelheiten über das Handelsregister, Fabrikationsprogramm, Arbeiter- und Angestelltenzahlen u. a. Bei den Importeuren und Großhändlern sind die vertretenen ausländischen Chemieunternehmen angeführt. Ein Bezugsquellennachweis enthält ferner die Lieferanten des In- und Auslandes von annähernd 500 Spezialitäten. Der Band im Umfang von 296 Seiten kostet Fr. 34.–.

L'enseignement de la chimie au niveau universitaire. Das Comité de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche du Conseil de la Coopération Culturelle hat eine Kommission von Chemieprofessoren verschiedener europäischer Länder mit der Aufgabe betraut, die Studiengänge für Chemie an verschiedenen europäischen Universitäten zu studieren und zu vergleichen. Der von dieser Kommission ausgearbeitete Rapport wurde nun in der Serie «L'Education en Europe» vom Conseil de la Coopération Culturelle in Strasbourg herausgegeben. Er umfaßt 139 Seiten und ist in der Schweiz erhältlich bei Professor A. DREIDING, Institut für Organische Chemie der Universität Zürich. Der Preis beträgt 6 F.

Journal of Computational Physics. Nummer 1 dieser neuen Zeitschrift erscheint im Juli im Verlag Academic Press, New York/London. Als Herausgeber zeichnen B. J. ALDER, A. FERNBACH und M. ROTENBERG. Der Abonnementspreis für jährlich vier Ausgaben beträgt $ 25.00 zuzüglich Versandspesen.

Organic Reaction Mechanisms. Im Juni 1966 erscheint im Verlag Wiley, New York/London, der erste Band einer neuen Serie, die jährlich alle wichtigen Publikationen auf dem Gebiet der organischen Reaktionsmechanismen zusammenfassen soll. Er wird 352 Seiten umfassen und 63 s kosten.

Neues technisches Laboratorium der Dow Chemical Europe S.A. in der Schweiz. In Horgen-Oberdorf, ungefähr 14 km von der europäischen Hauptverwaltung der Gesellschaft in Zürich entfernt, wird die Dow Chemical Europe S.A. ein Zentrallaboratorium für den technischen Kundendienst in Europa einrichten, das voraussichtlich noch im Laufe dieses Jahres in Betrieb genommen wird. Das Laboratorium wird mit allen Einrichtungen für den technischen Dienst für verformbare Kunststoffe, für Kunststoff-Beschichtungsmassen und für Chemikalien ausgestattet sein.

Holotron Corporation. Unter der Bezeichnung «Holotron Corporation» ist von der Scientific Advances Incorporated (S.A.I.) und der Du Pont Company eine gemeinsame Tochtergesellschaft zur Weiterentwicklung von grundlegenden Erfindungen auf dem Gebiete der Holographie – der dreidimensionalen Photographie ohne Objektiv – gegründet worden. Das neue Unternehmen besitzt die ausschließlichen Rechte an Erfindungen, die das Ergebnis von Forschungsarbeiten auf dem Gebiete der Holographie an der Universität von Michigan und in den Columbus and Pacific Northwest Laboratories des Battelle Memorial Institute, der Muttergesellschaft der S.A.I., sind. In der Holographie werden mittels eines Laserstrahls auf photographischem Film Muster aufgezeichnet, die sich später zu einem dreidimensionalen Bild rekonstruieren lassen.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Communications de l'Association Suisse des Chimistes
Comunicazioni dell'Associazione Svizzera dei Chimici

Adreßänderungen: Wir bitten die Mitglieder, Adreßänderungen direkt dem Verlag Sauerländer AG, 5001 Aarau, mitzuteilen.

Protokoll der 47. Generalversammlung

Samstag, 5. Februar 1966, 10.15 Uhr, im Hörsaal des Institutes für exakte Wissenschaften der Universität Bern

Vorsitz: Dr. MAX LÜTHI, Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes.

Anwesend: 34 Mitglieder.

Nach der Begrüßung werden folgende Traktanden behandelt:

1. Das Protokoll der 46. Generalversammlung vom 6. Februar 1965 (siehe *Chimia 19* [1965] 172) wird genehmigt.
2. Die Berichte des Präsidenten, des Sekretariates und über die *Chimia* (siehe *Chimia 20* [1966] 38) werden genehmigt. Das Andenken der im Berichtsjahr 1965 verstorbenen Mitglieder wird in der üblichen Weise geehrt und vom Vorsitzenden dabei besonders der beiden verstorbenen Nobelpreisträger Dr. P. MÜLLER und Prof. Dr. H. STAUDINGER sowie des Präsidenten des Schweizerischen Schulrates, Prof.

Dr. H. PALLMANN, gedacht, welche nicht nur Mitglieder, sondern auch bewährte Freunde des Schweizerischen Chemiker-Verbandes waren.

3. Rechnungsablage: Die Jahresrechnung 1965, welche aus Ersparnisgründen auch diesmal nicht gedruckt worden ist, wird an die anwesenden Mitglieder vervielfältigt verteilt. Wie Quästor W. BURRI dipl. Chem. dazu erläutert, hat sich die Rechnung im allgemeinen wie auch bezüglich des sich ergebenen Ausgabenüberschusses von Fr. 9890.87 im Rahmen des Budgets gehalten. Nicht budgetiert war die in der Rechnung 1965 vermerkte Neuausgabe des Berufsbildes *Der Hochschulchemiker*, welche durch großzügige Zeichnung von Freiexemplaren seitens der schweizerischen chemischen Industrie ermöglicht wurde. Nach Verlesung des Revisorenberichtes der nicht anwesenden Rechnungsrevisoren Dr. H. R. WAHLI und E. STILLI dipl. Chem. vom 3. Februar 1966 wird gemäß deren Antrag die Jahresrechnung 1965 einstimmig genehmigt und dem Quästor unter Verdankung seiner mustergültigen Rechnungsführung Décharge erteilt.
4. Budget und Jahresbeitrag 1966: Das mit der Jahresrechnung 1965 vorgelegte Budget 1966 sieht, wie der Vorsitzende dazu bemerkt, mit dem budgetierten Ausgabenüberschuß von rund Fr. 19000.– miserabel aus. Trotzdem sieht der Vorstand davon ab, eine Erhöhung der Mitgliederbeiträge zu beantragen, weil eine gewisse Hoffnung besteht, daß das budgetierte Defizit aus dem Ergebnis der ILMAC 1966 gedeckt werden kann. Das weitere Anwachsen der Ausgabenrechnung hängt vor allem mit den immer mehr zunehmenden Kosten der Herausgabe der *Chimia* zusammen, welche sich trotz großem Geschick und aller Bemühungen der Redaktion nicht verhindern läßt. Quästor W. BURRI dipl. Chem. ergänzt dazu, daß auch die Kosten des Sekretariates aus Gründen des Teuerungsausgleiches etwas höher budgetiert werden mußten. Bezüglich der *Chimia* basiert das Budget 1966 auf der Hoffnung, daß die Beiträge der Industrie wie bisher zufließen und wenn möglich noch etwas höher sein werden. Ohne Diskussion wird hierauf einstimmig dem Budget 1966 zugestimmt und damit auch die ihm zugrunde liegende Beitragserhebung für das Jahr 1966 genehmigt (Fr. 35.– für ordentliche Mitglieder, Fr. 15.– für studierende Mitglieder, Fr. 100.– für Firmenmitglieder).
5. Statutenänderung: Wie bereits in der Einladung zur GV 1966 erwähnt wurde, handelt es sich hierbei um die Ersetzung der bisherigen Chemiker-Kammer durch eine vom Vorstand zu bestimmende Kommission für Standesfragen. Der Vorsitzende erinnert aus der Vorgeschichte der Chemiker-Kammer daran, daß ihre seinerzeitige Schaffung mit dem Umstand zusammenhing, daß der Schweizerische Chemiker-Verband sich dem seinerzeit von anderen Organisationen ins Leben gerufenen Register der Ingenieure, Architekten und Techniker (RIAT) nicht anschließen wollte. Seither haben sich die Verhältnisse indessen stark verändert, was u. a. daraus hervorgeht, daß die Chemiker-Kammer seit Jahren keinen Anlaß zu aktiver Betätigung mehr gefunden hat. Die bereits vor vier Jahren mit der letzten Statutenrevision eingeleitete Reorganisation kann daher zweckmäßigerweise heute mit der Ersetzung der bisherigen Chemiker-Kammer durch eine in Bedarfsfällen vom Vorstand zu bestimmende Kommission für Standesfragen zu Ende geführt werden, ohne daß damit die zum statutarischen Aufgabenkreis des SChV gehörende Wahrung der Standesinteressen der Schweizer Chemiker aufgegeben wird. Mit dieser vom Vorstande beantragten Statutenrevision, welche noch durch eine redaktionelle Verbesserung des Artikels 14 in bezug auf allfällige Sektionen des Verbandes ergänzt wird, kann voraussichtlich auch der schon längere Zeit geplante Beitritt des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zur Spitzenorganisation für Chemie in der Schweiz, dem Schweizerischen Komitee für Chemie, erleichtert werden.

   Nach einer kurzen Eintretensdebatte, an welcher sich neben dem Vorsitzenden die Herren H. SCHOBERT dipl. Chem., Prof. Dr. H. AMMANN und M. BERTSCHI dipl. Chem. beteiligen, wird einstimmig Eintreten beschlossen und die Bestimmungen der Statuten vom 3. Februar 1962 wie folgt abgeändert:

   Art. 4: Ziffer 3 wird gestrichen.
   Ziffer 4 wird Ziffer 3.
   Art. 6, Absatz 5: Im ersten Satz werden die Worte «sowie die Mitglieder der Schweizerischen Chemiker-Kammer» gestrichen,
   desgleichen im letzten Satz.
   Art. 7: Im letzten Absatz werden die Worte «und der Schweizerischen Chemiker-Kammer» gestrichen.
   Im vorletzten Absatz werden nach dem Wort «Verbandszeitschrift» die Worte eingefügt «und eine Kommission für Standesfragen».
   Art. 8: wird ganz gestrichen.
   Art. 9 bis 23 werden demgemäß neu numeriert in Art. *8 bis 22.*
   Art. 11 (neu 10): in Ziffer 2 wird der zweite Satz wie folgt neu formuliert: «Sie haben kein Stimmrecht und sind nicht in den Vorstand wählbar.»
   Art. 14 (neu 13): Der erste Satz wird ergänzt: «Auf Verlangen ... können *mit Zustimmung der Generalversammlung* Orts- oder Regionalsektionen gebildet werden.»
   Art. 23 (neu 22) wird wie folgt neu formuliert: «Obige Statuten wurden in der Generalversammlung vom 5. Februar 1966 genehmigt. Sie ersetzen die Statuten vom 3. Februar 1962 und treten sofort in Kraft.»

6. ILMAC 1966 und weitere Tätigkeit: Aus der durch Präsident Dr. M. LÜTHI und Prof. Dr. E. C. GROB (Vorsitzender der wissenschaftlichen Kommission des SChV) gebotenen Vorschau kann entnommen werden, daß die ILMAC 1966, für welche die Vorbereitungen schon einige Zeit im Gange sind, ungefähr den gleichen Umfang aufweisen wird wie die zweite ILMAC. Während der Dauer der ILMAC 1966 (17. bis 22. Oktober) wird in Basel das schon letztes Jahr angeregte «Schweizerische Treffen für Chemie» stattfinden, wenn auch in etwas anderer Weise als ursprünglich geplant. Die Referenten der aktiv beteiligten Organisationen sind bereits weitgehend bestimmt. Das Einladungsprogramm soll anfangs Juni 1966 versandbereit sein.

   Als weiter geplante Veranstaltungen sind zu erwähnen: Für den Frühsommer 1967 das 3. Internationale Farbensymposium, welches wahrscheinlich als Arbeitstagung mit beschränkter Teilnehmerzahl zur Durchführung gelangen wird.

   Für den Herbst 1967 das 4. makromolekulare Symposium in Zürich. Das Thema für die Wintertagung 1967 steht noch offen.
7. Verschiedenes: Dr. H. R. WAHLI hat seinen Rücktritt als Rechnungsrevisor erklärt. Seine jahrelange Mitarbeit wird vom Vorsitzenden angelegentlich verdankt und auf Vorschlag des Vorstandes als dessen Nachfolger einstimmig PD Dr. B. BÖHLEN (ETH Zürich) gewählt.

   Vizepräsident Dr. M. RUTISHAUSER verdankt schließlich Präsident Dr. M. LÜTHI unter Beifall der Versammlung die gute Führung des Verbandes im abgelaufenen Jahre.

   Schluß der Generalversammlung etwa 11.00 Uhr.

An der anschließend im gleichen Hörsaal um 11.15 Uhr beginnenden Wintertagung, für welche das 100jährige Jubiläum des erstmaligen Erscheinens des Lehrbuches von AUGUST KEKULÉ im Jahre 1865 die Wahl des Themas «August Kekulé und seine Bedeutung für die Entwicklung der modernen organischen Chemie» veranlaßt hatte, sprachen:

Dr. EDUARD REY, Aarau, über «Kekulé und die Benzolformel»,

Prof. Dr. H. A. STAAB, Heidelberg, über «Einige neuere Erkenntnisse auf dem Gebiete benzoider Aromate» und

Prof. Dr. K. HAFNER, Darmstadt, über «Zyklisch konjugierte, nichtbenzoide Verbindungen».

Die Vorträge, zu denen auch die Dozenten und Chemiestudierenden aller Hochschulen und der Technikumsschulen von Burgdorf und Winterthur eingeladen waren, wurden von den zahlreich erschienenen Mitgliedern und Gästen mit regem Beifall aufgenommen.

Mit dem traditionellen Jahresessen im Kursaal Bern, welches auch diesmal durch die Anwesenheit einer Anazhl den Chemikern verbundener Damen verschönt wurde, fand die Wintertagung 1966 ihren gesellschaftlichen Abschluß.

Der Protokollführer:
E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniken

Generalversammlung in Luzern
30. April 1966

An der stark besuchten Generalversammlung der Vereinigung im Hotel St. Niklausen LU wurden die Mitglieder über die weiteren Anstrengungen in der Titelfrage orientiert. Trotz der Anerkennung unserer Berufsbezeichnung «dipl. Chemiker HTL» durch fast alle Universitäten der Schweiz und die Fachverbände der Chemiker und der chemischen Industrie sowie der Unterstützung durch hochgestellte Persönlichkeiten aus der chemischen Industrie hat das Eidgenössische Volkswirtschaftsdepartement die Verfügung über den Titel für die Absolventen der Chemieabteilungen der Techniken noch nicht veröffentlicht. Es scheint, daß ein branchenfremder, aber offenbar auf die Verwaltung großen Einfluß ausübender Verband für diese Verzögerung verantwortlich ist. Unsere Vereinigung hofft, daß das Anrecht unseres Berufsstandes auf die ihm zukommende Berufsbezeichnung nun endlich gesetzlich verankert wird.

Im weiteren Verlauf der Versammlung wurde über die kurz vor dem Abschluß stehenden Vorarbeiten zur Neuherausgabe des Berufsbildes über den «dipl. Chemiker HTL» orientiert.

Als neuen Präsidenten wählte die Versammlung LEO SCHECK, Pratteln.

Vorgängig der Generalversammlung hielt PAUL METZGER einen aktuellen Vortrag über einen längeren Aufenthalt in Rußland und die Mitarbeit bei der Inbetriebsetzung eines chemischen Kombinats 900 km hinter Moskau. Die Ausführungen und die vorzüglichen Dias zeigten eindrücklich die Schwierigkeiten Rußlands bei der Industrialisierung und den Vorsprung der westlichen Industriestaaten.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Lausanne

Séance du 4 mai 1966

Prof. Dr. H. ZOLLINGER (Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich), *Sur les principes fondamentaux des propriétés salificatrices des protéines et des composés polymères synthétiques*

L'on sait aujourd'hui que la plupart des processus biologiques commandés par des enzymes reposent sur l'attachement des molécules réactives aux enzymes. Pour cela il est très intéressant d'étudier sur des composés de modèle les forces qui sont responsables pour ces processus d'adsorption.

La laine et la soie étant des protéines, des connaissances sur l'adsorption de colorants sur ces fibres nous permettent de tirer des conclusions quant à des processus enzymatiques.

Sur la base de mesures calorimétriques des chaleurs de réaction entre un colorant monoanionique (Orange II) et laine, DERBYSHIRE et PETERS ont supposé en 1955 que les actions réciproques entre colorants anioniques et des substrata contenant des groupes amines sont essentiellement des forces van der Waals. Les groupes amines ne joueraient qu'un rôle cinétique, c'est-à-dire catalytique dans le processus de teinture («hypothèse de l'organe d'installation» ou «pilot-ion mechanism»). Des essais de teinture avec de la polypropylène contenant des groupes amines et de la polypropylène désaminée ne révèlent aucun effet catalytique des groupes amines, même après plusieurs jours de teinture. Une longue durée de teinture (> 10 heures) sur des fibres de polyamides a pour conséquence une dégradation hydrolytique des substrata qui est catalysée par les colorants. Cet effet est spécialement prononcé avec des colorants qui sont absorbés par le dit mécanisme de dissolution (par exemple les complexes de métal). La relation entre la dépendance de la température de la constante diélectrique de l'eau et l'affinité standard d'acides sulfonés simples sur des polyamides mène à la conclusion qu'une part ($< 50\%$) de l'action réciproque entre le colorant et la fibre est de nature électrostatique, c'est-à-dire correspond à une salification. De la comparaison entre les deux colorants isomères Orange I et Orange II il s'en suit que dans certains cas des ponts d'hydrogène contribuent, bien que modestement, à la liaison entre le colorant et la fibre. *Autoréféré*

Photographisches Kolloquium der ETH in Zürich

12. Mai 1966

Prof. Dr. G. FRANKE (Ernst Leitz GmbH, Wetzlar), *Bildqualität*

Die Beurteilung der Bildgüte wird vielfach durch subjektive Faktoren beeinflußt. Erst wenn es gelingt, die von dem Bildmotiv ausgehenden sowie auch die in dem Beurteiler selbst liegenden Einflüsse auf das Urteil über die Qualität eines photographischen Bildes auszuschalten, ist es möglich, zu objektiven Aussagen zu kommen, die den Physiker allein interessieren.

Mit der Aufstellung der Kontrastübertragungsfunktion gewann man eine physikalisch einwandfreie Beziehung zwischen dem Bild eines Objektes und diesem selbst. Sie kann als eine Verschärfung des Begriffes «Auflösungsvermögen» angesehen werden, der seit längerer Zeit zur Kennzeichnung eines Objektives benutzt wird. Man kommt zu der Kontrastübertragungsfunktion, indem man das Bild nach seinen räumlichen Fourier-Frequenzen auflöst, d.h. indem man das Bild durch Gitter unterschiedlicher Frequenzen ersetzt. Die Kontrastübertragungsfunktion ist als das von der Frequenz abhängige Verhältnis des Kontrastes in dem Bild zu dem Kontrast in dem jeweiligen Gitter: $1(R) = K'/K$. Die Kontrastübertragungsfunktion einer Abbildungskette, bestehend aus Objektiv – Negativprozeß – Vergrößerung – Positivprozeß, setzt sich

multiplikativ zusammen aus den Kontrastübertragungsfunktionen jedes Elementes dieser Kette.

Bei der praktischen Anwendung der Kontrastübertragungsfunktion auf ein abbildendes optisches System stößt man auf Schwierigkeiten, wenn man sich nicht auf die Bildmitte beschränkt. Denn die jedem optischen System anhaftenden Restfehler geometrisch-optischer Natur wirken sich für jeden Punkt des Bildfeldes anders aus. Somit kommt jedem Elementarbereich des Bildfeldes eine andere Kontrastübertragungsfunktion zu. Erst die Gesamtheit der einzelnen Kontrastübertragungsfunktionen ergibt die «vollständige Kontrastübertragungsfunktion». Sie hängt außer von dem Korrektionszustand des Systems und dem Bildwinkel auch noch von der gewählten Blendenzahl und von der Fokussierungsgenauigkeit ab, also von der Einstellung der Auffangebene.

Auch bei der Kennzeichnung des photographischen Prozesses durch die Kontrastübertragungsfunktion treten gewisse Schwierigkeiten auf. Sie setzt nämlich eine Linearität der Übertragung voraus, d.h. einer Erhöhung der Objekthelligkeit muß eine proportionale Zunahme der Bildhelligkeit entsprechen. Abgesehen von der Kontrastumkehr beim photographischen Prozeß ist eine Linearität aber nur in dem geradlinigen Teil der Gradationskurve gegeben. Die Aussagen der Kontrastübertragungsfunktion gelten deswegen nur für solche Kontraste, die auf diesem geradlinigen Stücke der Gradationskurve untergebracht werden können, also für Kontraste, die merklich kleiner als 1 sind. Bei hart arbeitendem Material mit γ-Werten größer als 1 ergibt sich für grobe Strukturen eine Steigerung des Bildkontrastes gegenüber dem Objektkontrast. Bei Objektkontrasten nahe 1 zeigen sich nichtlineare Verzerrungen der Kontraste.

Mit den sich hieraus ergebenden Einschränkungen, nämlich beim abbildenden System auf die Bildmitte oder wenigstens einen kleinen Bereich, innerhalb dessen der Korrektionszustand als konstant angesehen werden darf (Isoplanbereich), und bei der photographischen Emulsion auf kleine Kontraste, ist die Kontrastübertragungsfunktion ein geeignetes Mittel zur Beschreibung der Abbildungsleistung. Die Beurteilung der Bildgüte stützt sich aber gar nicht primär auf die Kontrastübertragungsfunktion, sondern auf drei andere Eigenschaften des Bildes: auf die Erkennbarkeit von Details (Auflösungsvermögen), auf den Kontrast und auf die Schärfe. Damit stellt sich die Aufgabe, für diese Begriffe zunächst analytische Ausdrücke zu finden und zwischen ihnen und der Kontrastübertragungsfunktion eine Beziehung zu suchen. Beides ist tatsächlich möglich. Dazu bedarf es allerdings einer Erweiterung des Begriffes «Kontrast», der in der bisherigen Form nur für Gitter definiert ist. Die neue Formulierung des Kontrastbegriffes erlaubt auch eine Anwendung auf Objekte ohne Periodizität und geht für das Streifengitter oder das Sinusgitter in die alte Definition über. Dann ergeben sich als Maßgrößen

für das Auflösungsvermögen $\int_0^{R_0} 1(R)\,dR,$

für die Kontrasttreue $\int_0^{R_0} 1^2(R)\,dR$

und für die Schärfe $2\int_0^{R_0} 1(R)\,dR - \int_0^{R_0} 1^2(R)\,dR.$

Die obere Grenze des Integrals richtet sich nach der Vergrößerung, mit welcher man das Bild betrachtet, und der Leistungsfähigkeit des Auges. Da die Kontrastübertragungsfunktion $1(R)$ von der jeweiligen Einstellung abhängt, ergeben sich also unterschiedliche Einstellungen für ein Höchstmaß an Auflösung und für ein Höchstmaß an Kontrast. Diese Unterschiede sind in der Mikroskopie wohlbekannt. In der Photographie treten sie nur bei starken Vergrößerungen in Erscheinung, wie sie in der bildmäßigen Photographie nicht üblich sind. *Autoreferat*

Berner Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 20. Mai 1966

Dr. H. Lüssi (Forschungslaboratorien der Emser Werke AG, Domat/Ems GR), *Die Beziehungen zwischen Struktur und Polymerisierbarkeit ungesättigter Verbindungen*

Polymerisationen lassen sich für alle Verbindungen formulieren, deren Moleküle Ringe oder Doppelbindungen enthalten. Während die Zahl der potentiellen Monomeren daher außerordentlich groß ist, konnte tatsächlich bis heute nur ein beschränkter Teil dieser Substanzen auch wirklich polymerisiert werden. Die Ursachen für diesen Sachverhalt sind theoretisch und praktisch von erheblicher Bedeutung und werden im folgenden untersucht und diskutiert.

Damit eine Polymerisation stattfinden kann, muß das Polymerisationsgleichgewicht auf der Seite des Polymeren liegen. Da von Dainton und Ivin gezeigt werden konnte, daß für alle ungesättigten Verbindungen die Polymerisationsentropie stets in der gleichen Größenordnung liegt, ist die Reaktionswärme für das Polymerisationsverhalten bestimmend.

Der Grundbetrag der Polymerisationswärme resultiert aus der Differenz der Bindungsenergien der gelösten π-Bindung und der gebildeten σ-Bindung. Dieser Grundbetrag ist für Polymerisationen von Kohlenstoff-Heteroatom- und Heteroatom-Heteroatom-Doppelbindungen klein und zeigt sich in den tiefen «Ceiling»-Temperaturen der Polymerisationen solcher Systeme.

Für die Polymerisationen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen liegt dieser Grundbetrag mit 24 kcal/Mol ziemlich hoch, woraus die gute Polymerisierbarkeit der Vinylverbindungen resultiert. Bei der Polymerisation der Vinylidenverbindungen treten im Polymermolekül sterische Spannungen auf, die die Polymerisationswärme stark herabsetzen. Die dabei vorliegenden Gesetzmäßigkeiten treten bei der Betrachtung der Polymerisationsgleichgewichte von kernsubstituierten α-Methylstyrolderivaten und der «Ceiling»-Temperaturen α-substituierter Styrole deutlich hervor. Dabei zeigt sich, daß die Polymerisierbarkeit mit größer werdenden Substituenten, vor allem in Richtung auf die Hauptkette zu, abnimmt.

Die geringe Polymerisationsfähigkeit der 1,2-disubstituierten Äthylene kann im allgemeinen nicht auf eine ungünstige Lage des Gleichgewichts zurückgeführt werden. Mischpolymerisationsuntersuchungen zeigen, daß die Doppelbindungen dieser Substanzen ein geringe Reaktionsfähigkeit besitzen. Da eine neuere Theorie der Mischpolymerisation eine Korrelation der Grundreaktivität mit der freien Valenzzahl fordert, ergibt sich die Deutung des beobachteten Verhaltens von selbst. Eine zusätzliche sterische Hinderung im Übergangszustand wirkt sicher mit, wenn ihr auch im Gegensatz zu früheren Vorstellungen eine sekundäre Bedeutung zukommt.

Methyl- und höhere Alkylgruppen als Substituenten geben zu Kettenübertragungen Anlaß, wenn sie zum zweiten Substituenten in β-Stellung stehen. Dies hängt mit dem beim Übertragungsschritt auftretenden Delokalisierungsenergiegewinn zusammen.

Höhersubstituierte Äthylene können als Derivate der beiden besprochenen disubstituierten Äthylene betrachtet werden.

Als Schlußfolgerung ergibt sich, daß zwar wenig Möglichkeiten bestehen, um die Polymerisation jener Monomeren, deren Polymerisationsgleichgewichte ungünstig liegen, zu erzwingen, daß aber nach Auffinden neuer Initiatorsysteme eine Polymerisation der 1,2-disubstituierten Äthylene ohne weiteres möglich sein sollte. *Autoreferat*

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat März 1966, verglichen mit März des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung		Export				Import			
		Beträge in 1000 Franken							
	Kapitel	März 1966	Total Jan.-März 1966	März 1965	Total Jan.-März 1965	März 1966	Total Jan.-März 1966	März 1965	Total Jan.-März 1965
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	4611	10534	3203	9056	16277	42569	15168	43825
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	81166	212903	70911	187886	48175	132503	49569	138325
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	52797	151405	42616	126474	11305	27675	8373	22454
Düngemittel	*31a*	259	1168	161	302	2808	9264	2671	9217
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	60693	160705	52840	156289	9680	27490	12085	35347
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	10196	27388	9962	27455	7784	19305	5958	15197
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	5627	16242	4877	14138	4181	10914	3740	9725
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	791	1845	648	1536	1654	4636	1480	4139
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	626	697	183	652	268	971	352	1029
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	*37c*	37	76	21	54	597	1443	510	1194
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	22816	54482	15277	38019	15628	32455	8837	22982
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	14594	38186	12539	33571	29074	74332	25047	68560
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div.*e*	3539	9859	3518	10246	16839	41958	15394	42694
Total		257552	685490	216756	605678	164270	425515	149184	414688
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:		+ 18,8 %	+ 13,2 %			+ 10,1 %	+ 2,6 %		

Zur Beachtung. Die Ergebnisse der Monatsstatistik, die noch Abänderungen erfahren können, sind als provisorisch zu betrachten. Die endgültigen Resultate erfolgen in der Jahresstatistik.

a Ohne Position 3101. – *b* Ohne Position 3607.10 – *c* Nur Position 3708.01. – *d* Ohne Position 3907. – *e* 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* 2705.01, 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – *40* 4006.10/20/30. – *48* 4812.01. – *59* 5910.01.

Malawi

Die Regierung veröffentlichte eine Neuausgabe des Einfuhrzolltarifs von 1955 (Stand 31. Dezember 1965). Der Tarif weist gegenüber dem Zolltarif der ehemaligen Föderation Rhodesien und Njassaland keine wesentlichen Änderungen auf.

Tunesien

Gemäß Dekret 66-31 vom 24. Januar 1966 wurden – rückwirkend ab 1. Januar 1966 – verschiedene Steueränderungen verfügt. Das Dekret enthält u. a. eine neue Liste der bei der Einfuhr einem «droit de consommation» unterliegenden Waren mit teils erhöhten Abgabesätzen. Diese Verbrauchsabgabe ist nicht identisch mit der «taxe de consommation», die mit der Produktionssteuer erhoben wird.

Ecuador

Die von der Regierung am 14. März 1966 dekretierten Importsteuern sind in der Zwischenzeit aufgehoben worden. Dagegen bleiben die Sätze für Einfuhrdepots von dieser Maßnahme unberührt.

Uruguay

Die bis zum 18. April 1966 befristete Einfuhrsperre ist bis zum 31. August 1966 verlängert worden. Nicht betroffen von dieser Maßnahme sind lebenswichtige Waren.

Brasilien

Brasilien hat die Garantiedepots für Einfuhren in Höhe von 25% des Cruzeiro-Gegenwertes aufgehoben, die bisher beim Abschluß von Kurskontrakten erforderlich waren. Diese Maß-

nahme dürfte auf die schwierige Devisenlage Brasiliens zurückzuführen sein.

Iran

Laut Rundschreiben der Zentralbank Nr. 28/36642 vom 14. März 1966 dürfen für eine Reihe von Produkten der pharmazeutischen Industrie der Zollpositionen 291 und 292 keine Akkreditive mehr eröffnet werden. Ebenso ist die Abfertigung von Inkassodokumenten für diese Waren untersagt.

Gabun

Gabun sieht für 1966 Einfuhr-Globalkontingente von insgesamt 2,74 Milliarden CFA-Francs vor. Unter diese Kontingente fallen u. a. Pharmazeutika, Insektizide, Kunststoffe und andere chemische Produkte.

Ghana

Im Rahmen der neuen Zahlungsbestimmungen für Einfuhren bedeutet die Abschaffung der bisher u. a. auch für Pharmazeutika erforderlichen Bardepots eine Erleichterung der Vorschriften.

Argentinien

Devisentermingeschäfte sind nach den neuen Bestimmungen nur möglich, wenn die Zahlungen durch Bankaval gedeckt sind oder auf Grund von Akkreditiven sowie auf Inkassobasis erfolgen. Für diese Termingeschäfte ist ein Vordepot in Höhe von 50% des *cif*- und *fob*-Wertes zu erstellen und die «declaracion durada» vorzulegen.

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im März 1966, kumulativ für Januar – März 1966, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	März 1966	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-März 1966	März 1965	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-März 1965
Maschinen und Apparate	273 751	22,0	737 175	224 683	21,0	641 229
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	63 811	5,1	190 662	62 607	5,9	168 755
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	51 312	4,1	137 173	48 796	4,6	126 881
Diverse Fahrzeuge	9 108	0,7	24 840	5 759	0,5	14 513
Diverse Metalle	80 567	6,5	216 529	68 558	6,4	177 744
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	49 600	4,0	126 869	49 781	4,7	110 829
Uhren	169 735	13,7	424 868	142 039	13,3	365 449
Chemische Erzeugnisse	257 552	20,8	685 490	216 756	20,3	605 678
Textilien*	130 057	10,5	359 702	119 007	11,1	336 380
Erzeugnisse übriger Industrien	156 305	12,6	405 021	130 600	12,2	363 027
Total	1 241 798	100,0	3 308 329	1 068 586	100,0	2 910 485
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 16,2 %		+ 13,7 %			

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	März 1966	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-März 1966	März 1965	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-März 1965
Maschinen und Apparate	160 458	10,5	434 003	161 244	11,3	386 394
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	65 725	4,3	182 519	64 897	4,5	170 892
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	29 955	2,0	83 270	25 247	1,8	68 250
Diverse Fahrzeuge	150 793	9,9	411 293	155 178	10,8	374 637
Diverse Metalle	181 108	11,9	476 326	179 137	12,5	507 607
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	60 406	3,9	136 490	45 657	3,2	123 935
Uhren	8 278	0,5	19 392	5 975	0,4	16 223
Chemische Erzeugnisse	164 270	10,8	425 515	149 184	10,4	414 688
Textilien*	157 111	10,3	408 688	141 235	9,9	399 024
Erzeugnisse übriger Industrien	548 603	35,9	1 506 020	503 661	35,2	1 380 220
Total	1 526 707	100,0	4 083 516	1 431 415	100,0	3 841 870
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 6,7 %		+ 6,3 %			

* Ohne Position 5910.01

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Handbuch der Kakaoerzeugnisse. Von HEINRICH FINCKE, 2. Auflage. Herausgegeben und völlig neu bearbeitet von ALBRECHT FINCKE unter Mitarbeit von H. LANGE und J. KLEINERT. XVI + 579 Seiten mit Beilage (Kakao-Farbbestimmungstafel). Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1965. Ganzleinen DM 88,–. – Die erste Auflage des Fincke-Handbuches von 1936 ist in Fachkreisen bis in die jüngste Zeit als das an erster Stelle stehende deutschsprachige Werk über Kakaoerzeugnisse angesehen worden. – Die allgemeine stürmische Entwicklung in Wissenschaften und Technik ist auch an der stark traditionsgebundenen Schokolade-Industrie in den letzten dreißig Jahren nicht spurlos vorübergegangen. Viele wertvolle einschlägige Arbeiten sind in dieser Zeit in der Fachpresse veröffentlicht und diskutiert worden. Die Anstrengungen der Maschinenindustrie haben zu neuen Verfahrenskonzeptionen geführt. Und eben diesem Fortschritt hat die zweite Auflage weitestgehend Rechnung getragen. Sie ist eine Fundgrube von wertvollen Hinweisen sowohl für den rein wissenschaftlich arbeitenden Chemiker wie aber auch für den Praktiker, für Leute der Fabrikation wie auch des Handels. Annähernd 1500 Literaturzitate verweisen auf Originalarbeiten. – Obwohl es sich um eine völlige Neuschrift des Werkes handelt, ist die Gliederung des Stoffes in den klar und übersichtlich gestalteten Kapiteln im wesentlichen beibehalten worden. Dabei sind einige Teile etwas gekürzt und andere mit Gewinn erweitert worden. Das Handbuch der Kakaoerzeugnisse beinhaltet ihre Geschichte, die Rohstoffe, die Herstellung, ihre Wirkung auf den menschlichen Körper und ihre Bedeutung als Nahrungsmittel, die Untersuchung von Rohstoffen sowie der Zwischen- und Fertigerzeugnisse, einschlägige lebensmittelrechtliche Vorschriften und schließlich statistische Angaben über die Erzeugnung, den Handel und die Verarbeitung von Rohkakao. – Trotzdem das Buch ein Gemeinschaftswerk darstellt, ist es nach Form und Inhalt sehr einheitlich ausgefallen. Der durchwegs in einem klaren Stil geschriebene Text ist leicht faßlich, und das Auffinden von interessierenden Sujets wird durch ein ausführliches Sach- und Autorenverzeichnis leichtgemacht. Sympathisch berührt die objektive Berücksichtigung der nicht immer sich deckenden Ansichten von zitierten Autoren in heute noch nicht endgültig abgeklärten Sachfragen. – Im Vorwort schreiben die Herausgeber: «Auch die 2. Auflage ist kein Lehrbuch für die Herstellung von Kakaoerzeugnissen; sie soll vielmehr einen Überblick über das vorhandene Wissen geben und die naturwissenschaftlichen Grundlagen der Kakaoverarbeitung zusammengefaßt darstellen». Durch die Erfassung der neuesten wissenschaftlichen und technologischen Erkenntnisse und Errungenschaften ist das Handbuch deutlich zukunftsgerichtet. Man kann sich in diesem Zusammenhange fragen, ob die Wiedergabe von lebensmittelrechtlichen Verordnungen über Kakao und Kakaoerzeugnisse, wie sie zur Zeit der Drucklegung des Buches in der Bundesrepublik Deutschland bzw. in der Schweiz in Kraft gewesen sind, gerechtfertigt ist, zumal bei jederzeit möglichen Änderungen das betreffende Kapitel einerseits nur noch historischen Wert haben wird und andererseits dann, weil nicht mehr aktuell, sogar zur Quelle von Mißverständnissen werden kann. – Wenn der Rezensent vor dreißig Jahren geschrieben hat: «Sachlich und voller Begeisterung für sein Fach hat Dr. HEINRICH FINCKE sein Handbuch geschrieben», so gilt dies in gleichem Maße auch für den Sohn, Dr. rer. nat. ALBRECHT FINCKE, Leiter des Lebensmittelchemischen Institutes des Bundesverbandes der Deutschen Süßwarenindustrie in Köln und die Mitarbeiter Dr.-Ing. J. KLEINERT, Leiter des Chemischen Laboratoriums der Lindt & Sprüngli AG, Kilchberg bei Zürich, und Dr. phil. nat. H. LANGE, Leiter des Chemischen Laboratoriums und der Entwicklungsabteilung der Sarotti AG in Hattersheim am Main. – Dem Handbuch ist eine gute Aufnahme in allen Fachkreisen zu wünschen; erfüllt doch die zweite Auflage die aus der ersten Auflage abgeleiteten hohen Erwartungen so weitgehend, als dies im Rahmen des vorliegenden Buchumfanges überhaupt möglich ist. *H. W. Buser*

Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids, Vol. VIII, Part 1: *Phospholipids and Biomembranes.* Von L. L. M. VAN DEENAN. Herausgegeben von R. T. HOLMAN. VI + 127 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1965. Broschiert 50 s. – Der erste Teil des VIII. Bandes aus der Reihe der Fortschritte auf dem Gebiete der Fette und anderer Lipide behandelt ausschließlich die die Zellmembran aufbauenden Phospholipide. L. L. M. VAN DEENAN hat die nicht leichte Aufgabe übernommen, die von verschiedenen Disziplinen erbrachten Beiträge (das Literaturregister nennt 528 Publikationen) übersichtlich darzustellen. Die Bedeutung der Zellmembran für Transportvorgänge und Ionenaustausch läßt keinen Zweifel an der Notwendigkeit und Nützlichkeit gesicherter Kenntnisse über den chemischen Aufbau aufkommen, und es sind in erster Linie Lipide, welche maßgebend solche Strukturen bestimmen. Der Verfasser orientiert eingehend über die Lipidzusammensetzung von Membranen, über die molekulare Anordnung der Lipide in solchen und schließlich über den Stoffwechsel der Phospholipide und ihre Funktion bei den Transportvorgängen. Das Buch ist daher recht willkommen und enthält eine Reihe interessanter Abbildungen. *K. Bernhard*

Méthodes physiques de l'analyse chimique. Von H. H. WILLARD, L. L. MERRITT und J. A. DEAN. 696 Seiten. Verlag Dunod, Paris 1965. Gebunden 115 F. – Cet ouvrage est la traduction française de la 3e édition d'un ouvrage américain classique, publié en 1958; ce livre fut conçu dès l'origine comme un manuel destiné aux travaux pratiques des étudiants. Le principe de chacune des méthodes physiques décrites est présenté de manière très simple, sans démonstrations et sans appareil mathématique; il s'agit donc pour le praticien débutant uniquement d'un rappel élémentaire de notions qu'il devra avoir étudiées en profondeur lors des cours théoriques suivis auparavant. Le principe de fonctionnement et les caractéristiques des instruments de mesure sont exposés avec clarté dans un but nettement pratique et complétés par des notices sur quelques-uns des instruments présentés. Des exercices et une courte bibliographie terminent chaque chapitre. – Nous devons malheureusement constater que l'ouvrage examiné montre de nombreux signes de vieillesse: aucune trace de publications postérieures à 1958, omission de méthodes actuellement en plein essor, pas trace des acquisitions récentes les plus importantes du parc des instruments analytiques modernes. Enfin, les instruments présentés sont tous de construction américaine, éventuellement anglaise. – A notre avis, le manuel a gardé cependant sa valeur pédagogique et peut être conseillé aux débutants; mais le futur analyste doit savoir qu'il ne s'agit que d'une introduction, que les méthodes physiques modernes de l'analyse chimique couvrent actuellement un domaine bien plus large, et que notamment, certaines des méthodes présentées ont du céder et cèderont encore de leur intérêt à d'autres, indispensables à connaître aussi. – Les méthodes optiques (289 p.) sont décrites dans les chapitres I à VIII, soit successivement les calorimétrie et photométrie, la fluorimétrie, les turbidimétrie et néphélométrie, les spectrophotométries ultraviolette, visible et infrarouge, les spectrographies d'émission et de Raman, et la photométrie de flamme. On regrettera l'absence d'un chapitre sur la spectrométrie d'absorption atomique, dont l'intérêt ne cesse de croître. Le chapitre IX est consacré aux méthodes utilisant les rayons X, fluorescence, absorption, microradiographie et diffraction des poudres (28 p.). La spectrométrie de masse et ses applications analytiques sont présentées au chapitre X (20 p.). Les deux chapitres suivants sont consacrés aux réfractométrie et interférométrie, et à la polarimétrie (35 p.). Le chapitre XIII décrit plusieurs méthodes thermiques ou d'analyse des gaz: conductibilité thermique, densité, chaleur de combustion, vitesse du son et susceptibilité magnétique, ainsi que plus particulièrement la chromatographie en phase gazeuse (29 p.). Les méthodes d'analyse thermique différentielle et de thermogravimétrie ne sont pas abordées; c'est une autre lacune regrettable. Le chapitre XIV est consacré aux applications de la radioactivité (44 p.); plus encore qu'ailleurs, l'évolution rapide des méthodes de mesure en radiochimie a dépassé l'ouvrage; ainsi, par exemple, les échelles de comptage binaires seules présentées sont désuètes; six lignes seulement, parlent de la mesure en solution scintillante liquide, actuellement universellement pratiquée en biochimie. Le chapitre XV traite succinctement de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (14 p.). Les méthodes électrochimiques sont décrites dans les chapitres XVI à XXII, potentiométrie, mesures de *p*H, électroanalyse, coulométrie, polarographie, ampérométrie et conductimétrie (205 p.). Enfin, le dernier chapitre présente les titrages par enthalpie (6 p.). L'ouvrage est complété en annexe par plusieurs tables de constantes (potentiels normaux, constantes de dissociation, potentiels de demi-vagues et constantes de diffusion, définition et relations entre unités d'énergie rayonnante, notamment). *P. Lerch*

The Epidermis. Von W. MONTAGNA und W. C. LOBITZ. XX + 649 Seiten. Academic Press, New York / London 1964. Gebunden $ 15.00. – Das vorliegende Werk ist STEPHEN ROTHMAN, dem Schöpfer der modernen Dermatologie, gewidmet. Es stellt eine wohlabgewogene Sammlung von 32 10- bis 30seitigen prägnant und konzentriert geschriebenen Kapiteln namhafter Forscher dar. Wenn dieses Buch, dem Titel nach scheinbar biologisch und medizinisch ausgerichtet, hier besprochen wird, so deswegen, weil von Seiten der Chemie und Physik noch viel Arbeit geleistet werden muß, um dem Problem der Biochemie der Haut eine solide, einheitliche Basis zu geben, von welcher man die pathophysiologischen Erscheinungen der Haut erfolgreich wird bearbeiten können. Die Haut ist immerhin mit etwa 2 m^2 Oberfläche und 5 kg Gewicht das größte Organ beim Menschen. Bei einer mittleren Dicke von etwa 2 mm beträgt diejenige der Epidermis nur 0,12 mm. In ihr haben zahlreiche Hautkrankheiten ihren Sitz oder nehmen scheinbar dort ihren Ausgang. Die Epidermis selbst ist wiederum aus mehreren Schichten zusammengesetzt. Aus diesen anatomisch-morphologischen Verhältnissen heraus erklärt sich die große Schwierigkeit für eine erfolgreiche medizinisch-biochemische Forschung. Die Herausgabe eines so grundlegenden Werkes wie des vorliegenden war daher eine unbedingte Notwendigkeit. Etwa 30 bis 40% der Übersichtsartikel sind biochemischen Inhalts. Von diesen mögen besonders die nachstehenden hervorgehoben werden, weil sie von grundsätzlicher Bedeutung für die biochemischen Regulationsmechanismen im intra- und interzellularen Bereich sein können: «Proteinsynthese und epidermale Differenzierung», «Biosynthese der Epidermisproteine», «Beziehungen der Nucleinsäuren zur Proteinsynthese in der Säugetierepidermis», «Der Sterinstoffwechsel in Haut und Epidermis». Dieses zuletzt erwähnte Kapitel und das über «Lipide, Membranen und die menschliche Epidermis» werden von zunehmender Bedeutung für die Erforschung von Regulationsmechanismen sein. Es sei nebenbei erwähnt, daß 60% der zellularen Bestandteile aus Membranen bestehen, deren Erforschung heute ein erstes Anliegen biochemischer Forschung ist. Weitere besondere Merkmale dieses Buches sind die morphologischen Kapitel mit elektronenmikroskopischen Arbeiten über Bestandteile der Epidermis. Mehr denn je liegt hier die Betonung auf der funktionellen Ultrastruktur epidermaler Einheiten. Das Werk ist vorzüglich ausgestattet. Die morphologischen Darstellungen, insbesondere die elektronenmikroskopischen Bilder sind ganzseitig und mit separaten Legenden versehen. An jedes Kapitel schließt sich ein mit Titeln versehenes Literaturverzeichnis an. Jeder, der sich besonders mit Zelldifferenzierung und Zellregulation befaßt, wird aus den entsprechenden Beiträgen großen Nutzen ziehen. Die Bedeutung des Buches «The Epidermis» geht demnach weit über seine engere Bestimmung hinaus, und es sollte Bestandteil jeder biochemischen Bibliothek sein. *H. Schaltegger*

Quantum Organic Chemistry. Von K. HIGASI, H. BABA und A. REMBAUM. VIII + 358 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York / London / Sydney 1965. Gebunden 98 s. – Das vorliegende Lehrbuch vermittelt eine leichtverständliche Einführung in das Gebiet der «Molecular orbital» (MO)-Theorie. Es ist in erster Linie für den Chemiker gedacht, der die zahlreich erscheinenden Arbeiten der theoretischen Chemie nutzbringend lesen möchte. Aus diesem Grunde vermeiden die Autoren komplizierte mathematische Ableitungen. – Die erste Hälfte des Textes ist einer Darstellung der einfachen Hückel-MO-Theorie für die Polyene und die Aromaten gewidmet. Da auf eine Erläuterung quantenmechanischer Grundlagen verzichtet wurde, beschränkt sich diese Darstellung auf die Beschreibung der wichtigsten Regeln. Daran schließt eine Betrachtung der molekularen Eigenschaften an, die mit Hilfe der MO-Theorie vorausgesagt werden können. Eine Diskussion deckt auch die Grenzen der einfachen MO-Theorie auf, ohne auf verbesserte Methoden näher einzutreten. – Im zweiten Teil werden verschiedenartige experimentelle Untersuchungen mit den Resultaten der MO-Theorie korreliert. Ein Kapitel ist der Beschreibung der Elektronenspektren vorbehalten, deren Interpretation die Nützlichkeit auch der einfachen MO-Theorie zeigt. Vielleicht noch überzeugender wirkt die Übereinstimmung theoretischer und experimenteller Resultate bei den Elektronenresonanzspektren aromatischer Radikale, die in einem weiteren Kapitel erläutert werden. Zum Schluß folgen noch Ausführungen über chemische Reaktivität und Polymerisationsreaktionen im Lichte der MO-Theorie, die für Chemiker besonders bedeutungsvoll sind. – Das Buch dürfte das gesteckte Ziel einer Einführung in die MO-Theorie leicht erreichen, um so mehr als es dank ausgezeichnet gewählter Beispiele auch dem theoretisch wenig interessierten Leser leicht verständlich bleibt. *Alfred Bauder*

Cahiers de synthèse organique. Méthodes et tableaux d'application. Vol. XII. Par J. MATHIEU, A. ALLAIS et J. VALLS. 294 pages. Masson & Cie., Paris 1966. Relié 120 F. – Le présent volume est le dernier de la série. Il traite, comme les cinq volumes qui le précèdent, des réactions de cyclisation. Tandis que les volumes VII et VIII avaient pour objet les carbocyclisations et les volumes IX, X et XI les hétérocyclisations monomoléculaires, bimoléculaires pures et bimoléculaires mixtes, le volume XII s'occupe, en trois chapitres, des hétérocyclisations polymoléculaires, des cyclisations polymoléculaires mixtes et des réactions de conversion hétérocyclique. Les auteurs entendent par là, dans le premier cas, la formation des sytèmes hétérocycliques par soudure de plusieurs (plus de deux) molécules avec création de liaisons carbone-hétéroatome ou hétéroatome-hétéroatome; dans le second cas, des cyclisations, polymoléculaires comme les précédentes, mais ne se rattachant pas à des types généraux; dans le troisième cas enfin, des réactions consistant en une ouverture et une refermeture de cycles, d'une part sans changement ni de la taille du cycle ni des hétéroatomes, d'autre part accompagnées, avec ou sans variation des hétéroatomes, d'un agrandissement ou d'un rétrécissement du cycle. La multitude des possibilités, dans un tel domaine, rend une vue générale difficile. Seule, la systématisation très poussée adoptée par les auteurs, parfaitement logique d'ailleurs, permet d'y voir clair. Chaque chapitre est, à cet effet, divisé en quatre rubriques: a) une synoptique donnant schématiquement les types de cyclisation avec leurs codes en lettres et en chiffres; b) les principes généraux d'application; c) pour chaque type un ou deux exemples bien choisis, formulés avec indication condensée des conditions opératoires, commentés et appuyés de références bibliographiques; d) enfin de nombreux (près de 500 en tout) exemples concrets des types les plus importants donnant, sous la forme de tableaux, le cycle formé, les produits de départ et les réactifs, le produit obtenu, le rendement et la référence bibliographique. On passe ainsi, sans trop de peine, du schématique au concret, du simple au compliqué. Les trois chapitres occupent un peu plus de la moitié du volume. Le reste, soit environ 130 pages, est formé de tables générales couvrant la collection tout entière. Grâce à elles l'ouvrage acquiert sa complète utilité. On y trouve d'abord une table des auteurs, non pas de tous les auteurs, ce qui serait impossible, mais des auteurs cités dans le texte; cela fait près de 500 noms, en regard desquels figure la réaction traitée; la recherche d'une réaction donnée en est beaucoup facilitée. Ensuite, sur 16 pages, une table des fonctions créées et, sur 44 pages, une table des fonctions réagissantes. Enfin, sur 37 pages, une table des cycles qui en comprend plus de 900, classés dans l'ordre de leur complication croissante: mono, bi, tri, tétra et polycycles (carbo ou hétérocycliques), cycles spiro, endo, ansa et cycles-cages, avec, pour chacun, le ou les N^{os} des volumes et la page intéressée. Ces tables sont un instrument de recherche très précieux. On peut en dire autant de l'ouvrage tout entier, dont il est superflu de relever l'intérêt et l'importance. La présentation formelle du dernier volume est, quelques rares fautes d'impression mises à part, parfaite, comme celle des précédents volumes. Le style élégant rend agréable une lecture qui, tout de même, demande un certain effort. La collection des Cahiers de synthèse organique est une vraie réussite et un enrichissement certain de la bibliothèque du chimiste organicien. *L. Chardonnens*

Cassierte Kapitel aus der Abhandlung: Über die Carboxytartronsäure und die Constitution des Benzols. Von A. KEKULÉ. 86 Seiten mit 41 Faksimiles. Verlag Chemie, Weinheim 1965. Gebunden DM 15,–. – Im August 1883 schrieb VOLHARD seinem Freund KEKULÉ aus dem Bündnerland (Maison Caviezel, St. Moritz) folgendes: «Trotz des prachtvollen Wetters habe ich mich sogleich über die lange erwartete Abhandlung hergemacht. Der sachliche Inhalt hat natürlich mein volles Interesse beansprucht, von der historisch-polemischen Einleitung kann ich nicht sagen, daß ich entzückt sei. Im Gegenteil, ich halte deren Veröffentlichung als einen großen Fehler und als Dein alter Freund und aufrichtiger Verehrer mich für verpflichtet, Dir das zu sagen ...» – Um was handelt es sich? Auskunft über diese historisch interessante und amüsante Geschichte gibt der vorliegende Faksimiledruck des damals unveröffentlichten Manuskripts von AUGUST KEKULÉ, worin er seine 1865 aufgestellte Benzolformel gegen seine Kritiker (insbesondere HERMANN KOLBE) mit Vehemenz verteidigt. Das prächtig ausgestattete Büchlein, versehen mit einer beherzenswerten Einleitung von RICHARD KUHN, sollte von vielen Chemikern und Chemiestudenten gelesen werden. Es vermittelt auf höchst anregende Art wertvolle Einblicke in die chemische Welt vor hundert Jahren und schärft damit das Verständnis für die Chemie von heute. *E. Rey*

Die Antibiotika, Band II: *Die mittleren Antibiotika*. Von R. BRUNNER und G. MACHEK. XVI + 992 Seiten. Verlag Carl, Nürnberg 1965. Gebunden DM 146,–. – Der zweite Band des großangelegten Handbuchs der Antibiotikaforschung liegt nun vor. In ihm sind, eingeteilt nach ihrer chemischen Struktur, alle medizinisch wesentlichen Antibiotika aufgeführt. Eingehend beschrieben werden allerdings nur die sogenannten «mittleren» Antibiotika. Die «großen», medizinisch wichtigsten wurden im 1. Band behandelt. Die «kleinen», medizinisch selten oder nicht verwendeten, sollen in einem 3. Band besprochen werden. – Der Gruppe der «mittleren» Antibiotika sind von den Autoren folgende Substanzen zugeordnet worden: Erythromycin, Oleandomycin, Carbomycin, Spiramycin, Cycloserin, Azaserin, Bacitracin, Colistin, Polymyxine, Tyrothricin, Gramicidin S, Viomycin, Ristocetin, Vancomycin, Actinomycine, Neomycin, Kanamycin, Novobiocin, Xanthocillin, Griseofulvin, Actidion, Amphotericin und Nystatin. – Die Einteilung des Stoffes hält sich bei jedem Antibiotikum an das bereits im 1. Band angewandte Schema: Einem kurzen Kapitel über die Historie folgen die Beschreibungen der Chemie, der Gewinnungsmethoden (Fermentation, Biosynthese, Isolierung, Reindarstellung) und der Bestimmungsmethoden (biologische und chemische Testung). In weiteren Abschnitten werden die Pharmakologie, die pharmazeutischen Präparationen sowie die klinische Anwendung (Human- und Veterinärmedizin) besprochen. – In drei gesonderten Kapiteln wird im vorliegenden Band auch der Bedeutung der Antibiotika in der Tierernährung, bei der Nahrungsmittelkonservierung und im Pflanzenschutz Rechnung getragen. Auf Grund der relativ großen Zeitspanne zwischen dem Erscheinen des 1. und 2. Bandes (etwa drei Jahre) sahen sich die Autoren veranlaßt, noch je ein Kapitel über das Resistenzproblem und über semisynthetische Penicilline als Ergänzung zum 1. Band anzufügen. Wie schon beim 1. Band ist die sehr in die Tiefe gehende Bearbeitung der einzelnen Kapitel sowie die reichliche Zitierung der Literatur einschließlich der Patentliteratur besonders hervorzuheben. Allerdings wäre es, um das oft langwierige Zitatsuchen abzukürzen, vielleicht zweckmäßiger gewesen, im Autorenregister die Seitenzahl anzugeben, auf der das Zitat tatsächlich aufgeführt ist, und nicht die Seitenzahl, auf der der Autor unter vielen anderen Nummern zitiert wird. – Geteilter Meinung kann man z. B. auch über die Zuteilung von Cephalosporin C zu den «kleinen» Antibiotika sein. Nach den letzten Ergebnissen aus Klinik und Forschung hat es doch wohl eine ausführliche Würdigung im Rahmen der «mittleren» Antibiotika verdient. Vielleicht hätten auch die Gefahren der Verwendung von Antibiotika zur Nahrungsmittelkonservierung etwas deutlicher hervorgehoben werden dürfen. Doch kleine Mängel dieser u. ä. Art (s. a. Besprechung von Band 1 in *Chimia 17* [1963] 57) verringern keinesfalls das Verdienst der Autoren, ein Handbuch geschaffen zu haben, das allen auf dem Antibiotikasektor Arbeitenden – Wissenschaftlern wie Praktikern – für eine schnelle und doch gründliche Orientierung bestens empfohlen werden kann. *J. Gruner*

Distillation. Technique of Organic Chemistry, Vol. IV. Herausgegeben von E. S. PERRY und A. WEISSBERGER. 2., überarbeitete und erweiterte Auflage. XX + 838 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 180 s., – Das Werk beinhaltet eine umfassende Darstellung des gesamten Gebietes der Destillation, wobei ihre Anwendung im chemischen Laboratorium ganz besondere Berücksichtigung findet. Der rein theoretische Teil nimmt über einen Viertel des ganzen Buches in Anspruch, und die nachfolgenden Kapitel über Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewichte, fraktionierte, extraktive und azeotrope Destillation sowie die Vakuumdestillation geben neben praktischen Einzelheiten eine große Zahl von theoretischen Ergänzungen. Der Umstand, daß besondere Kapitel auch der Sublimation, der kontinuierlichen Destillation, den Versuchsanlagen und der Automation gewidmet sind, veranschaulicht die angestrebte Vollständigkeit des mit vielen Literaturzitaten ausgestatteten Werkes. Leider ist der umfangreiche Stoff in den einzelnen Kapiteln etwas wenig differenziert dargestellt und damit das Wesentliche textlich und graphisch zu schwach betont. Im weiteren vermißt man auch übersichtliche Zeichenerklärungen, so daß sich das Werk weniger für eine rasche Information über ein Spezialgebiet eignet. Um so mehr wird es aber, und das sei besonders hervorgehoben, bei einem gründlichen und vertieften Studium dem Leser das bieten, was er von einem so umfassenden und kostspieligen Werk erwartet. *A. Guyer jr.*

The Statistical Analysis of Experimental Data. Von J. MANDEL. XII + 410 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 90 s. – JOHN MANDEL wirkt seit etwa zwanzig Jahren als Experte für Statistik am National Bureau of Standards in Washington. Er hat mehrere Kurse über Statistik in diesem Institut sowie solche für die American Society for Quality Control gehalten. Das Buch von MANDEL richtet sich hauptsächlich an Wissenschafter und Techniker, die eine gute und einfache Ausbildung in den modernen statistischen Methoden zur Beurteilung von experimentellen Ergebnissen haben möchten. Vom Leser wird nicht viel verlangt, denn die notwendigen Vorkenntnisse für das Verständnis dieses Buches gehen nicht über die elementare Differential- und Integralrechnung hinaus. – In den ersten vier Kapiteln (77 Seiten) sind die mathematischen Grundbegriffe aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung angeführt und erläutert. Der «beurteilenden Statistik» werden die restlichen zehn Kapitel gewidmet (313 Seiten). Dabei werden hauptsächlich Beispiele aus der Chemie und der Physik behandelt. Am Schluß jedes Kapitels ist eine Anzahl von Literaturstellen angegeben, die besonders für den Praktiker gewählt worden sind. Im Anhang finden sich Zahlentafeln für die angegebenen Verfahren und für die Normalverteilung. *G. Anderegg*

Symbole, Einheiten und Nomenklatur in der Physik. Herausgegeben von der IUPAP. 52 Seiten. Verlag Vieweg, Braunschweig. Broschiert DM 2,50. – Die Broschüre enthält die Empfehlungen des Dokuments «U.I.P. 11 (S.U.N. 65-3)», das von der Kommission für Symbole, Einheiten und Nomenklatur der Internationalen Union für reine und angewandte Physik (IUPAP) zusammengestellt wurde. Diese stimmen im allgemeinen mit Empfehlungen internationaler Organisationen überein, u. a. der Generalkonferenz für Maß und Gewicht, der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie, der Internationalen Elektrochemischen Kommission. Die Übersetzung und Bearbeitung der deutschen Ausgabe besorgte im Auftrag der Deutschen Physikalischen Gesellschaft U. STILLE, der Vorsitzende der Kommission für Größen, Einheiten und Symbole. Vergleichsweise werden in einzelnen Kapiteln auch die englischen und französischen Bezeichnungen aus der Originalausgabe übernommen, und Fußnoten weisen auf derzeit noch bestehende Unterschiede zwischen Empfehlung und entsprechender Norm des Deutschen Normenausschusses hin. Das grundlegende Heftchen wird allen an Nomenklaturfragen Interessierten neueste Orientierung bieten. Der Chemiker wird vor allem die Kapitel 4 (Symbole für chemische Elemente, Nuklide und Teilchen), 5 (Quantenzustände) und 7.12 (Chemische Physik) beachten. *A. Steinmann*

Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band II: Organische Verbindungen. D'Ans-Lax. 3., völlig neu bearbeitete Auflage. Herausgegeben von E. LAX und C. SYNOWIETZ. VIII + 1177 Seiten. Springer-Verlag, Berlin / Göttingen / Heidelberg 1964. Gebunden DM 48,–. – Das «Taschenbuch» hat mit der vorliegenden 3. Auflage eine vollständige Neubearbeitung erfahren. Zur Diskussion steht hier der 2. Band. Er umfaßt die organischen Verbindungen. Diese Zweiteilung ist außerordentlich praktisch, wie man beim Durchgehen des «organischen D'Ans-Lax» leicht feststellen kann. Es ist alles beisammen, was der Organiker im Laboratorium bei der täglichen Laboratoriumsarbeit an Daten braucht. Der von Prof. Dr. K. DIMROTH und seinen Mitarbeitern bearbeitete größte Teil des Taschenbuches registriert auf etwa 930 Seiten die chemisch-physikalischen Daten organischer Verbindungen. Weitere Kapitel sind «Nomenklatur und Ringbezifferung», «Thermochemische und kritische Daten organischer Verbindungen». Die Nomenklatur wird nach den IUPAC-Vereinbarungen gehandhabt und erweist sich für den «Synthetischen Unterricht» und die tägliche Forschungsarbeit als sehr nützlich und praktisch. Gegen Schluß des Nomenklaturkapitels findet man neben den stereochemischen Projektionen nach FISCHER und NEWMAN die immer mehr verwendete Cahn-Ingold-Prelog-Projektion. Man könnte noch etliche Annehmlichkeiten des D'Ans-Lax anführen, wie etwa das Summenformelverzeichnis am Schluß des Bandes oder die Strukturformeln der Haupttabelle 12, nebst der aufgeführten Charakteristik der einzelnen Verbindungen, aber eine weitere Aufzählung erübrigt sich wohl. Für den typischen Organiker – sei er synthetisch, analytisch oder physikalisch orientiert, Doktorand oder Forschungs- oder Industriechemiker – ist der D'Ans-Lax ein unentbehrliches Taschenbuch. Ja auch der Pharmakologe, der Komplexchemiker, der Patentchemiker wird es sehr nützlich finden und bald nicht mehr missen können. Man könnte sich vorstellen, daß der Band in folgenden Auflagen durchaus noch etwas dicker werden kann, durch Aufnahme weiterer Tabellen, wie etwa cancerogener oder allgemein pharmakologisch wirksamer Verbindungen, wirtschaftlicher Statistiken organischer Verbindungen, NMR-Daten, UV- und Dipol-Inkremente etc. *H. Schaltegger*

Präparative Methoden der organischen Chemie, Lieferung 11: Azofarbstoffe. Von E. POULSEN NAUTRUP. VIII + 44 Seiten. In Streifband gelocht für Ordner DM 5,90. Verlag Vieweg, Braunschweig 1964. – Die vorliegende Lieferung (Besprechung früherer Lieferungen vgl. *Chimia 18* [1964] 192) enthält allgemeine Arbeitsvorschriften zur Herstellung von Azofarbstoffen. Daran schließen sich Färbeanleitungen, welche dem Praktikanten die färberischen Eigenschaften seiner selbst hergestellten Azofarbstoffe vor Augen führen und ihm gleichzeitig einen Eindruck von der färbereitechnischen Praxis vermitteln. Den Schluß dieser Lieferung bildet eine Anleitung zur papier- und dünnschichtchromatographischen Reinheitsprüfung (Farbtafel) der dargestellten Farbstoffe. Besonders anregend für den Praktikanten ist die Anweisung zur Darstellung der Diazokomponenten von den einfachsten Ausgangsstoffen, Benzol und Toluol, über mehrere Zwischenstufen zum diazotierbaren Endprodukt. Bei all den zahlreichen Arbeitsvorschriften kommt die Theorie nicht zu kurz. Man erfährt zur Einführung in die Färbetechnik etwas über die Morphologie der Wolle und der Baumwollfaser. Die außerordentlich preiswerte Lieferung enthält auf knappem Raum eine große Menge an Information, so daß es zur vollständigen Auswertung des Gebotenen einer intensiven Einarbeitung bedarf. Die Ausstattung ist wie bei den andern Lieferungen ausgezeichnet. Die vorliegende Lieferung ist der Anfang des sehr interessanten Abschnittes «Herstellung von Handelsprodukten». Aus dem früher gelieferten Griffregister erfährt man, daß die Unterabschnitte Kunststoffe, Heilstoffe und Kosmetika mit den Kapiteln Polymerisations-, Kondensations- und Polyadditionskunststoffe, Mittel zur Lähmung und Mittel zur Erregung von Funktionen des Nervensystems, Bakterizide Präparate, Riechstoffe, Seifen und Waschmittel folgen werden.

H. Schaltegger

Industrial Chemicals, Von W. L. FAITH, D. B. Keyes und R. L. CLARK. 3rd Edition. VIII + 852 Seiten. John Wiley, New York / London / Sydney 1965. Gebunden 190 s. – Das vorliegende Werk behandelt in kurzer und übersichtlicher Form 137 Industriechemikalien, ihre Herstellungsweise mit benötigten Rohstoffmengen, den Prozeß als solchen anhand von Blockschemata, die Eigenschaften der Produkte und ihre Verwendungszwecke. Diagramme veranschaulichen die Produktionsmengen und die Preisgestaltung der letzten zwanzig Jahre in den USA. Wertvoll sind einige ökonomische Aspekte und die Zusammenstellung der Fabrikationsstätten. – Im Gegensatz zu einer mehrbändigen Enzyklopädie will dieses Buch nur eine kurze Übersicht über eine Auswahl an Industriechemikalien geben. Es scheint zweckmäßig, daß der Autor ältere uninteressante Produkte weggelassen hat; man bedauert einzig, daß die Zahl der beschriebenen Chemikalien in einem solchen Übersichtswerk nicht weiter ergänzt worden ist.

P. Guyer

Treatise on Analytical Chemistry, Part II. Von I. M. KOLTHOFF und P. J. ELVING. *Analytical Chemistry of Inorganic and Organic Compounds*. Vol. 11, XXII + 573 Seiten; Vol. 12, XVI + 383 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York / London / Sydney 1965. Gebunden 150 s und 113 s. – Die beiden vorliegenden Bücher sind die Bände 11 und 12 eines umfassenden Werkes über die gesamte analytische Chemie; sie befassen sich im wesentlichen mit der Elementaranalyse organischer Verbindungen im weitesten Sinne. – Die ersten drei Kapitel sind den unerläßlichen, in anderen Büchern zum selben Thema leider oft etwas vernachlässigten Grundlagen jeder organischen Analytik, nämlich der Nomenklatur, der Reaktionskinetik und der Stabilität organischer Verbindungen, gewidmet. Ein weiteres Kapitel behandelt alle jene Bestimmungsmethoden, die einen lebenden Organismus, Organe, Zellen und Zellgewebe, Enzyme und Antikörper als analytisches Agens verwenden, kurz die ausgesprochen biochemischen Methoden. Die Bestimmung einiger physikalischer Konstanten wird ebenfalls kurz gestreift. Die restlichen zwei Drittel des elften und der ganze zwölfte Band sind der Elementaranalyse organischer Verbindungen gewidmet, wobei naturgemäß der Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff ein relativ breiter Raum eingeräumt wird, allerdings ohne daß dieses Teilgebiet überbetont würde. Den Ultramikromethoden wird ein besonderes Kapitel gewidmet. Außer den genannten Gebieten wird noch die Analytik der organischen Phosphorverbindungen im Band 11 behandelt. Band 12 umfaßt die Analytik der übrigen Elemente, wobei Sauerstoff, Schwefel, Fluor, Bor und Silicium jeweils in einem speziellen Kapitel erfaßt werden. – Gemäß der Zielsetzung des Gesamtwerkes sind die einzelnen Themata detailliert und umfassend behandelt; aus den zahlreichen praktischen Hinweisen, die bei den Ausführungsvorschriften der verschiedenen Bestimmungsmethoden angegeben sind, geht klar hervor, daß die Autoren der einzelnen Kapitel außer profundem theoretischem Wissen auch über eine solide praktische Erfahrung verfügen. Leider wird größtenteils, besonders in den Abschnitten über die C,H,N-Elementaranalyse der Begriff «Analyse» ganz im Sinne des Analytikers der klassischen Schule aufgefaßt, d.h. er beinhaltet die modernen instrumentellen Methoden nicht. Besondere Erwähnung verdient die Einleitung des von E. W. D. HUFFMAN und J. MITCHELL jun. verfaßten Kapitels über die organische Analyse im allgemeinen, in der die Arbeitsphilosophie des Analytikers in einer kaum mehr übertreffbaren Klarheit und Prägnanz umrissen wird. Die Lektüre dieser Standortsbestimmung kann nicht nur jedem Analytiker, sondern vor allem auch seinen «Kunden» wärmstens empfohlen werden. – Die beiden Bände vermitteln dem organischen Analytiker einen guten und recht vollständigen Überblick über das gesamte Arbeitsgebiet, der allerdings manchmal die neuesten Erkenntnisse nicht mehr mit einschließt, wie dies bei einem sich so rasch entwickelnden Gebiet auch nicht anders zu erwarten ist.

J. T. Clerc

La cryométrie à haute température et ses applications. Par G. PETIT. Collection de monographies de chimie, publié sous la direction de G. PANNETIER. 158 pages. Masson, Paris 1965. Broché 38 F. – Nach dem Gesetz von RAOULT und dessen thermodynamischer Herleitung ist die Gefrierpunktserniedrigung einer verdünnten Lösung direkt der Anzahl Mole Gelöstes proportional. Von dieser Gesetzmäßigkeit wird bei der kryoskopischen Methode der Molekulargewichtsbestimmung Gebrauch gemacht. Eine zusätzliche Erweiterung bei der Interpretation kryoskopischer Effekte ermöglicht die Lösungstheorie von ARRHENIUS. An Stelle der molaren Konzentration tritt die gelöste Teilchenzahl. Diese Erweiterung wirkt sich vor allem bei der Beurteilung von Ionenschmelzen sehr fruchtbar aus. – Das vorliegende Buch gliedert sich in vier Teile: In den ersten beiden Kapiteln werden die klassischen Lösungstheorien anschaulich behandelt und aus ihnen die Grundlagen zum Verständnis der kryoskopischen Effekte hergeleitet. Die besondere Meßtechnik, Meßapparate und die Resultatsauswertung werden im dritten Kapitel besprochen. Der vierte Abschnitt befaßt sich mit technisch interessanten Systemen, vorwiegend mit den elektrochemisch wichtigen Ionenschmelzen zur Metallabscheidung, und im letzten Kapitel unternimmt der Autor auf der Basis der statistischen Thermodynamik den Versuch, die ganze Vielfalt kryoskopischer und kalorimetrischer Ergebnisse unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zu interpretieren und damit eine allgemeine Theorie des Schmelzens zu geben. – Das Buch zeigt, welche Fülle von Resultaten eine einzige physikalische Meßmethode, die Bestimmung der Temperaturdepression des Erstarrungspunktes, liefert, und wie weitgehende Schlüsse daraus auf die Art und die Zusammensetzung der Schmelze gezogen werden können. Die Monographie von PETIT wendet sich vor allem an Chemiker und Physiker, die sich mit der Darstellung reinster Metalle durch Schmelzelektrolyse befassen. Trotz der etwas einseitigen Wahl der besprochenen Systeme enthält das Buch auch wertvolle Hinweise (110 Literaturzitate) für den Organiker, den Biologen und für alle diejenigen, die sich mit der Thermochemie von Schmelzen beschäftigen.

A. Gäumann

Introduction to Quantitative Ultramicroanalysis. Von I. M. KORENMANN. X + 234 Seiten. Academic Press, New York / London 1965. Gebunden $ 9.50. – Das Buch, das 1963 auf russisch erschien, scheint sehr gut übersetzt zu sein und ist einwandfrei gedruckt. – Die behandelte Materie umfaßt hauptsächlich die klassische anorganische Spurenanalyse mittels gravimetrischer, titrimetrischer und photometrischer Verfahren sowie sehr kurz etwas Gasvolumetrie. Es fällt auf, daß mit großer Konsequenz die äußersten Erfassungsgrenzen theoretisch errechnet und mit einfachen und einfachsten Mitteln zu realisieren versucht werden. Viele angegebene Verfahren sind für Volumina im Submikroliter-Gebiet ausgelegt. Mit Erstaunen liest man z. B. die – allerdings nur sehr summarische – Beschreibung einer optischen Küvette von 0,03 mm² Querschnitt, 200 mm Schichtdicke (!) und 6 μl Inhalt. Leider fehlen jegliche photographische Abbildung sowie Angaben über Herstellerfirmen. – Die Technik des Wägens im μg-Gebiet mit einfachen Quarzfadenwaagen ist ausführlich behandelt. – Einige kleine Ungereimtheiten müssen wohl auf das Konto der Übersetzer gebucht werden, wie z. B der konsequente falsche Gebrauch des Präfixes μ anstelle von μm; auf Seite 12 sollte μl statt μg stehen; die Totalkapazität einer Bürette (Seite 14) ist mit 1 μg (= 0,001 μl) wohl etwas zu klein, das Volumen einer Makroküvette (Seite 178) mit 10 l wahrscheinlich zu groß ausgefallen. Neuere Ultramikromethoden wie die *p*H-Bestimmung mit der Glaselektrode, der carthesianische Taucher, die Flammenphotometrie,

Fluorometrie, Coulometrie, Gaschromatographie usw. sind nicht angeführt. Aus den zahlreichen Zitaten russischer Autoren ist ersichtlich, daß dieses moderne Gebiet der analytischen Chemie in Rußland vielfach bearbeitet wird. – Mit seinen vielen Zeichnungen und praktischen Hinweisen ist das Buch sicher eine ausgezeichnete Anleitung für Studenten, die manuelles Geschick und viel Zeit haben. *M. Sanz*

The Organic Chemistry of Titanium. Von R. Feld und P. L. Cowe. 213 Seiten. Butterworths, London 1965. 52 s 6 d. – Die Monographie bietet eine umfassende Übersicht über Substanzen, welche direkte Titan-Kohlenstoff-Bindungen enthalten (1. Abschnitt), organische Titanverbindungen, bei welchen die organischen Reste über Sauerstoff, Stickstoff oder andere Elemente mit Titan verbunden sind (2. bis 10. Abschnitt), organische Titanverbindungen als Initiatoren von Polymerisationsreaktionen (11. Abschnitt) sowie sonstige technische Anwendungen dieser Verbindungen (12. Abschnitt). Die Literatur bis 1964 ist berücksichtigt; ausgedehnte Tabellen, Autoren- und Sachverzeichnis vervollständigen die Ausstattung des Bandes. – Das Buch wurde geschrieben, um eine Lücke zu füllen, welche sich durch die ständig wachsende Bedeutung organischer Metallverbindungen überhaupt auf dem Gebiete der Titanchemie ergeben hatte. Dieses Ziel wurde von den Autoren erreicht. Die folgenden Bemerkungen seien daher nicht als Kritik, sondern eher als Anregungen aufzufassen. – Die ausgedehnten EPR-Arbeiten über dreiwertiges Titan in Titan-Aluminium-Komplexen mit Chlorbrückenbindungen würden den 9. Abschnitt, der sich mit niederwertigem Titan beschäftigt, wesentlich bereichern (siehe Allen *et al.*, *Trans. Faraday Soc. 59* [1963] 1808 sowie weitere Zitate dort). – Den 11. Abschnitt würde man sich im Hinblick auf die Bedeutung der Ziegler-Katalyse vielleicht etwas ausführlicher wünschen. Insbesondere die heute weitgehend anerkannte Theorie der Ziegler-Polymerisation von Cossee verdiente Erwähnung *(J. Catalysis 8* [1964] 80). Auch sollten die Daten von W. P. Long über Komplexbildung zwischen Cyclopentadienyl-Titanchlorid und Aluminiumchlorid (S. 156) durch die neueren und korrigierten von Adema *et al. (Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 79* [1960] 1282) ergänzt werden. – Ein Fehler ist bei der Beschreibung der Röntgen-Strukturanalyse des Komplexes $(C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$ durch Natta *et al.* unterlaufen (S. 155). Die italienischen Autoren geben an, das Ti über zwei Chlorbrücken an Al gebunden ist und nicht direkt, wie von Feld und Cowe berichtet. – Im ganzen stellt die Monographie das Resultat eines gründlichen Studiums der Literatur über organische Titanchemie dar. Sie ist daher als ergiebige Referenzenquelle, aber auch als angenehm zu lesende Übersicht über das Gebiet zu empfehlen. *S. Olivé, G. Henrici-Olivé*

Organic Syntheses, Vol. 44. Herausgegeben von W. E. Parham. X + 131 Seiten. John Wiley, New York / London / Sydney 1965. Gebunden 38 s. – In diesem Band (vgl. frühere Bände: *Chimia 18* [1964] 192) finden sich verläßliche Herstellungsvorschriften für etwa 31 neue Verbindungen. Sie stellen gleichzeitig Beispiele für allgemein anwendbare Herstellungsmethoden dar. So wird die Herstellung von 1-Adamantancarbonsäure als Muster für die Carboxylierung gesättigter Kohlenwasserstoffe beschrieben, ferner eine Aldehydsynthesemethode (am Beispiel des o-Anisaldehyds), eine Ringerweiterungsmethode für die Bereitung von Azepinderivaten, eine Herstellungsmethode für tert. Amine aus tert. Alkoholen u. a. m. Erwähnenswert wäre vielleicht noch die elegante Herstellung für 4,6,8-Trimethylazulen, das in etwa 45prozentiger Ausbeute erhalten wird. Wertvoll sind stets auch die Hinweise auf die Explosionsgefährlichkeit einzelner Verbindungen (z. B. tert. Butylchlorid, Benzopersäure und Tropyliumperchlorat). *H. Schaltegger*

Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 2. Herausgegeben von M. Grayson und E. J. Griffith. Autoren: W. E. McEwen, L. Maier, B. Miller. VIII + 225 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York / London / Sydney 1965. Gebunden 95 s. – La série «Topics in Phosphorus Chemistry», si bien commencée (voir compte rendu dans *Chimia 19* [1965] 402) continue par le volume 2, consacré à trois chapitres assez vastes de la chimie des dérivés organiques du phosphore. Une contribution, due à la plume de M. L. Maier, de la Monsanto Research S. A., à Zurich, traite d'une manière descriptive de la préparation et des propriétés de sulfures de phosphines primaires et secondaires, de leurs thio-acides et thio-anhydrides, ainsi que des sulfures de phosphines tertiaires. C'est une revue très complète des travaux dans ce domaine publiés jusqu'en 1964, présentés par un auteur qui, par ses propres travaux, a pris une part importante au développement de nos connaissances dans cette classe de corps. Les deux autres contributions sont consacrées à deux chapitres d'un intérêt théorique considérable, à savoir la stéréochimie de réactions avec des dérivés organiques du phosphore doués d'activité optique (W. E. McEwen, University of Massachusetts, Amherst, Mass.) et les réactions entre dérivés du P trivalent et sources d'halogènes positifs (B. Miller, American Cyanamid Company, Princeton, New Jersey). Dans les deux cas, il s'agit de nouveau d'exposés très clairs et très complets de domaines dont les multiples aspects théoriques sont très bien mis en évidence. – L'ouvrage se présente sous une forme très soignée; quelques rares fautes d'impression sont peu gênantes parce que le lecteur peut les corriger facilement lors d'une lecture attentive, comme p. ex. à la page 140 au milieu, où l'on trouve un renvoi aux équations 10 et 11 au lieu de 9 et 10. – L'ouvrage se termine par une table de tous les auteurs cités, ainsi que d'une table des matières très complète; à la fin on trouve la liste alphabétique de tous les titres des contributions qui ont paru dans les deux premiers volumes. *E. Cherbuliez*

Biochemistry of Quinones. Von R. A. Morton. XVIII + 585 Seiten. Academic Press, London / New York 1965. Gebunden 117 s 6 d. – Das Interesse, welches eine kleine Gruppe biogener Chinone, darunter das altbekannte Vitamin K, wegen ihrer Beteiligung an elementaren Zellvorgängen in den letzten Jahren gefunden hat, gab den Anlaß zur Abfassung des vorliegenden Werkes über die Biochemie – und natürlich auch Chemie – dieser Stoffklasse. Die alle aus erster Hand stammenden Beiträge der 22 Autoren garantieren einen hohen Standard der Darstellung, der seine Grenzen nur in der besonderen Schwierigkeit der Materie und vielleicht an dem doch noch etwas verfrühten Termin der Inangriffnahme dieses Buches findet. Die Arbeiten über die Biogenese z. B. stecken teilweise noch in den Anfängen; die mit dem Wirkungsmechanismus der Chinone aufs engste verknüpften Probleme der Zellatmung, oxydativen Phosphorylierung und Photosynthese sind zurzeit so kompliziert und unübersichtlich, daß über sie noch keine ausführlichen monographischen Darstellungen vorliegen, was in Anbetracht der gegenwärtigen literarischen Überproduktion für sich spricht. Aus diesem Grunde verbietet sich auch ein Eingehen auf einzelne strittige oder noch ungeklärte Fragen, deren es doch wohl noch mehr gibt als manche Beiträge vermuten lassen. Diese können nur durch neue Experimente entschieden werden. Der Wert des Werkes dürfte vor allem darin liegen, daß erstmals das schon recht umfangreich gewordene Material (über 1500 Referenzen) zusammenfassend dargeboten wird. Neben den chemischen, spektroskopischen und analytischen Daten wird auch der auf diesem Gebiet Arbeitende deshalb noch manches für ihn Neue entdecken und wertvolle Anregungen schöpfen können. Dem Fernerstehenden wird ein Zugang zu einem interessanten und lange übersehenen Kapitel der biochemischen Forschung eröffnet, wobei bei dem gegenwärtigen Stand allerdings einige Anforderungen an den Leser gestellt werden müssen. *C. Martius*

Analgetics. Edited by G. de Stevens. Medicinal Chemistry, Vol. 5. XIV + 475 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden $ 17.00. – In der Folge «Medicinal Chemistry» sind bis zum heutigen Zeitpunkt fünf Sammelbände erschienen, von denen der erste, der vierte und der fünfte von speziellen Indikationsgebieten handeln; so Band 1 über Diuretika, Band 4 (ein Doppelband von dem erst eine Hälfte erschienen ist) über Psychopharmaka und der vorliegende 5. Band über Analgetika. Entsprechend der heute allgemein geübten Gepflogenheit handelt es sich auch hier um ein Sammelwerk, an das viele Autoren ihr Schärflein beigetragen haben. Nach einer Einführung von Alfred Burger, dem Altmeister der Arzneimittelsynthese, befaßt sich Ch. A. Winter (Merck, West Point) mit der Physiologie und Pharmakologie des Schmerzes, wobei unter vielen anderen Aspekten ein Abschnitt den Testmethoden und der Toleranz sowie der hauptsächlich gefürchteten Suchterzeugung gewidmet ist. – R. W. Houde, St. L. Wallenstein und W. T. Beaver (Sloan Kettering Institut, Klinische Forschung) behandeln die klinische Erfassung und Messung des Schmerzes, für den Industriemediziner ein wichtiges Kapitel. E. L. May und L. J. Sargent (National Institute of Health, Bethesda) behandeln das Morphin und die daraus hervorgegangenen Analogen der Morphinanreihe, wie auch die Drogen der Benzomorphanserie. Streng genommen hätten diese beiden synthetischen Reihen mit dem Stoff des nächsten Kapitels behandelt werden sollen: Synthetische Analgetika mit morphinähnlicher Wirkung (R. A. Hardy und M. G. Howell, Lederle), in dem in sauberer Darstellung die ganze Entwicklung seit 1939, beginnend mit dem Meperidin von Eisleb, gebracht wird, zweifellos der Hauptbeitrag des Bandes.

Vier Mitarbeiter der Firma Hoffmann-La Roche, A. Brossi, H. Besendorf, L. A. Pirk und A. Rheiner jr., behandeln die Isochinolin-Analgetika, bei denen es sich meist um Vertreter der Phenäthylisochinoline handelt. Über Pyrazol-Derivate berichtet W. Krebs (früher Farbwerke Hoechst), der damit ein Randgebiet berührt, die Mittel gegen den Entzündungs- oder Rheumaschmerz. Es ist zweifellos richtig, die ganze Entwicklung vom Knorrschen Antipyrin bis zum Phenylbutazon in einem Buch über Analgetika zu behandeln, freilich müßten dann auch alle andern Rheumamittel, angefangen bei der Salicylsäure und endend mit der Indolreihe, ebenfalls aufgenommen werden. Den Schluß bildet ein Beitrag von G. de Stevens über allgemeine Synthetika, bei denen es sich meist um Verbindungen handelt, die nicht in die Praxis eingeführt wurden oder die zu wirksam waren, z. B. die Vertreter der Nitrobenzimidazole mit tausendfacher Morphinwirkung. *A. Marxer*

Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer), Vol. 7: *Dialysis to Electron Spin Resonance*. 2nd Edition. XVI + 903 Seiten. Interscience Publishers Inc., a division of John Wiley, New York/London 1965. Gebunden 338 s. (Subskriptionspreis 260 s.). – Der vorliegende 7. Band der *Encyclopedia of Chemical Technology* von Kirk-Othmer behandelt die Titel «Dialysis» bis «Electron Spin Resonance» in der bei den vorhergehenden Bänden bereits benutzten Darstellungsweise. An dem Band haben 59 Autoren aus Hochschule und Industrie mitgewirkt. Die wichtigsten Kapitel sind von namhaften Spezialisten verfaßt, die für eine zuverlässige Behandlung der Materie Gewähr bieten. Dies kommt besonders bei der Darstellung der Zwischenprodukte und Polymerchemikalien zum Ausdruck. Sehr interessant erscheinen die Kapitel über Dienpolymere, die Dimensionalanalyse, Diuretika und die Farbstoffe, bei denen neben den neuesten Entwicklungen auch die Zwischenprodukte behandelt wurden. Der große Umfang dieses Gebiets ließ sich natürlich nur in stark gekürzter Form darstellen, doch sind alle wichtigen Produkte erwähnt. Hervorzuheben sind auch die Kapitel über die synthetischen Kautschuke, die elektroanalytischen Methoden und die Elektronenspinresonanz. – Gesamthaft gesehen reiht sich der vorliegende Band würdig an die bisher erschienenen an. Besonders zu begrüßen ist die rasche Aufeinanderfolge der Bände, die der Überalterung des gesamten Werkes vorbeugt. Das Buch kann jeder größeren Bibliothek zur Anschaffung empfohlen werden. *H. Hopff*

Investigations in the Field of Organolead Chemistry. By L. C. Willemsens and G. J. M. van der Kerk. 133 pages. International Lead Zinc Research Organisation, Inc., Utrecht 1965. – This volume is another in the series of monographs on metal organic compounds which is supported by a group of interested organizations and whose purpose is to disseminate information on a specific area: in this case, compounds wherein a carbon atom of at least one organic group is directly attached to a lead atom. – The material is arranged in six chapters which include a general introduction to organolead chemistry, preparation and reactions of lead dichloride, diphenyllead, hexaphenyldilead, triphenylplumbyllithium, functionally substituted organolead compounds, organolead salts and related compounds, and an experimental part containing safety precautions. A summary, index of compounds and list of references complete the monograph. – The authors have surveyed the literature up to 1965 and report that some 1200 organic derivatives of lead are now known. Although the reviewer is neither experienced nor particularly well informed in this field, it is apparent that Willemsens and van der Kerk have provided an easy and lucid introduction into the chemistry of a member of the fourth main Group metals. The easy rupture of the carbon-lead bond differentiates organolead compounds from similar derivatives of silicon, germanium and tin. It is this feature which constitutes the challenge to vigorous research in a largely undeveloped area which the authors wish to emphasize. – As in the case of the monograph prepared last year on *Organogermanium Chemistry* this present volume is also available free of charge to interested persons simply by writing to the Organisch Instituut, TNO, Utrecht. This is a real bargain. *H. H. Zeiß*

Mises au point de chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologique, quatorzième série. Publiées sous la direction de J. A. Gauthier et P. Malangeau. 358 pages. Masson & Cie, Paris 1965. Broché 110 F. – La présente série comprend les six articles suivants: 1) *Développements récents de la chromatographie sur couches minces* (J. A. Berger et G. Meyniel). Rappel des résultats obtenus au cours des dernières années et présentation des acquisitions récentes se basant sur l'emploi de couches successives de nature différente. – 2) *Méthodes d'appréciation des caractères physiques dans l'industrie des céréales* (J. Buré). Etude très documentée des caractères physiques des céréales. – 3) *Comportement électrochimique des purines et des pyrimidines. Applications analytiques* (P. J. Elving, W. A. Struck et D. L. Smith). Application de la polarographie à l'étude des molécules biologiques complexes. – 4) *Les méthodes internationales et les nouvelles méthodes officielles d'analyse des vins et des moûts* (P. Jaulmes). Codification des méthodes analytiques ayant reçu une consécration internationale. – 5) *Applications analytiques de la résonance magnétique nucléaire* (J. Parello). Exposé des bases théoriques de la résonance magnétique nucléaire et application à la détermination des structures moléculaires. – 6) *Analyse par rayonnements des amino-acides et de leurs polymères; principes et applications analytiques* (M. Vigneron). Analyse structurale des amino-acides à l'aide de la spectrométrie de masse, la résonance magnétiques nucléaire, les spectrophotométries ultraviolette et infrarouge et la spectropolarimétrie. *R. Brochon*

Grundlagen der Chemie hochmolekularer Verbindungen. Von A. A. Strepichejew und W. A. Derewitzkaja. 329 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1965. Gebunden DM 26,–. – Das vorliegende Werk stellt eine Übersetzung der russischen Originalausgabe dar und unterscheidet sich von den bereits bekannten Einführungen in die makromolekulare Chemie wesentlich. Vor allem ist dem allgemeinen Teil viel mehr Raum gewidmet als üblich. Er umfaßt allein 265 Seiten, während der spezielle Teil auf 47 Seiten abgehandelt wird. – Der allgemeine Teil gliedert sich in vier Abschnitte. Im ersten Abschnitt wird das Wesen der hochmolekularen Verbindungen und ihre Bedeutung nebst den Grundbegriffen der makromolekularen Chemie, der Nomenklatur, dem Molekulargewicht, den Besonderheiten im chemisch-physikalischen Verhalten der Makromoleküle und ihrer Eigenschaften behandelt. Ein kurzer historischer Überblick beschließt dieses Kapitel. Im zweiten Abschnitt wird die Radikalkettenpolymerisation, die Kopolymerisation, Polykondensation und Polyaddition, die Polymerisation von zyklischen Verbindungen und die Darstellung von Block- und Pfropfpolymeren beschrieben. Der dritte Abschnitt behandelt die Grundlagen der physikalischen Chemie makromolekularer Verbindungen, Relaxationserscheinungen, Glaszustand und die Lösungen von Polymeren. Der vierte Abschnitt ist den chemischen Umwandlungen von Polymeren, den polymeranalogen Umsetzungen, den Reaktionen funktioneller Gruppen in Polymeren und dem Abbau gewidmet. Die Einteilung in «carbokettige» und «heterokettige» Polymere ist für den deutschen Text unzweckmäßig. Sie ist auch dem speziellen Teil zugrunde gelegt. – Bei der gewählten Einteilung kommen natürlich die Herstellungsmethoden und praktischen Anwendungen der einzelnen Vertreter der makromolekularen Verbindungen zu kurz. Zum Beispiel wird von den fluorierten Vinylverbindungen nur das Tetrafluoräthylen kurz erwähnt. Bei Polyäthylen fehlen Angaben über das Molekulargewicht und die davon abhängigen Eigenschaften. Ebenso vermißt man hier einen Hinweis auf die Ionomeren und die Kopolymerisate mit Vinylacetat. Bei den Phenoplasten wird für die Struktur der ausgehärteten Verbindungen nur die Methylenbrücke diskutiert. Die anderen Verknüpfungsmöglichkeiten bleiben unerwähnt. Die Bezeichnung der Phenoplaste (S. 286) als Polymethylenoxyphenylene ist unzweckmäßig und unklar. Für eine Einführung müssen solche Begriffe in verständlicher Form dargestellt werden. – Im ganzen gesehen erscheint das Buch zur Einführung in die Chemie der hochmolekularen Verbindungen nur beschränkt geeignet. Für den Anfänger ist die Kenntnis der Herstellung der Ausgangsstoffe, der Eigenschaften und der technischen Anwendungen der Produkte in weit höherem Maße notwendig, als sie in der vorliegenden Darstellung behandelt werden. *H. Hopff*

The Chemistry of Rhenium and Technetium. Von R. Colton. X + 185 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, London/New York/Sydney 1965. Gebunden 55 s. – Die Chemie sowohl des Rheniums als auch des Technetiums hat seit etwa 1950 rasche Fortschritte gemacht und befindet sich gegenwärtig in voller Entwicklung, da heute insbesondere Technetium gegenüber früher viel besser zugänglich ist. Es ist deshalb zu begrüßen, daß der Autor die Aufgabe auf sich genommen hat, die in der Literatur erschienenen Einzelarbeiten zu sammeln. Die über 500 Literaturzitate sind nach folgenden Gebieten geordnet worden: Isolierung und allgemeine Eigenschaften, Analyse, Oxide und Sulfide, Halogenide und Oxihalogenide, komplexe Halogenide, komplexe Verbindungen, organometallische Verbindungen, Cyanide und Thiocyanate, polarographische Reduktion, Verschiede-

nes. Das Hauptgewicht der erfaßten Arbeiten liegt auf präparativem Gebiet sowie auf dem Gebiet der Strukturaufklärung durch Röntgenanalyse, Infrarotspektroskopie und magnetische Eigenschaften. Der Leser dieses Buches wird weniger eine kritische Darstellung aller Aspekte der Chemie des Rheniums und des Technetiums finden als ein nützliches Nachschlagewerk des bisher Erreichten, was ihm gegebenenfalls viele Stunden an eigenem Literaturstudium ersparen kann. *A. Wyttenbach*

Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie. Von H. Suhr. Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band 8. VIII + 424 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1965. Gebunden DM 68,–. – In dem vorliegenden Buch versucht der Autor, einen Überblick über die neueren experimentellen Ergebnisse auf dem Gebiete der magnetischen Kernresonanz zu geben. In einigen einleitenden Kapiteln (80 Seiten) werden dem Leser in knapper, aber sehr anschaulicher Form die Grundlagen vermittelt, welche zur Interpretation einfacher und komplizierterer Spektraltypen nötig sind. Der Hauptabschnitt (170 Seiten) behandelt in übersichtlicher Weise die Protonenresonanz der nach funktionellen Gruppen geordneten organisch-chemischen Verbindungen. Die getroffene Anordnung ist vor allem deshalb zweckmäßig, weil sie dem Praktiker eine rasche Orientierung über jede gewünschte Verbindungsklasse ermöglicht. Dabei versteht es der Autor, durch die Zusammenfassung allgemeingültiger Gesichtspunkte und experimenteller Verfahren zu einem gesonderten Kapitel (80 Seiten) Wiederholungen zu vermeiden. Er behandelt darin u.a. Gleichgewichtsgemische, Methoden zur Vereinfachung komplizierter Spektren, Lösungsmitteleinflüsse, Substitutionseffekte und Konformationsprobleme. Die NMR-Spektren anderer Kerne (40 Seiten) wurden für die Bedürfnisse des organischen Chemikers zusammengefaßt. Gesamthaft betrachtet präsentiert sich das Werk in klarer und leichtverständlicher Form. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der zahlreichen Verbindungen sind tabelliert, Versuchsergebnisse in Diagrammen wiedergegeben worden. Die übersichtliche Anordnung der bis Frühling 1965 berücksichtigten Literaturzitate erleichtert den Zugang zu Originalarbeiten wesentlich. – Das Buch eignet sich in gleicher Weise als Einführung wie als Nachschlagewerk für spektroskopische Daten und Spezialliteratur und kann bestens empfohlen werden.
M. Neuenschwander

Biochemistry of the Amino Acids, Bände 1 und 2. Von A. Meister. 2. Auflage. Academic Press, New York/London 1965. Band 1: XXVI + 711 Seiten. Gebunden 157 s. Band 2: XXVI + 605 Seiten. Gebunden 143 s. Beide Bände zusammen 271 s 6 d. – Diese ist die 2. Auflage der *Biochemistry of the Amino Acids.* Im Vergleich mit der ersten hat sich die Größe dieses Werkes mehr als verdoppelt, so daß es jetzt aus zwei Bänden besteht. Der 1. Band ist vor allem der Chemie, dem Ernährungswert, den allgemeinen metabolischen Reaktionen der Aminosäuren sowie der Biosynthese von Peptiden und Proteinen gewidmet. Der 2. Band gibt die Biosynthese, die speziellen Abbauwege sowie die Stoffwechselstörungen der Aminosäuren wieder. – Die Nachfrage nach einem solchen Buch spiegelt sich auch in seinem größeren Umfang im Vergleich mit der 1. Auflage wider. Nach der Biochemie der Nucleinsäuren haben ja wenige Gebiete der Biochemie während den letzten Jahren eine so rasche Entwicklung gezeigt wie diejenige der Aminosäuren. Es sei noch erwähnt, daß in letzter Zeit verschiedene früher unbekannte Stoffwechselstörungen beim Menschen beschrieben worden sind. Sowohl der Spezialist als auch der angewandte Biochemiker oder Chemiker werden also diese zweite, revidierte und stark vergrößerte Auflage sehr begrüßen. Sie enthält eine bemerkenswerte Fülle von Informationen – die Literaturangaben zählen sich auf etwa 6400! Obschon das ganze Werk von nur einem einzigen Autor geschrieben wurde, sind die einzelnen Teile recht ausgeglichen und objektiv besprochen. Der Stil ist klar und läßt sich fließend lesen. *G. Semenza*

Safety and Accident Prevention in Chemical Operations. Herausgegeben von H. H. Fawcett und W. S. Wood. XVIII + 617 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 150 s. – Unter der Regie von H. H. Fawcett, der neben anderem auch im US Comittee on Hazardous Materials tätig ist, und W. S. Wood, Sicherheitsingenieur der Sun Oil Company, haben insgesamt 24 Fachleute aus den Vereinigten Staaten ein bemerkenswertes Werk über die Sicherheit beim chemisch-technischen Arbeiten in Laboratorien und vor allem in Industriebetrieben zusammengestellt. – «Only people can make things happen, and, of course, most regrettable things happen to people», bemerkt H. Christian, division safety engineer (S. 560). Um solch Bedauerliches zu vermeiden, wurden 31 Kapitel geschrieben, in denen jeweils nach einem gut fundierten allgemeinen Überblick eine erstaunliche Fülle von wissenswerten Einzelerkenntnissen und Erfahrungen sowie eine Menge guter Ratschläge mitgeteilt werden. Dabei scheuten sich die Verfasser keineswegs, gewisse falsche Mentalitäten zu geißeln, wie etwa, daß wir oft zu faul sind, Sicherheitsaufgaben ganz zu Ende zu führen (S. 475). Die behandelten Gebiete werden durch eine beträchtliche Zahl von Tabellen, teils im Text, teils im Anhang, ergänzt, so z. B. Unfallstatistik, gesetzliche Vorschriften über Druckbehälter in westlichen Ländern, Maximale Arbeitskonzentrationen (US- und europäische MAK-Zahlen stimmen in vielen, jedoch nicht in allen Fällen überein, vgl. dazu *Z. Arbeitsschutz,* Nr. 9, 1963, Bonn). Bedeutungsvoll sind zwei Check-Tabellen über Sicherheit (S. 58, 529). – In den Kapiteln werden u.a. behandelt: Sicherheit, beginnend bei der Planung; Sicherheitsprobleme bezüglich Stoffverhalten, toxischer Stoffe, Strahlungseinflüsse, Umgang mit Stoffen, chemischen Reaktionen, Stoßempfindlichkeit von Stoffgemischen, kybernetischer Überwachung; Schadenbekämpfung. Ein besonders lesenswerter Abschnitt behandelt die zukünftige Entwicklung der Sicherheit in chemischen Industrien. Mit dem lawinenartigen Anwachsen wissenschaftlicher Erkenntnisse, deren Einsatzfolgen und der laufend zunehmenden Kompliziertheit der Apparatursysteme wird zwangsläufig nach fortwährend zu erweiternden Sicherheitsmaßnahmen gerufen. – Bei einer Neuauflage oder einer allfälligen Übersetzung wäre eine stärkere Berücksichtigung ausländischer Literaturzitate wünschenswert. Obschon die Gefahren statischer Elektrizität an einer Reihe von Stellen behandelt werden, fehlt im Index ein entsprechendes Kennwort. Um Verwechslungen mit Magnesium oder Mega zu vermeiden, sollte Milligramm in den Tabellen S. 578ff. nicht als Mg, sondern als mg geschrieben werden. Gleiches gilt für m^3. Erstrebenswert wären ferner durchgehend gleiche Titel der Kapitel im Inhaltsverzeichnis und im Text. – Unbeschadet dieser kleinen Schönheitsfehler dürfte das neue Werk den Chemikern und denjenigen Ingenieuren, die im Apparatebau für die chemische Industrie, deren Kybernetik oder in der chemischen Verfahrenstechnik selbst tätig sind, eine willkommene und ziemlich umfassende Unterlage zum Studium von Sicherheitsfragen bieten. *E. Schneiter*

Catalytic Hydrogenation. Techniques and Applications in Organic Synthesis. Von R. L. Augustine. XII + 188 Seiten. Verlag Dekker, New York 1965. Gebunden $ 8.75. – Die weite Bedeutung von katalytischen Hydrierungen läßt es als wünschbar erscheinen, daß die verschiedenen experimentellen Methoden und ihre Anwendungen in der organischen Synthese systematisch behandelt werden. Insbesondere ist es nützlich, zu wissen, mit welchen Katalysatoren und unter welchen Bedingungen einzelne von mehreren hydrierbaren Gruppen eines Moleküls selektiv umgesetzt werden können. Dieser Fragestellung kommt das vorliegende Buch recht gut nach, und es wird sich als brauchbares Nachschlagewerk für diesen Zweck bewähren. Unbefriedigend erscheint jedoch die Tatsache, daß das Buch rein deskriptiv ist und über die Ursachen der Wirkungsweise der Katalysatoren und andere grundsätzliche Fragen nichts darin zu finden ist. Eine Apparatur, die als Brown²-Hydrogenator bezeichnet wird, wird häufig verwendet, ohne daß diesbezügliche Originalliteratur erwähnt wird. Man möchte zumindest wissen, wo der «Quadrat-Term» herkommt. Die photographischen Abbildungen der Apparate sind schlecht geraten, während das Buch im übrigen drucktechnisch einen guten Eindruck macht. *H. Zollinger*

Introduction to Photographic Principles. Von L. Larmore. 2nd Edition, X + 229 Seiten. Dover Publications, New York 1965. Kartoniert $ 1.50. – Der Autor legt mit diesem Büchlein einen einsemestrigen Lehrgang auf High School- oder College-Niveau vor. Gemessen an dem Umstand, daß an unseren bis zum Anachronismus lebensfremden Gymnasien in vielen Fällen das Gebiet der Photographie kaum gestreift wird, kann man die Neuauflage auch bei uns nur begrüßen. – Nach einer kurzen Einleitung behandelt der Autor in knappen Zügen die Linsenoptik, gibt einen Überblick über Kameratypen und Kamerabestandteile und wendet sich nach einem Exkurs über photometrische Grundbegriffe den Photomaterialien zu. Es folgen Kapitel über Belichtung, Anwendung von Filtern, Sensitometrie. Im anschließenden Abschnitt über Entwicklung und photographische Chemie wird ein Überblick über die praktische Ausführung der Entwicklung gegeben, ohne allerdings die Theorie des photographischen Prozesses zu berücksichtigen. Das Hauptgewicht liegt auf der Praxisverbundenheit des Textes; so findet die «Polaroid Land»-Kamera Berücksichtigung auf etwas mehr als einer Textseite. Nach

einer kurzen Darlegung der Kopierverfahren folgt ein ziemlich ausführliches Kapitel der photographischen Optik, welches die anfangs erwähnte Beschreibung der Kameratypen vorteilhaft vertieft. Den Abschluß bildet ein Abschnitt über die Grundlagen und die praktische Ausführung der Farbphotographie, wo der «Polaroid Land»-Prozeß bemerkenswerterweise ebenfalls geschildert wird. Ein Anhang mit Formeln, photographisch-chemischen Rezepten und Praktikumsexperimenten beschließt den Band. – Es handelt sich, wohlverstanden, um eine erste Einführung für Anfänger. Es werden daher nur mäßige Kenntnisse der Physik und Chemie vorausgesetzt (etwa Sekundarschulstufe). Bemerkenswert ist, daß der Autor zu jedem Kapitel weitere Literatur zum Vertiefen der Kenntnisse angibt. Auch die Übungsaufgaben fehlen nicht. Die gewissenhafte Durcharbeitung des Büchleins dürfte den Zweck des Kurses erfüllen, und es wäre zu begrüßen, wenn unsere Mittelschulen solche und ähnliche praxisverbundene Kenntnisse obligatorisch vermitteln würden. Wie die Dinge liegen, wird man dieses Büchlein bei uns den erstsemestrigen Studenten empfehlen müssen, obwohl es auf dieser Stufe nicht mehr ausreichend ist. Für die Mittelschule wäre es sogar ausgezeichnet.

R. Giovanoli

Physikalische anorganische Chemie. Von D. M. Sienko und R. A. Plane. Übersetzt und ergänzt von F. Steinbach. VIII + 169 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1965. Broschiert DM 18,–. – Das vorliegende Buch will im Sinne einer Einführung als Brücke zwischen anorganischer und physikalischer respektive theoretischer Chemie dienen. Der Inhalt der fünf Kapitel – Atombau, Moleküle, Der Feste Zustand, Flüssigkeiten und Lösungen, Chemische Reaktionen – entspricht ungefähr dem Stoff, der als spezielle Kapitel in einem guten modernen Lehrbuch der anorganischen Chemie behandelt wird. Von einem Buch, das als eine Einführung in die Grundprinzipien eines Faches und als eine Verbindung zwischen zwei Disziplinen geplant ist, erwartet man eine klare unmißverständliche Formulierung und eine Beschränkung auf wesentliche Punkte. Beides läßt das Werk von Sienko und Plane leider vermissen. Im Vergleich zum Umfang werden zu viele Dinge behandelt, so daß sehr häufig Klarheit und Übersichtlichkeit darunter leiden. Das zweite Kapitel, Moleküle, erscheint in dieser Hinsicht besonders ungeeignet, den Studenten mit den Problemen der chemischen Bindung vertraut zu machen. Nachteilig, und für den Anfänger verwirrend, wirken sich die vom Üblichen abweichenden Bezeichnungen aus, z. B. «entartet» für «hybridisiert», «der» statt «das» Orbital, «Normalisierung» statt «Normierung». – Wenn das Buch auch dem Chemiker einige nützliche Dienste leisten kann, z. B. verschiedene tabellarische Zusammenstellungen, erscheint es doch nicht geeignet für seinen geplanten Zweck, nämlich als eine Einführung zu dienen. *A. Ludi*

Analytische Chemie in der industriellen Praxis. Von Wolfgang Leithe. Methoden der Analyse in der Chemie, Band 2. XVI + 412 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1964. Gebunden DM 54,–. – In seinem Buch weist Professor Leithe auf die Lücke hin zwischen der Analytischen Chemie, wie sie auf den Hochschulen gelehrt wird, und derjenigen, die in der praktischen Tätigkeit des Analytikers später benötigt wird. Als Dozent an der Universität Wien und als Leiter der Hauptlaboratorien der Österreichischen Stickstoffwerke versucht er, hier eine Brücke zu schlagen. Beim Durchlesen des Inhaltsverzeichnisses ist man überrascht, wie vielseitig die analytische Chemie in den letzten Jahrzehnten geworden ist. Neben einer kurzen Einführung in die klassischen Methoden der Chemie wird eine Übersicht geboten über Chromatographie, Spektrophotometrie, elektroanalytische und thermometrische Analysenmethoden. Dabei werden außer den allgemein bekannten auch Fluorimetrie, Atomabsorptionsmessung, Röntgenfluoreszenz, Massenspektrometrie, Radioaktivitätsmessung, DK-Messung, Differential-Thermoanalyse und thermometrische Titration besprochen. Einzig NMR fehlt hier noch. – Trotz der Fülle des Materials ist es dem Verfasser gelungen, in gut lesbaren Kapiteln die verschiedenen Analysenverfahren klar zu beschreiben und dem Leser, sei er nun junger Hochschulabsolvent oder erfahrener Analytiker, eine gute Übersicht über das weitläufige Gebiet der analytischen Chemie zu geben. Damit ist er einem Bedürfnis des deutschsprechenden Analytikers entgegengekommen. Auch der Spezialist unter den Analytikern ist sich klar darüber, daß durch Kombination verschiedener Analysenverfahren die Sicherheit der Aussage wesentlich erhöht wird. Diese Unterlagen beschafft zu haben, ist das Verdienst des Verfassers. – Als Nachteil wird empfunden, daß bei einigen sich in rascher Entwicklung befindlichen Gebieten, wie Gaschromatographie und Atomabsorption, die neuesten Entwicklungen nicht mehr berücksichtigt sind. Doch wiegt dies nicht schwer neben der reichen Erfahrung, die der Verfasser uns hier vorlegt, hauptsächlich auch im letzten Teil über Analysen in speziellen industriellen Anwendungsgebieten. – Das Buch enthält viele brauchbare Anregungen, man wird es immer wieder zu Rate ziehen. *W. Büchler*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Hoppe-Seyler/Thierfelder, *Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse.* Für Ärzte, Biologen und Chemiker. 10. Auflage. Herausgegeben von K. Lang und E. Lehnartz unter Mitarbeit von O. Hoffmann-Ostenhof und G. Siebert. VI. Band, Teil B: *Enzyme.* XVI + 1282 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Gebunden DM 424,–.

The Separation of Biological Materials. British Medical Bulletin, Vol. 22, No. 2. 92 Seiten. The British Council, London 1966. Geheftet £ 1 10 s.

HMO *Hückel Molecular Orbitals.* Von E. Heilbronner und P. A. Straub. 816 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Loseblattheftung DM 72,–.

Zone Melting. Von W. G. Pfann. 2nd Edition. XIV + 310 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 89 s.

Electronics for Experimenters in Chemistry, Physics and Biology. Von L. F. Phillips. XII + 266 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 45 s.

Die Erhaltung der Lebensmittel. Von J. Schormüller. XXVII + 927 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1966. Gebunden DM 139,–.

Introduction to Stereochemistry. Von K. Mislow. XII + 193 Seiten. Verlag Benjamin, New York/Amsterdam 1966. Gebunden.

Experimentelle Einführung in die anorganische Chemie. Von H. Biltz. Neu herausgegeben von W. Klemm und W. Fischer. 57. bis 62. Auflage. VI + 214 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1966. Broschiert DM 18,–.

Analytical Applications of Ion Exchangers. Von J. Inczedy. X + 443 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1966. Gebunden £ 5 5 s.

Problems for General Chemistry and Qualitative Analysis. Von C. J. Nyman und G. B. King. X + 274 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Broschiert 23 s.

Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 1. A Series of Advances. Herausgegeben von P. L. Walker. XVI + 382 Seiten. Verlag Dekker, New York 1965. Gebunden $ 13.75.

Organic Syntheses, Vol. 45. Herausgegeben von W. G. Dauben. X + 118 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 40 s.

The Names and Structures of Organic Compounds. Von O. T. Benfey. XIV + 212 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Broschiert 23 s.

Technische Thermodynamik. Von U. Grigull. Sammlung Göschen, Band 1084/1084a. 171 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1966. Broschiert DM 5,80.

Organic Electronic Spectral Data, Vol. III: *1956–1957.* Von O. H. Wheeler und L. A. Kaplan. 1210 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 188 s.

Polymer Handbook. Von J. Brandrup und E. H. Immergut unter Mitarbeit von H.-G. Elias. Interscience, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 147 s.

Kunststoff-Handbuch, Band VI: *Polyamide.* Herausgegeben von R. Vieweg und A. Müller. XVI + 698 Seiten. Verlag Hanser, München 1966. Gebunden DM 140,– (Subskription 126,–).

Kurze Anleitung zur Berechnung von π-Elektronensystemen. Von J. D. Roberts. XII + 165 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1966. Broschiert DM 19,80.

Polymeric Sulfur and Related Polymers. Von A. V. Tobolsky und W. J. MacKnight. VIII + 140 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 59 s.

Photochemistry. Von J. G. Calvert und J. N. Pitts. XVIII + 899 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 150 s.

The Glass Electrode. Von G. Eisenman, R. Bates, G. Mattock und S. M. Friedman. Interscience, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Broschiert 53 s.

A History of the Modern British Chemical Industry. Von D. W. F. Hardie und J. D. Pratt. XII + 380 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Toronto/Paris/Braunschweig 1966. Kartoniert 21 s.

CHIMIA

Volumen 20 Fasc. 7 1966 Pag. 197–228

Vorbemerkung der Redaktion zur nachfolgenden Arbeit von H. Schaltegger. Die Revue-Artikel, welche in der *Chimia* publiziert werden, geben im allgemeinen eine Übersicht über experimentell und theoretisch wohlfundiertes Tatsachenmaterial. Wenn nun einmal einem Autor für eine neuartige Idee und eine weitgehend noch hypothetische Theorie auf dem Gebiete der Biochemie Platz eingeräumt wird, so heißt das nicht, daß sich die Redaktion hinter den Inhalt stellt, sondern einfach, daß sie die Arbeit für so interessant und anregend hält, daß sie sie einem größeren Kreis von Forschern zur Kenntnis bringen und zur Diskussion vorlegen möchte.

Versuch zu einer allgemeinen Theorie der chemisch-elektrischen Informationsübertragung im tierischen Organismus*

Von H. Schaltegger

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

Inhaltsübersicht **

1. Einleitung
2. Die Umweltinformation (exogene Information)
3. Die genetische Information (endogene Information)
4. Über den biologisch-physikalischen Sinn der genetisch bedingten Proteine (endogene Informationsproteine)
   a) Proteine und Phänotypus
   b) Proteine und Muskelbewegungen
   c) Proteine und die Ursache der internen Erregerimpulse
   d) Peptidhormone als Informationsträger
5. Die durch die Umwelt modifizierten und bedingten Proteine (exogene Informationsproteine)
   a) Die Veränderungen des Phänotypus bei eineiigen Zwillingen im Laufe des Lebens durch die Umwelteinflüsse
   b) Stimulation der Sinnesorgane durch Umweltreize führen zur Synthese von RNS und Proteinen im Gehirn
   c) Aufnahme und Speicherung von Umweltinformation in Motoneuronen und Muskel
   d) Der «Impulssatz der biologischen Information»
   e) Die genetische Information als ein Spezialfall eines allgemeinen biologischen Informationsprinzipes
   f) Die Speicherung exogener Information in allen Organen
   g) Über die Bedeutung der Nichtteilungsfähigkeit der Nerven- und Muskelzellen im adulten Organismus
   h) Steuerung von Organleistungen durch exogene Information
6. Die Bedeutung der «Chemie» für die Stabilität der gespeicherten biologischen Information
   a) Die drei biologischen Codes und ihre Transformation ineinander
   b) Die chemischen Eigenschaften der beiden Nukleotidcodes (DNS und RNS)
   c) Der Aminosäurecode und die Stabilität der gespeicherten Information
   d) Der biologische Impulssatz und Lernprozesse (über die «Reinheit» der biologischen Informationsübertragung)
   e) Exogene Informationsproteine und genetisch bedingte Enzyme
   f) Organismusfremde chemische Verbindungen und das biologische Informationsprinzip (Enzyminduktion)
7. Der elektrische Code und der Informationsfluß im Organismus
8. Die intrazelluläre Informationsübertragung (das «Nervensystem» von Einzellern, Adaptionserscheinungen)
9. Die transzelluläre Informationsübertragung (die Übertragung von Zelle zu Zelle in Organen)
10. Die transsomatische Informationsübertragung (die Übertragung von Organ zu Organ über die neurale Direktion)
11. Das Nervensystem als Informationstransformator der Umwelt in den Organismus (Beispiele für die Anwendung der Theorie auf medizinische Probleme)
12. Die universelle Bedeutung der chemisch-elektrischen Übertragung biologischer Information (Beispiele für die Anwendung der Theorie auf biologische Probleme)
13. Zusammenfassung

* Eingegangen am 2. Juni 1966.

** Die Arbeit erscheint in drei Teilen. Der vorliegende erste Teil behandelt die Abschnitte 1 bis 5.

Summary

An attempt is made to show that many biological, physiological and pathological problems appear in a new light if the animal organism is considered primarily as an information system. The different codes involved in the internal transfer of information and in the information exchange with the surrounding are: the electrical transfer code and the material codes of the nucleic acids and of the proteins. The terminal carriers of information in an organism seem to be proteins. The information stored in these proteins must be translatable into the electric code at the membranes of nerve cells and of tissue cells of organs.

An organism has only two possibilities to transmit information to the surroundings: through the phenotype (static information) and through muscle action (cinematic information). Both forms of information transfer are a macroscopic expression of the genetic information inherent in the organism. The possibility of a translation of amino acid sequences into the electric code offers an explanation for the internal exciting pulses in the nerve system (pace maker of the heart and of other muscles) and for the action of proteohormones.

The process is reversed when the organism takes up information from the surrounding which occurs almost continuously. Information in this sense are physical and chemical stimuli which are translated into electric exciting pulses by the nerve receptors (approximately 10^{10} in the human body). These stimuli (information from the outside) must be translated and deposited into a biochemical code (amino acid sequence of proteins). In a multicellular organism this is done with the help of the nervous system. The results of investigations with identical twins and of research in neurochemistry of brain and muscle lead to the conclusion that the information from outside can be stored in all the parts of an organism in form of relatively reactive RNS and of proteins. The genetic information, coded in form of highly stable DNS appears to be a special case of a general principle of biological information. The biological information present in an organism is the sum of genetic and stored exogenic information. The principle of storage of exogenic information in all organs in the form of so-called exogenic information proteins offers new explanations and experimental approaches to many biological and medical phenomena, such as evolution, aging, cancer and psychosomatic illness. The general cause seems to be intensive or repeated uptake of certain informations through the nervous system and finally storage in the form of specific alien proteins in the organs. Molecules with special structure or conformation such as steroid hormones and pharmaca can be translated electrically at nerve receptors. If this information is given repeatedly it may also lead to coded storing as amino acid sequences in proteins.

Furthermore it seems to be a very general principle with life in animal organisms that repeated emission of information by RNS and (or) proteins, which is connected with a slow consumption of these code molecules, leads immediately to new information storage by synthesis. The more precise the given information is, the stronger is the feedback on synthesis. The consequence is an ever more precise coding of the information into proteins. All learning processes are based on this principle as will be shown in the second part of this paper. Further a number of other biological and medical phenomena appear in a new light if seen from the view point of this principle.

1. Einleitung

Der Schwerpunkt der vorliegenden Betrachtungen liegt nicht bei den sogenannten Stoffwechselvorgängen. Das ordnende Prinzip im lebenden Organismus ist Information (= organisierte Materie und «organisierte Energieübertragung»[1]). Seit Beginn organischen Lebens vor etwa 10^9 Jahren bis zum heutigen Menschen hat sich die Entwicklung eindeutig in Richtung strukturierter, hochorganisierter Materie vollzogen. Der Übergang von Materie zu Information wäre der Entstehung des Lebens gleichzusetzen. Demgemäß wird hier der Begriff Information nur im biochemischen Sinne gebraucht, wobei die kybernetische Auffassung von Information bereits Transformationen biochemischer Information in höher organisierte Bereiche der komplizierten biologischen und elektronischen Regelkreise sind (1). Die vorliegenden Ausführungen behandeln deshalb nur die *in einem tierischen Organismus vorliegenden Code-Systeme bzw. deren Funktion und Beziehungen zueinander und zur Umwelt.*

2. Umweltinformation (exogene Information)

Umweltreize werden stets als Summe von Information betrachtet. Röntgenstrahlung, Licht, Wärme, Druck, Schall als physikalische Einzelsignale oder Signalfolgen werden erst durch geeignete Rezeptoren zur Information. So können auch chemische Verbindungen als Informationsvermittler bzw. als Information selbst aufgefaßt werden, wenn sie via Geruchs- und Geschmacksnerven vom Organismus aufgenommen werden. Dabei braucht man nicht nur an die normalen Riechstoffe zu denken. Z.B. verleihen gewisse Steroide dem Harn den typischen Geruch; deswegen wird man Steroide nicht als Riechstoffe bezeichnen. Nun können Steroide nicht nur von Chemorezeptoren der Nase aufgenommen werden. Wie a. a. O. näher ausgeführt wird, müssen zahlreiche Chemorezeptoren imstande sein, Steroide als «Geruch» in physiologische Erregerimpulse zu verwandeln, als welche sie in verschiedenen Teilen des Organismus zur Wirkung kommen (2). Das Erfolgsorgan ist dabei nicht das Gehirn, sondern irgendein anderes Organ. Geht man von den Steroiden auf die carcinogenen Verbindungen, wie Benzpyren, Methylcholanthren, Buttergelb usw., über, so kann man sich gleichfalls vorstellen, daß sie an Chemorezeptoren Information vermitteln (2). Auch andere Pharmaka, wie z.B. Arzneimittel, können daher prinzipiell ebenfalls als Information für den Organismus aufgefaßt werden, wenn ihr Weg über die Nervenrezeptoren geht (2). Physikalische Reize, wie Lärm, Hitze, Kälte als an sich sinnlose Signale, oder Vortrag-, Konzerthören, warmer Frühlingstag usw. als für den Menschen sinnvolle Signalfolgen müssen gleichfalls als Information für den Empfänger aufgefasst werden. Anderseits aber bedeutet ein Wortstreit zwischen Menschen eine Folge bestimmter Schallsignale, die im Sinne des Psychologen als schädliche Information zu gelten hat. So können auch alle möglichen optischen Eindrücke und Schalleinwirkungen durch stete monotone Wiederholung mit Variationen in allen möglichen Wortfolgen und optischen «Signalfolgen» so kombiniert auf den Menschen einwir-

[1] z.B. frequenzmodulierte Stromimpulse bei der Signalübermittlung im Nerven.

ken, daß sie als sogenannte «psychische Belastungen» empfunden werden. Ferner gibt es eine große Menge von physikalisch-chemischen Signalen, welche von Mensch und Tier überhaupt nicht bewußt wahrgenommen werden, aber trotzdem für den Organismus Information bedeuten, weil durch sie Reaktionen ausgelöst oder gesteuert werden.

Als *Umweltinformation* werden daher – gleichgültig ob sinnvoll, verstümmelt oder sinnlos – alle Einzelsignale und Folgen von Signalen optischer, akustischer, kalorischer, mechanischer und chemischer Natur betrachtet, welche via Sinnesorgane oder anderer Extero- und Interorezeptoren (etwa 10^{10} für den Menschen) über das Nervensystem auf den Organismus einwirken. Es wird also die Gesamtheit aller Umweltreize als *exogene Information* bezeichnet im Gegensatz zur *endogenen Information*, welche in der Desoxyribonukleinsäure verankert ist.

3. Die genetische Information (endogene Information)

Sie stellt bekanntlich die Gesamtheit der mit großer Konstanz vererbbaren biologischen Information dar. Diese ist mikroskopisch in den Chromosomen als Genom lokalisiert. Molekulargenetisch betrachtet, liegt die biologische Information als Nukleotidsequenz in der DNS vor. Makroskopisch tritt sie unmittelbar als Phänotypus jedes Lebewesens in Erscheinung. So zeigt uns die Betrachtung eineiiger Zwillinge etwa im Alter von fünf Jahren (volle Entwicklung der elterlichen Erbanlagen) unmittelbar an, daß diese Zwillinge identische Nukleotidfolgen in der DNS haben müssen. Aber nicht nur der als *statische Information* zu bezeichnende Phänotypus, sondern auch die Identität vererbter *typischer Bewegungsfolgen* der eineiigen Zwillinge zeigen an, daß das Muskelspiel der Direktion der in der DNS sitzenden genetischen Information gehorcht. Es sind also bestimmte Nukleotidsequenzen für die Abfolge erbtypischer Bewegungen von Muskelgruppen verantwortlich. Diese Extremitäten- und Körperbewegungen stellen sich dem Betrachter (= Informationsempfänger) als *kinematische Information* dar.

Im folgenden Kapitel über die «endogenen Informationsproteine» werden zuerst die Zusammenhänge zwischen genetischer Information der DNS einerseits, dem Phänotypus und den Muskelbewegungen anderseits erläutert und gezeigt, daß es sich hiebei um eine ununterbrochene Folge von Informationsübertragungen handelt. Im Anschluß daran – einem Kapitel über «*exogene Informationsproteine*» – wird der Einfluß der Umweltreize chemisch zu begründen versucht.

4. Über den biologisch-physikalischen Sinn der Proteine. Genetisch bedingte Proteine (endogene Informationsproteine)

Die Neurophysiologie ist schon lange dazu übergegangen, die Resultate ihrer elektrophysiologischen Versuche direkt mit dem sichtbaren Verhalten der Tiere und des Menschen zu konfrontieren und in Verbindung zu bringen. Man hat so aus der vergleichenden Analyse der Signalfortleitung in Nerven und Muskel (3, 4) auf der einen Seite und den Körper- und Extremitätenbewegungen auf der anderen Seite mindestens wahrscheinlich gemacht, daß die elektrischen Impulse für die Auslösung der Muskelbewegungen verantwortlich sind.

Der Mensch führt fortwährend Handlungen aus, welche Informationen für einen anderen Menschen oder einen anderen geeigneten Informationsempfänger darstellen. Da es sich normalerweise um sinnvolle und koordinierte Bewegungsfolgen handelt, müssen die ihnen zugrunde liegenden Muskelbewegungen als dauernde Informationsabgabe betrachtet werden. Informationsabgabe durch Muskelbewegungen bedeutet aber, daß Information dauernd einem Reservoir entnommen bzw. dauernd wieder erzeugt werden muß. Es stellt sich also die Frage nach der Ursache dieses dauernden Informationsflusses. Ein solcher ist für jedes Lebewesen ein Charakteristikum des Lebens an sich.

Während nun die Signalfortleitung im Nerven und die Muskelkontraktion als solche schon weitgehend aufgeklärt sind (5), ist es aber bis heute noch vollkommen unklar, worin die *Ursache der Erreger- bzw. Steuerimpulse* zu suchen ist, etwa diejenige im Schrittmacher des Herzens. Wie ist es ferner möglich, daß die Signalübermittlung im Nervensystem zu den komplizierten und sinnvollen Bewegungen führt, welche z.B. beim *Sprechen und Schreiben* ihren höchsten Ausdruck finden? Man kennt heute im wesentlichen zwei Informationsübertragungsvorgänge im Organismus: *die chemische Übertragung* der genetischen Information und die *Signalübermittlung im Nervensystem.* Zwischen beiden hat man bis heute weder eine Verbindung noch irgendeinen Zusammenhang vermutet. Im ersten Falle handelt es sich um eine chemische und im zweiten um eine elektrische Nachrichtenübertragung. Da beide innerhalb ein- und desselben Informationssystemes (tierischer Organismus) dieselbe Aufgabe haben, nämlich Information zu übertragen, muß zwischen ihnen ein Zusammenhang bestehen.

Nach der heutigen allgemeinen Auffassung dienen die Proteine dem sogenannten Aufbau- und Erhaltungsstoffwechsel. Sie werden nur in Ausnahmefällen – z.B. in Hungerperioden – für die Erzeugung von Energie gebraucht. Betrachtet man die Proteine aber als Informationsträger und deren *Aminosäuresequenzen als Information* schlechthin, so ergibt sich die wichtige Aussage, daß der tägliche Proteinverlust bei stickstofffreier Ernährung als Informationsverlust zu deuten ist.

a) Proteine und Phänotypus

Die in den Proteinen eincodierte Information tritt in mannigfachen Formen in Erscheinung, so z.B. in der Spezifität der Enzyme und letzten Endes auch in den höchsten Erscheinungsformen des Lebens, bis zur Gestalt des Menschen.

Die Information, die uns ein eineiiges Zwillingspaar[2] durch sein äußeres Erscheinungsbild, seine Bewegungen und Gewohnheiten vermittelt, rührt mit Sicherheit einmal von der Erbmasse her, d.h. die in der DNS verankerte genetische Information wurde in dem Zwillingspaar identisch reproduziert. Vgl. Abb. 3, oberer Bildteil (Zwillingsbrüder im Alter von 16 Jahren).

Der Schluß, daß es sich um ein eineiiges Geschwisterpaar handelt, wurde aufgrund der Anhäufung identischer Merkmale (6) gemacht (7). Diese Merkmale sind demnach sichtbarer Ausdruck der genetischen Information. Es besteht also ein *unmittelbarer Zusammenhang zwischen der in eine Aminosäuresequenz eincodierten genetischen Information und den optisch in Erscheinung tretenden Proteinen.* Daß dies tatsächlich zutreffen muß, geht aus der Feststellung hervor, *daß die Proteine das letzte Glied der genetischen Informationsübertragung* sind. Außer den Nukleinsäuren sind somit die Proteine die einzigen zytoplasmatischen Strukturen, welche unmittelbar Information vermitteln. Man muß daher die *Proteine als die terminalen Informationsträger der genetischen Informationsübertragungskette ansehen.* Es scheint, als würde man mit diesen Feststellungen offene Türen einrennen, tatsächlich aber handelt es sich um neue Zusammenhänge, die in einer einheitlichen biochemischen Informationstheorie ihre Wurzel haben. Die Grundlagen dieser Theorie sind allerdings zum Teil schon etwa zehn Jahre alt. Es sind dies die chemische Basis der genetischen Information und die chemische Struktur der Proteine. Der nächste Schritt, der getan werden muß, ist die Verknüpfung der Ergebnisse der Nervenphysiologie über die elektrische Signalfortleitung (3, 4) mit den biochemischen Forschungsergebnissen der genetischen Information und der Molekulargenetik. Die daraus sich ergebenden Konsequenzen können von großer Tragweite für die biochemische Forschung sein.

b) Proteine und Muskelbewegungen

Die elektrische Signalerzeugung bzw. das Entstehen der Erregerimpulse ist ein physikalisch-chemischer Umcodierungsprozeß von Information, der heute noch unbekannt ist. Das gleiche gilt auch für die Steuerung sinnvoller Muskelbewegungen beim Sprechen, Schreiben, Gehen usw. Die Informationstransformation aus dem elektrischen Code in Bewegung vollzieht sich in den Muskelfasern, während die elektrische Steuerung ihren Ursprung in den Motoneuronen des Rückenmarks und den übergeordneten Neuronenbezirken des Gehirns hat.

Man muß nun wahrscheinlich zwei verschiedene Vorgänge unterscheiden, welche die Muskelbewegungen verursachen. Es muß einerseits die Auslöseimpulse geben, die entweder «psychischen» Ursprungs sind oder durch Stimulation von entsprechenden Extero- bzw. Interorezeptoren entstehen. Die Steuerimpulse andererseits, welche für den koordinierten Bewegungsablauf verantwortlich sind, müssen zum Teil der genetischen Information entstammen, zum andern durch ständige Rückkopplungsvorgänge mit der Umwelt entstanden und gespeichert sein (Kapitel 5).

Die Bedeutung der Proteine als terminale Träger der Information jeder Zelle kann nur darin liegen, Informationen von der *m*-RNS zu übernehmen und weiterzugeben. Mit andern Worten: Die in der DNS gespeicherte genetische Information kann daher nur mit Hilfe der Proteine wirksam werden. Die in den Proteinen mit hoher Präzision eincodierte genetische Information hat also nicht nur die Funktion der Enzyme zu gewährleisten[3]. Ihre Aufgabe muß eine viel umfassendere sein.

Es besteht offenbar eine Beziehung zwischen dem Informationswert in Form des Phänotypus und der Informationsabgabe in Form von Bewegungen bei tierischen Lebewesen. Um die Analogie zwischen diesen beiden Arten von Informationsausgängen besser zu illustrieren, werden beide einer vergleichenden Analyse unterzogen:

Nach allen unseren heutigen Kenntnissen kann es nun nicht anders sein, als daß die Proteine verantwortlich sind für die Vermittlung von Information Mensch (Gesicht, Nase, Ohren), Hund, Fisch usw. Selbst die Farbe von Korallenfischen basiert letzten Endes auf entsprechender Enzymfunktion. Die in den Proteinen enthaltene Information tritt hier unmittelbar als *organisierte Struktur* auf (vgl. die Einleitung, vorn). Ganz analog hiezu müssen die als Information zu bewertenden Bewegungsfolgen der Muskeln, wie Sprechen, Schreiben, Musizieren, Dirigieren, Gehen, Schwimmen, Turnen usw., als *organisierte Bewegungen* ihren Ursprung zum Teil in der genetischen Information haben. Wie es von den scheinbar regel- und ziellosen Bewegungen des Säuglings zu den sinnvollen Bewegungsabläufen des Erwachsenen kommt, wird im Abschnitt 5d und e dargelegt. Von der Humangenetik her ist die Vererbbarkeit von bevorzugten Bewegungsfolgen bekannt, wie aus Talent-Erbgang-Untersuchungen hervorgeht. Im Falle des Erscheinungsbildes eines Menschen kann man von passiver oder statischer Informationsabgabe sprechen. Im Falle von organisierten Bewegungen wird man von aktiver oder dynamischer oder besser kinematischer Informationsabgabe sprechen können. Im ersten Falle schließt man von der Molekularstruktur bzw. Aminosäuresequenz der Proteine auf die Architektonik des Phänotypus, und im zweiten Falle muß man von der Molekularstruktur der Proteine auf den Ablauf von Bewegungen schließen. Im Falle der statischen Informationsabgabe durch den Phänotypus liegt eine lückenlose Kette chemischer und physikalischer Prozesse vor, indem man die Aminosäuresequenz der Proteine über ihre Sekundär-, Tertiär- und weiteren übergeordneten Strukturen unmittelbar

[2] vgl. die Kritik an der Brauchbarkeit der Zwillingsforschung für die menschliche Erblehre (6).

[3] Um die Diskussion zu vereinfachen, soll hier die Enzymproduktion und -funktion als eine Seite der Informationsübermittlung zum Zwecke des energetischen Unterhaltes von lebenden Informationssystemen außer Betracht bleiben.

mit dem Phänotypus in Verbindung bringt, bzw. diesen unmittelbar aus der Primärstruktur hervorgehend betrachten kann. *Die Informationsübertragung von der Aminosäuresequenz in die Muskelbewegungen hingegen stellt das einzige noch fehlende hypothetische Bindeglied in der Informationsübertragung lebender tierischer Informationssysteme dar.* Nach dem heutigen Stand der Erkenntnis spricht vieles dafür, daß die in den Proteinen gespeicherte Information in elektrische Impulsfolgen übersetzbar ist (vgl. Kapitel 6). Fragt man nach den Möglichkeiten des Organismus, Information direkt an die Außenwelt abzugeben, so kommt man überraschenderweise nur auf zwei Arten von Informationsübertragung nach außen, nämlich auf die Statische durch den Phänotypus und auf die Kinematische durch die Muskeln. *Die gesamte aktive Informationsabgabe des Menschen an seine Umwelt vollzieht sich nur mit Hilfe der Muskeln.*

Die komplizierten und komplexen Bewegungskombinationen beim «Weinen» werden nur mit Hilfe der Muskeln bewerkstelligt. Die Steuerimpulse bzw. Steuerenergie muß von der in Proteine transferierten genetischen Information ihren Ursprung haben. Es gibt keine andere Struktur im Organismus, welche die genetische Information gespeichert enthält. So stellt der in den beiden Abbildungen 1 und 2 dargestellte Säugling (9) unmittelbar die ins Makroskopische übersetzte und an den Betrachter abgegebene genetische Information dar. Der Vergleich beider Bilder bringt auch die außerordentlich große Variationsbreite der Informationsabgabe durch Muskel zum Ausdruck. Vgl. z. B. die harmonische Gesamtkombination der Mimik mit der Handstellung in beiden Abbildungen.

1 2

Abb. 1. Ausdruck der Unlust (Hunger) eines 6 Tage alten Säuglings vor dem Stillen (9)
Abb. 2. Ausdrucksbewegungen der Behaglichkeit bei demselben Säugling nach dem Stillen (9)

Die Bewegungen der Muskel sind um so feiner abgestuft, je weniger Muskelfasern von einer motorischen Nervenfaser gesteuert werden. So finden sich in den äußeren Augenmuskeln nur 5 bis 10 Muskelfasern pro Nervenfaser, gegenüber 70 bis 160 und sogar bis zu 500 bei den Skelettmuskeln (10). Der Informationsreichtum, den der hungrige und der satte Säugling vermitteln, kann nur durch eine koordinierte Steuerung von Signalen und Signalfolgen zustande kommen. Da bei einem Säugling der Hirnmantel noch unentwickelt ist, ergibt sich der Hinweis, daß der Ursprung der emotionellen Bewegungen im Hirnstamm liegt. Die Bewegungen selbst werden durch neurale Aktionspotentiale gesteuert, und diese wieder sind verstärkte Erregerimpulse. Die Erregerimpulse, d. h. der primäre Steuerstrom, muß einem Informationsspeicher entnommen werden. Bei diesem kann es sich aus den mehrfach erwähnten Gründen nur um Proteine handeln. Nur in einem linearen Makromolekül läßt sich einer den normalen Lebensäußerungen adäquater Informationsgehalt unterbringen.

Eine interessante Variante der Informationsabgabe von zu elektrischen Organen umgebildeten Muskelzellen stellen die Schläge elektrischer Fische dar. Die höchst exakte Synchronisierung der einzelnen Pulse, welche Spannungen bis zu 800 V erreichen lassen, setzt eine sehr gut funktionierende Nervenversorgung voraus. Auch hier kann es sich nur um molekulare Informationsübertragung handeln.

c) Proteine und die Ursache der internen Erregerimpulse

Es erscheint sinnvoll, anzunehmen, daß die genetische Information in den Aminosäuresequenzen der Proteine in den elektrischen Code übersetzt werden kann (Kapitel 6). So können die Erregerimpulse des als Schrittmacher bezeichneten Sinusknotens in elektrische Impulse übersetzte Proteine sein. Mit andern Worten: Die genetische Information der DNS in Form von Nukleotidsequenzen erscheint über eine molekulare Informationsübertragungskette schließlich als «Herzschlag». Nach der vorliegenden Theorie bedeutet das Schlagen des Herzens während eines ganzen Lebens eine ständige Informationsabgabe. Damit diese nicht zum Informationsverlust wird, muß der Informationscode fortwährend «erneuert» werden. Auf welche elegante Weise dies geschieht, ohne daß dauernd genetische Information aus der DNS «verbraucht» bzw. mobil gemacht werden muß, darüber wird später diskutiert (Abschnitte 5d, 5h und 6d).

d) Peptidhormone als Informationsüberträger

Über die physiologische Wirkung einiger Peptidhormone ist man weitgehend unterrichtet. Hingegen ist der biochemische Wirkungsmechanismus noch ungeklärt. In der Lehrbuchliteratur findet man oftmals die Erklärung, daß Hormone Nachrichten oder Signale übermitteln, und will damit lediglich eine bildhafte Anschauung von der Hormonwirkung vermitteln. Tatsächlich aber liegt ja die einzige Bedeutung der Hormone darin, Informationen zu speichern und zu übertragen. Die konsequente Anwendung der biochemischen Informationstheorie läßt auch hier wieder für viele beobachteten Vorgänge eine einleuchtende Erklärung zu. Erst wenn man annimmt, daß die in den Peptidhormonen enthaltene Information

an beliebigen Zellmembranen elektrisch übersetzt werden kann, läßt sich die vielfach simultane und variable Wirkung je nach besonderer Lebenssituation des Organismus verstehen. Die Peptidhormone müssen sowohl lokal von Zelle zu Zelle wie auch «transsomatisch» *über das Nervensystem* wirken können. Nur auf diese Weise ist auch der sogenannte «psychische» Einfluß miterfaßbar. Die in den elektrischen Code übersetzte Peptidinformation kann mit den aus dem Cortex stammenden Informationen kombiniert sein, welche je nach Situation ebenfalls im elektrischen Code vorliegen. Die dadurch entstandenen komplexen Informationen werden unmittelbar und augenblicklich dem ganzen Organismus mitgeteilt, so daß er sich sofort der jeweiligen neuen Umweltsituation anpassen kann. Eine Übertragung der Hormone allein z. B. über das Blut scheint namentlich bei großen Säugetieren viel zu langsam und schwerfällig.

5. Die durch die Umwelt modifizierten und bedingten Proteine (exogene Informationsproteine)

Im vorangehenden Kapitel wurde die unmittelbare Abhängigkeit des Phänotypus und der Muskelbewegungen als statische bzw. kinematische Informationsabgabe von der genetischen Information der DNS abgeleitet. Es wurde ferner aus der Nichtexistenz anderer makromolekularer Informationsträger (Monomerensequenzen) geschlossen, daß die Proteine die terminalen Informationsvermittler sind. Die in ihnen eincodierte Information tritt makroskopisch als Phänotypus und als Körperbewegungen in Erscheinung. Im folgenden wird gezeigt, daß man von drei voneinander ganz unabhängigen Forschungsrichtungen her zu der gleichen Auffassung gelangen muß, nämlich daß die Umweltinformation in Form von RNS und Proteinen im ganzen Organismus gespeichert wird.

Jedes Lebewesen kann aus der Umwelt nur Information aufnehmen, wenn diese in einen organismuskonformen Code (z. B. RNS und Proteine) übersetzt wird. Hiezu dient im mehrzelligen Organismus das Nervensystem mit seinen etwa 10^{10} Rezeptoren (Sinnesorgane usw.). In einzelligen – z. B. Protozoen – übernimmt die Zellmembran mit ihren Empfangseinrichtungen (z. B. Cilien) als «zelluläres Nervensystem» die Übersetzung von Umweltreizen (vgl. Kapitel 8).

So können wir die Informationen, die eine Radioantenne ausstrahlt, nicht empfangen. Wir brauchen einen Übersetzungsapparat aus dem elektrischen Code in den akustischen. Dieses Prinzip der Informationsübersetzung gilt nicht nur für die Sinnesorgane in Verbindung mit der Gehirnrinde, sondern für alle Rezeptoren und das ganze Nervensystem bis in die einzelnen Organwandganglien. Röntgenstrahlen, Wärme, elektrische Reize, mechanische Einwirkungen usw. und auch organismusfremde chemische Verbindungen sind exogene Informationen, welche in organismuskonforme übersetzt werden müssen. Selbst fremde Proteine (z. B. Antigene) können vom Organismus nicht «gelesen» werden. Die in ihnen eincodierten Informationen müssen übersetzt werden. Auf die Hirnrinde übertragen, ist dieser Vorgang der Übersetzung einer Fremdsprache in die Muttersprache vergleichbar.

Es geht hier also stets nur um Informationsbetrachtungen, und von diesem Gesichtspunkt aus lassen sich zahlreiche Probleme experimentell neu angehen.

a) Die Veränderungen des Phänotypus bei eineiigen Zwillingen im Laufe ihres Lebens durch die Umwelteinflüsse

Die umfassenden Forschungen über eineiige Zwillinge, namentlich durch v. VERSCHUER (7), zeigen am auffälligsten die Veränderungen des Phänotypus durch exogene Information. Als besonders umweltlabil erweist sich das Körpergewicht. Eine direkt nicht meßbare Verschiedenheit der psychischen Struktur eineiiger Zwillinge erkennt man am ehesten vielleicht an den Gesichtszügen. Die zahlreichen Belegphotographien (7) zeigen die zunehmende Verschiedenheit des Gesichtsausdruckes der Zwillinge mit fortschreitendem Alter (vgl. Abb. 3). Das Gesicht ist wohl die differenzierteste makroskopische Übersetzung der genetischen Information und auch am merkmalreichsten in bezug auf die Veränderungen durch die Umwelt. Die Informationsübertragung aus der Umwelt über die Sinnesorgane ins Nervensystem und zurück an die Peripherie (Gesichtsmuskeln, Unterhautzellge-

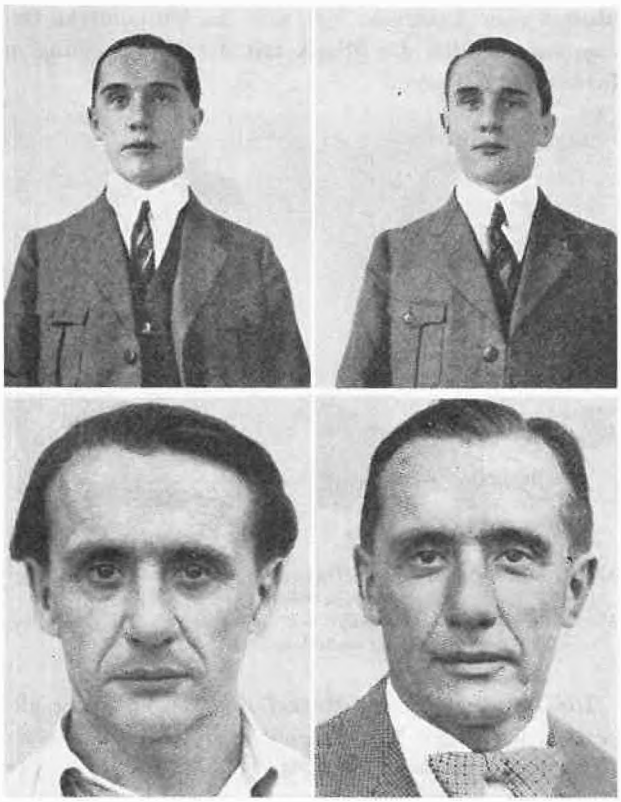


Abb. 3. Die eineiigen Zwillingsbrüder E 64, oben im Alter von 16 und unten im Alter von 42 Jahren (7)

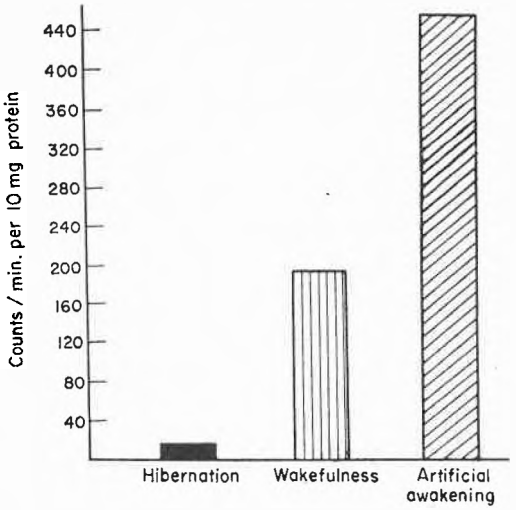


Abb. 4. Spezifische Radioaktivität der Totalproteine von Tieren im und nach Winterschlaf (12)

webe, Haut usw.) ist relativ kurz und der Informationsfluß bedeutend größer als in anderen Körperteilen.

Ein sehr wichtiger und nach Ansicht v. VERSCHUERS kaum zu erklärender Umstand ist die ausgesprochene Diskordanz eineiiger Zwillinge in bezug auf das Auftreten schwerer Krankheiten. Die Medizin kennt seit langem den großen Einfluß der Umwelt auf Entstehung von Krankheiten, besonders diejenigen, welche psychosomatischen Ursprungs sind. Von den untersuchten eineiigen Zwillingen erwiesen sich nur 9 als konkordant und 69 als diskordant (Infektionskrankheiten inbegriffen). Bei den Zweieiigen war das Verhältnis 4:32. Berücksichtigte man in erster Linie Nichtinfektionskrankheiten, wie Tumoren, Herz-, Nieren-, Magen-, Darm- und Nervenerkrankungen sowie auch Pleuritis nichtbakteriellen Ursprungs, so verhielten sich nur 3 eineiige Zwillingspaare konkordant und 29 waren diskordant.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß sich schon hier bereits der scharfe Hinweis ergibt auf die biochemischen Veränderungen des ganzen Organismus durch Eincodierung exogener Information in Organproteine via RNS. Die Genetik unterscheidet sogenannte umweltlabile und umweltstabile Gene. Mit andern Worten: Die genetische Forschung hat keine Erklärung für die Unstabilität der Gene, oder sie sagt bereits indirekt damit aus, daß sie Gene durch die Umwelt für veränderlich hält. In diesem Zusammenhang interessiert auch die Diskussion von HUG (6), welcher auf die Schwierigkeit des sicheren Erkennens von echten Erbmerkmalen in der Zwillingsforschung hingewiesen hat.

b) Stimulation der Sinnesorgane durch Umweltreize führen zur Synthese von RNS *und Proteinen im Gehirn*

Die neuere biochemische Hirnforschung, welche mit den Namen HYDÉN, EDSTRÖM, PALLADIN, MANDEL und andern Forschern verbunden ist, führt zu dem bemerkenswerten Gesamtergebnis, daß die stete Einwirkung der Gesamtheit der Umweltreize während des Lebens massive Stimulationen oder physiologische Lernprozesse zu einer Vermehrung von Ribonukleinsäuren und Proteine in den entsprechenden Gehirnneuronen führen. Die nachstehenden wenigen Beispiele mögen dies illustrieren. Der RNS-Gehalt im Gehirn des Menschen nimmt vom zehnten Monat an bis ins Erwachsenenalter im Gegensatz zur DNS stark zu (11, Abb. 5). Dasselbe gilt auch für Tiere (11). PALLADIN zeigte, daß aus dem Winterschlaf erwachte Tiere eine massive Proteinsynthese im Gehirn aufweisen (12, Abb. 4). Andere Versuche, wie Schallbelastungen an Laboratoriumstieren, führen zu einem Anstieg des Proteinumsatzes des Hörnervs (13). Besonders bedeutsam sind die Untersuchungen an einzelnen Nervenzellen nach wiederholter Stimulation des Gleichgewichtssinnes durch Rotation von Tieren in einer geneigten Kreisebene. Diese streßähnlichen Versuche führen zu einer signifikanten Vermehrung der RNS in den Deiterschen Neuronen (14, 18). Gesteuerte Umweltreize, wie Lernprozesse, zeigen ein der DNS analoges Nukleotidbasenverhältnis in der neu synthetisierten RNS (15, 18).

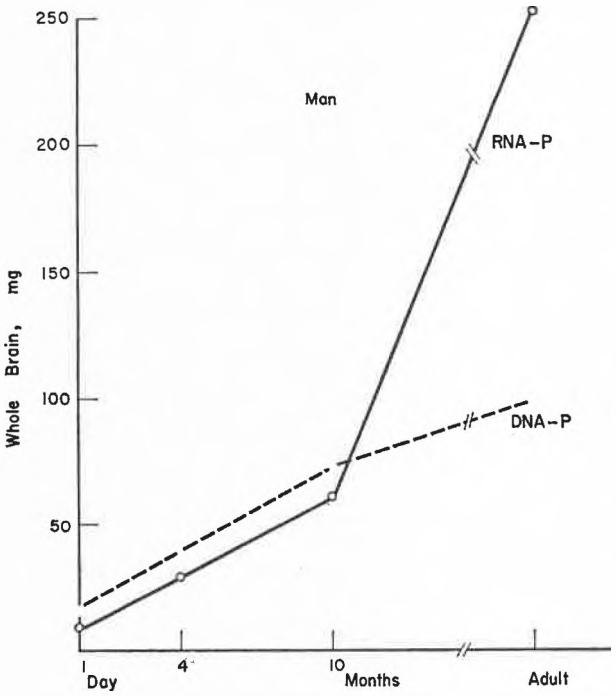


Abb. 5. Zunahme der RNS und DNS beim Menschen während des Wachstums von Geburt bis ins Erwachsenenalter (11)

Aber auch chemische Verbindungen, wie z.B. Tricyanopropen (Dimeres des Malonitril), und Pharmaka, wie Tofranil usw., rufen in Gehirnneuronen eine RNS-Synthese hervor, während sie gleichzeitig in der Glia abnehmen kann (14, 16). Entgegen den allgemeinen bisherigen Deutungsversuchen lassen die Resultate der biochemischen Hirnforschung zusammen mit kyberne-

tischen Prinzipien (Wechselwirkung von lebenden Informationssystemen mit ihrer Umgebung) auch den Schluß zu, daß sowohl die steten Umweltreize wie massive Stimulationen zu einer echten Zunahme von RNS im Sinne einer Zunahme der gespeicherten Information (vgl. Abschnitt 5e) führen. Eine RNS-Zunahme mit dem Basenverhältnis der ribosomalen RNS kann also keine unspezifische Reaktion sein, sondern stellt zusammen mit einem noch zu beschreibenden Prinzip die *Schlüsselreaktion* dar, welche auf den ganzen Organismus übertragen zur zwanglosen Interpretation einer großen Zahl biologischer und medizinischer Phänomene führen kann, wie später noch auszuführen sein wird.

c) Aufnahme und Speicherung von Umweltinformation in Motoneuronen und Muskel

Im vorangehenden Kapitel 4 wurde gezeigt, daß man kombinierte Bewegungsfolgen von Muskelgruppen als Informationsabgabe bezeichnen kann. Die Ursache dieser Bewegungen sind Erregerimpulse, welche als Transformation von Information aus dem Aminosäurecode in den elektrischen Code gedeutet werden kann. Kommt es z.B. durch Nichtgebrauch bzw. ungenauen Gebrauch von Muskeln zur Atrophie[4], so muß dies bedeuten, daß Information abgegeben, aber keine aufgenommen wurde. Versuche an schwimmenden Mäusen (17) und am Raubfisch Barracuda, erschöpft nach der Beutejagd (16), zeigen nun, daß forcierte Informationsabgabe (Dauerschwimmen und Schwimmen in forciertem Tempo) zuerst zu einer starken RNS-Abnahme im Cytoplasma der entsprechenden Motoneuronen des Rückenmarks führt. In der anschließenden Erholungsphase setzt eine intensive RNS-Synthese in den Neuronen (Nissl-Substanz) ein. Weitere Versuche dieser Art siehe z.B. HYDÉN und GOMIRATO (19). Dies ist nicht anders interpretierbar, als daß während der Informationsabgabe durch die Muskel gleichzeitig via sensible Fasern neue Information im elektrischen Code aufgenommen und in der anschließenden Ruhephase in den Nukleotidcode (RNS-Resynthese) transformiert wurde (vgl. Abschnitt: «Gibt es einen Impulssatz der biologischen Information?»).

Aus diesen forcierten Stimulationsversuchen der Muskel kann man die Frage ableiten: Besteht der körperliche Erschöpfungszustand eines Sportlers darin, daß die gespeicherte Information an geordneter Bewegung in Form von RNS und Proteinen praktisch aufgebraucht ist? Stehen die taumelnden unkoordinierten Bewegungen eines erschöpften Langstreckenläufers mit einem Minimum an Informations-RNS in den Motoneuronen und den übergeordneten Regionen des Gehirns (Globus, Pallidum und Corpus striatum) in Verbindung? Oder anders ausgedrückt: Taumelt der Sportler, weil die Steuerung der gezielten Beinbewegung versagt? Gemäß unseren Betrachtungen hat stets «Information» das Primat vor «Energie» und «Materie». Daher ist der Steuermechanismus das Primäre, und alle bekannten physiologischen Regelprozesse des «Energiewechsels» (Aktivitäts- und Ermüdungsphasen) sind ihm untergeordnet.

[4] Wegen Kopplung des chemischen Code mit dem energieliefernden Apparat.

d) Der «Impulssatz der biologischen Information» (siehe auch Abschnitte 5h und 6d)

Das aus den forcierten Schwimmversuchen und ähnlichen Experimenten hervorgehende Charakteristikum ist einmal der fortwährende Informationsschwund entsprechend der dauernden Informationsabgabe durch scharfes Schwimmen oder Laufen[5]. Das zweite Charakteristikum der Versuchsergebnisse ist das Einsetzen einer starken RNS-Synthese in der Erholungsphase der Tiere. Daraus geht hervor, daß während des forcierten Bewegungsablaufes dauernd Information als elektrische Impulse aufgenommen und möglicherweise elektrisch gespeichert werden[6], welche über einen noch unbekannten Mechanismus bis mehrere Stunden in die Erholungsphase hinein RNS in den Motoneuronen synthetisieren. Die an dieser Matrize entstandenen Proteine stellen dann den vollwertigen Ersatz der abgegebenen Information dar.

Nun ist allgemein bekannt, daß bei längerem Nichtgebrauch von Muskeln und Organen bald atrophische Erscheinungen durch Proteinverlust eintreten. Umgekehrt erfahren Muskel und Organe eine Hypertrophie durch Training oder Überbeanspruchung. Proteinabbau ist gleichbedeutend mit Informationsverlust und Proteinsynthese mit Informationsspeicherung. Die oben angeführten Versuche und die erwähnten physiologischen Phänomene führen zu dem Schluß, daß jede *Informationsabgabe gleichzeitig mit einer Informationsaufnahme einhergeht.* Es handelt sich hier also um einen positiven Rückkopplungsprozeß. Je exakter die wiederholte Informationsabgabe erfolgen kann, um so fester ist die Rückkopplung durch exakte Informationsaufnahme und Speicherung. Genaue elektrische Codierung führt zu einer exakten Transformation in den chemischen Code (RNS und Proteine). Die ungenaue Informationsabgabe durch die regellosen Beinbewegungen bei längerer Bettlägrigkeit führt rasch zu einer Atrophie, weil die Rückkopplung sehr locker ist. Einen analogen Rückkopplungsprozeß stellt das laute Sprechen (etwa bei einem Vortrag) dar. Die Informationsabgabe führt durch das eigene Gehör sofort wieder zu einer Informationsaufnahme, welche bei mehrmaliger Wiederholung zur chemischen Speicherung führt und somit den Lernvorgang fördert.

Dieses Prinzip der Informationsaufnahme durch kinematische Informationsabgabe läßt sich mit dem Impuls-

[5] Damit nimmt aber auch die mit der Information eng gekoppelte Energieproduktion ab. Deren Erörterung sowie der Kopplungsmechanismus werden der Übersichtlichkeit wegen fortgelassen.

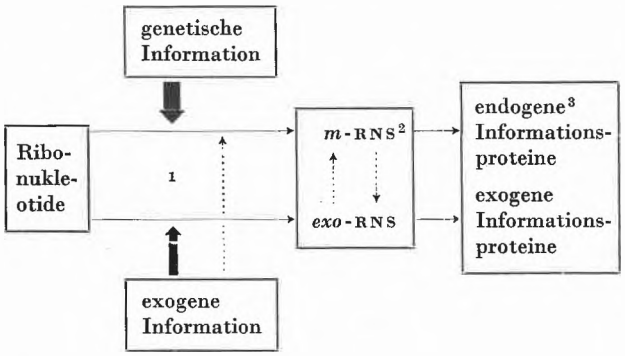
[6] Es wird allgemein für das Nervensystem ein elektrischer Kurzspeicher für wahrscheinlich gehalten (1).

satz der Mechanik vergleichen (elastischer Stoß). In Analogie hiezu könnte man hier von einem «Impulssatz der biologischen Information» sprechen. Dieses Prinzip muß von fundamentaler Bedeutung für die gesamte Biologie sein (siehe Abschnitte 5h, 6c und d). So sei nur kurz angedeutet, daß auf diesem Prinzip auch der Herzschlag beruhen muß. Nur ein flüssigkeitsdurchströmtes Herz kann längere Zeit am Schlagen erhalten werden. Daß das Herz dann schließlich doch still steht, muß einen anderen Grund haben (siehe Kapitel 9, «die transzelluläre Informationsübertragung»).

e) Die genetische Information als ein Spezialfall eines allgemeinen biologischen Informationsprinzipes

Die bisherigen Ausführungen haben gezeigt, daß der genetischen Information in der DNS eine adäquate Speicherungsmöglichkeit exogener Information (Umweltreize) gegenübersteht. Die Ergebnisse der Zwillingsforschung sowie diejenigen der biochemischen Hirnforschung und Muskelstimulation konvergieren zu dem Schluß, daß die mannigfachen Umweltreize als RNS und Proteine gespeichert werden können, wenn der Reiz genügend oft wiederholt wird. Ein wesentliches Merkmal der vorliegenden Theorie ist, daß die Speicherung nicht auf das Zentralnervensystem beschränkt ist, sondern für den ganzen Organismus Gültigkeit haben muß, d.h. in den Zellen jedes Organs kann sich exogene Information befinden. Die Quantität der exogenen Nukleotid- bzw. Aminosäuresequenzen *hängt von der Stärke des Informationsflusses* von der Peripherie in die Organe ab.

Auf welche Weise wird nun die exogene Information in eine Leber- oder Epithelzelle eingeschleust? Das nachstehende Schema Abb. 6 veranschaulicht den Mechanismus, wie er sich aufgrund der chemischen Eigenschaften der Nukleotide und Nukleinsäuren ergibt (siehe Kapitel 6). Die Umweltreize werden via Extero- und Interorezeptoren in Erregerimpulse übersetzt, welche zu den Aktionspotentialen verstärkt über entsprechende Neuronen die Synthese einer RNS im Cytoplasma der Organzellen auslösen und steuern, bzw. einen Nukleotidaustausch mit der *m*-RNS bewirken (Abschnitt 6b).



[1] Die unterschiedliche Dicke der Pfeile soll den unterschiedlichen Informationsfluß andeuten.
[2] Kann auch exogene Nukleotidsequenzen enthalten.
[3] Kann auch exogene Aminosäuresequenzen enthalten.

Abb. 6. Schema der Eincodierung exogener Information in eine Organzelle und Entstehung der biologischen Information als Summe der Informationseingänge von Kern und Umwelt

Die gestrichelten Pfeile deuten an, daß «crossing over»-ähnliche Vorgänge zwischen *exo*-RNS und *m*-RNS (*endo*-RNS) stattfinden können, welche bis in die einzelnen Nukleotide hinuntergehen. Über die «Chemie» dieses Austausches siehe Kapitel 6.

Die Tatsache, daß von der DNS her wie auch aus der Umwelt via Nervensystem Ribonukleinsäuren gebildet werden, die sich nur in der Nukleotidsequenz unterscheiden, führt zu dem Begriff der «*Umweltinformation*» für alle möglichen physikalischen und chemischen Stimuli (vgl. Kapitel 2), seien sie sinnlos oder sinnvoll wie organisierte Lernvorgänge. Die Speicherung solcher Nonsens-Information oder langdauernde psychische Belastungen (als Summe wiederholter und widersprüchlicher Umweltreize) werden bei massiver Speicherung im Großhirn allmählich auch in die empfänglichsten Organe (Magen, Darm, Lunge, Herz) eingeschleust und ersetzen allmählich die genetische Information durch exogene (vgl. hiezu Abschnitt 5f). Bei dieser Informationsübertragung bis in die Organe müssen die in jeder Organwand liegenden Nervenzellkomplexe *(intramurale Ganglien)* eine hervorragende Rolle spielen.

Abschließend zu diesem Abschnitt muß erneut betont werden, daß die Anpassung des Organismus an die Umwelt nur dann vor sich gehen kann, wenn die Umweltinformation in organismuskonforme übergeführt wird. Daß bei übermäßiger Speicherung Krankheiten entstehen können, versteht sich fast von selbst (2). (Über exogene Informationskrankheiten vgl. später.)

f) Die Speicherung exogener Information in allen Organen

In den vorangehenden Abschnitten ist gezeigt worden, daß ein elektrischer Übersetzungsmechanismus Umweltreize als beliebige physikalische oder chemische Signalfolgen in den Organismus transferieren kann. Sie erscheinen dann als exogene Information zusammen mit der genetischen Information letzten Endes als Aminosäuresequenzen in den Proteinen als die terminalen Überträger und stabilen Speicher der organismuskonformen Information. Die Proteine sind ja die Träger aller Lebenserscheinungen, und letztere stellen die an die Umwelt abgegebene Information als Phänotypus und Muskelbewegungen (kinematische Information) dar.

Das Nervensystem funktioniert einerseits als Übersetzer der Umwelt und anderseits als Steuerorgan exogener und endogener (genetischer) Information für alle Organe des Organismus. Tabelle 1 zeigt die verschiedenen Informationsübertragungen von Nervenzellen über elektrische Impulse auf ihre Erfolgsorte. Als solche galten bisher nur das Gehirn und die Muskel. Der neue dritte Erfolgsort sind die Organe, und zwar nicht nur

deren glatte Muskulatur, sondern jede einzelne Zelle. Die Signalübermittlung im Nerven, wie sie A. v. MURALT (3, 4) bereits 1945 darstellte, hat also damit eine chemische Grundlage erhalten.

Die allmähliche Ausbreitung exogener Information in Form von Proteinen (z.B. Paraproteine?) in Organen kann, wie unter 5e am Schluß erwähnt wurde, zu nichtbakteriellen Krankheiten führen, welche man unter dem Oberbegriff der «*exogenen Informationskrankheiten*» zusammenfassen kann. Hierher gehören z.B. *Krebs* (2), Streßkrankheiten (Selye-Syndrom), Suchterscheinungen, Herz- und Gefäßkrankheiten, Organneurosen, Allergosen usw. Über bakterielle Krankheiten als eine besondere Art von Informationskrankheiten wird später diskutiert.

Ein besonders wichtiges und bisher nur mit Teilerfolgen bearbeitetes Problem stellt das *physiologische Altern* dar (2). Vom Standpunkt der Eincodierung exogener Information in Organzellen läßt sich dieses Problem von einer neuen Seite experimentell bearbeiten.

Ein seit LAMARCK und DARWINS Zeiten hochaktuelles Problem stellt die *Abstammungslehre* dar. Ohne hier näher auf Diskussionen eingehen zu können, sei nur angedeutet, daß die sinngemäße Anwendung der vorliegenden Theorie zu der Möglichkeit führt, daß exogene Information in Form von Nukleotidsequenzen in Spermatogonien (Vorstufe der Spermien) eincodiert werden könnte. Wegen der starken Einengung des elektrischen Informationsflusses durch zahlreiche Zwischenganglien könnte entsprechend der Stabilität des genetischen Code nur sehr wenig Umweltinformation in die DNS eingehen. Anderseits aber bedeutet die Zwischen- und Umschaltung über diese Ganglien die Möglichkeit, *die gesamte auf den ganzen Organismus einwirkende Umwelt als Kombination elektrischer Impulse* aus allen Teilen des Körpers in den genetischen Code zu übertragen. Wegen der außerordentlichen Einengung des Informationsflusses muß dieser Eincodierungsprozeß über sehr viele Generationen gehen. Alle bisher erfolgten Versuche zum Nachweis der LAMARCKschen Theorie mußten zum Teil aus diesem Grunde scheitern. Anderseits aber auch darum, weil nur ganz wenige und einzelne Umweltreize auf das Versuchstier zur Einwirkung kamen. Für die phylogenetische Forschung könnte daher die neue Theorie ebenfalls Anregungen bieten.

g) Über die Bedeutung der Nichtteilungsfähigkeit der Nerven- und Muskelzellen im adulten Organismus

Aus den Versuchen über die RNS- und Proteinsynthese im Gehirn (5b) und der RNS-Synthese in den Motoneuronen (5c) nach Stimulation kann man ableiten, daß bestimmte Neuronengruppen *vollgepackt* sein müssen *mit exogenen Informationsproteinen.* Es handelt sich dabei fast ausschließlich um Proteine, welche durch Lernprozesse etwa im ersten Drittel des Lebens entstanden sind.

Wie anderseits a.a.O. über Krebs (2) ausgeführt wurde, bedeutet der Ersatz von typischen Organzellproteinen durch fremde Proteine die Möglichkeit zur Umsteuerung einer Organzelle in eine Krebszelle. Interessante Versuche, die in diesem Sinne interpretierbar sind, hat z.B. WEILER (20) ausgeführt.

Aus dieser Gegenüberstellung der Produktion von exogenen Informationsproteinen in Nerven- und Muskelzellen einerseits und Organzellen anderseits ergibt sich folgende wichtige Frage: Wenn Nerven- und Muskelzellen eine so hohe Teilungsrate wie etwa rasch regenerierende Epithelzellen aufweisen würden, müßten sie eigentlich nach der [in (2)] geäußerten Auffassung maligne entarten? Tatsächlich aber kennt die Medizin im adulten Organismus keine Nervenzelltumoren. Der Grund hiefür liegt in der *Unfähigkeit von Neuronen und Skelettmuskelzellen, sich zu teilen.* Diese großartige Einrichtung der Natur verhindert, daß sich exogene Informationsproteine überwuchernd ausbreiten können. Daß aber trotzdem Gehirntumoren auftreten können, liegt darin, daß die den Neuronen eng anliegenden Gliazellen teilbar sind und deshalb sogenannte Gliome bilden, welche zum Großteil bösartig sind. Skelettmuskel-, Herzmuskel- und Ganglienzellen haben eine Generationszeit wie das Alter des Gesamtorganismus, d.h. unsere

Tabelle 1. Die interne Informationsübertragung und ihre Erfolgsorgane im Menschen

Übertragung von	über	auf	Organ	Informationsausgang bzw. Erfolgssituation
Neuron	elektrische Impulse	Neuron[1]	Cortex	Erinnerung, Gedanke
Neuron	elektrische Impulse	Neuron[1]	Vegetative Kerne	Peptidhormone?
Neuron	elektrische Impulse	Muskelzelle[1]	Kehlkopf, (Herz), Hände, Beine	Sprechen (Schlagrhythmus) usw. Schreiben und koordinierte Bewegungen
Neuron[2]	elektrische Impulse	Organzelle[1]	Leber, Lunge, Gefäße,	Endogene und exogene Informationsproteine z.B. als Enzyme in den Organzellen und als
Organzelle[3]	elektrische Impulse	Organzellen[1]	Visceralorgane, Haut	visuell feststellbare Informationsproteine

[1] und Speicherung als Informationsproteine
[2] siehe Kapitel «Transsomatische Informationsübertragung»
[3] siehe Kapitel «Transzelluläre Informationsübertragung»

Nerven- und Muskelzellen werden genauso alt wie wir selbst. Die Unfähigkeit dieser Zellen, sich zu teilen, verhindert auch, daß durch Rückkopplung der exogenen RNS im Cytoplasma mit dem Kern eine Kontamination der genetischen Information eintreten kann (vgl. hiezu die vorangehenden Ausführungen über phylogenetische Aspekte).

h) Steuerung von Organleistungen durch exogene Information

Die phänomenale Anpassungsfähigkeit von Organismen an veränderte Umweltbedingungen muß im Prinzip auf dem *Impulssatz* der biologischen Information beruhen. *Die abgehende Information steuert gleichzeitig ihre eigene Speicherung wieder.* Je nach Organ kann der Anteil exogener Information z.B. beim Herz sehr klein und monoton sein. Aber Wachstum und Umwelt sind Bestandteile exogener Information. Den Einfluß der Umwelt erkennt man an der zunehmenden *Hypertrophie beim Sportherz.* Zur Erläuterung mögen die folgenden Ausführungen M. SCHNEIDERS (21) dienen:

«Wird eine bestimmte nicht zu geringe Belastung regelmäßig wiederholt, so findet sich in den ersten Stufen eine echte Anpassung in der Form eines Wachstums. Die einzelnen Muskelfasern werden dicker und länger (Hypertrophie), wobei allerdings *noch nicht geklärt ist, worin der entscheidende Wachstumsreiz besteht.* Bei wiederholter Volumbelastung handelt es sich um ein harmonisches Wachstum, d.h. es wachsen sämtliche Fasern der Vorhöfe und Kammern in gleicher Weise; ein solches Herz bietet dasselbe Bild wie bei Betrachtung des Ausgangszustandes mit einer Lupe. Hiebei handelt es sich keineswegs um einen pathologischen, sondern um einen physiologischen Zustand der Anpassung.»

Es besteht kein Zweifel, daß die wiederholte erhöhte Belastung ein Lernprozeß ist, indem die abgegebene Information gleichzeitig die Aufnahme neuer Information verursacht und diese wieder führt zu zahlreichen RNS- und Proteinsynthesen, stets in einem «informatorischen Kreisprozeß», den ganzen Energieproduktionsapparat gleich mitsynthetisierend. Es handelt sich dabei um einen ständigen Wechsel von aufgenommener und abgegebener Information bis in die Mitochondrien. Hiebei müssen die *Membransysteme* in den Zellen eine hervorragende Rolle spielen (siehe Kapitel 6b). Da es sich bei einem trainierten Sportler nicht nur um das Herz handelt, sondern auch um Lunge, Skelettmuskel und andere Organe, die bei dem Training eine Rolle spielen, so wird durch dieses bei jeder Belastungswiederholung eine ganze Informationskette ausgelöst und durch ständige Rückkopplung verbessert, bis der Sportler die durch seine Erbanlagen und Alter begrenzte Höchstleistung erreicht hat. In diesem Zusammenhang *simultaner Anpassung* des Organismus sei an die Ergebnisse der Zwillingsforschung erinnert (Abschnitte 5a, 6c, 6d).

Andere Beispiele hypertrophierter Organe sind der Uterus bei Schwangerschaft, bei dem es durch die mechanische Beanspruchung durch den wachsenden Foetus bis zum Achtfachen der ursprünglichen Größe kommen kann. Hiebei hypertrophieren sowohl die Zellen wie auch der Kern; Nierenausfall oder einseitige Entfernung der Speicheldrüse führt zur Hypertrophie der anderen Niere bzw. der anderen Speicheldrüse. Auch hier muß es sich in erster Linie um Informationsübertragungsvorgänge im Sinne des biologischen Impulssatzes handeln.

Literaturverzeichnis

1. K. STEINBUCH, *Grundsätzliche Überlegungen zur Kybernetik*, Universitätstage 1965, Veröffentlichung der Freien Universität Berlin «Wissenschaft und Planung», Verlag de Gruyter, Berlin 1965. – W.D. KEIDEL, *Naturwiss. 48* (1961) 264. – *Neuere Ergebnisse der Kybernetik*, Bericht über die Tagung Karlsruhe 1963, Verlag Oldenbourg, München/Wien 1964. – *Aufnahme und Verarbeitung von Nachrichten durch Organismen*, Herausgeber: Nachrichtentechnische Gesellschaft im VDE Fachausschuß «Informations- und Systemtheorie», Verlag Hirzel, Stuttgart 1961. – *Macromolecular Specifity and Biological Memory*, edited by F.O. SCHMITT, The M.I.T. Press, Mass. (USA) 1962. – ALDO MASTURZO, *Kybernetic Medicine*, Charles Thomas, Publisher, Springfield (Illinois, USA) 1965.
2. H. SCHALTEGGER, unveröffentlichte Manuskripte über Carcinogenese, Steroid- und Arzneimittelwirkung, Immunologie, Altern.
3. A. v. MURALT, *Die Signalübermittlung im Nerven*, Verlag Birkhäuser, Basel 1946.
4. A. v. MURALT, *Neuere Ergebnisse der Nervenphysiologie*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958.
5. M. SCHNEIDER, *Physiologie des Menschen*, 15. Auflage, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964. – A.L. HODGKIN, *Angew. Chem. 76* (1964) 661. – A. F. HUXLEY, *Angew. Chem. 76* (1964) 668. – J.C. ECCLES, *Angew. Chem. 76* (1964) 674.
6. E. HUG, *Acta Genet. Statist. Med. 3* (1952) 1.
7. O.v. VERSCHUER, *Wirksame Faktoren im Leben des Menschen*, Verlag Steiner, Wiesbaden 1954.
8. z.B. S. OCHOA, *Ber. Bunsenges. 68* (1964) 707.
9. L.R. MÜLLER, *Die Einteilung des Nervensystems nach seinen Leistungen*, Verlag Thieme, Stuttgart 1950.
10. M. SCHNEIDER, *l. c.*, S. 465, Fußnote 5.
11. P. MANDEL, H. REIN, S. HARTH-EDEL und R. MARDELL in *Comparative Neurochemistry*, edited by D. RICHTER, Pergamon Press, 1964, S. 149.
12. A.V. PALLADIN in *Comparative Neurochemistry*, 1964, S. 131.
13. E. KOBURG und D. PLESTER, *Acta Oto-Laryngol. 54* (1962) 319. Vgl. auch A. MEYER ZUM GOTTESBERGE und E. KOBURG, *Umschau 64* (1964) 108.
14. H. HYDÉN, *Endeavour 21* (1962) 144. – H. HYDÉN, *Göteborgs Universitets Arsskrift 66* (1960) Nr. 6, S. 1–26.
15. H. HYDÉN und P.W. LANGE, *Proc. Nat. Acad. Sci. 53* (1965) 946.
16. H. HYDÉN, *Recent Advances in Biological Psychiatry*, Vol. VI (1964) 31–54, edited by J. WORTIS.
17. H. KULENKAMFF, zit. nach G. CH. HIRSCH, «Die Zellorganellen und ihre Zusammenarbeit», in *Handbuch der Biologie*, Band I, Heft 15/16, S. 403. – *Z. Anat. u. Entwicklungsgesch. 116* (1951) 143.
18. H. HYDÉN und ebenfalls J.E. EDSTRÖM, zit. in E. ROBERTS und C.F. BAXTER, «Neurochemistry», in *Ann. Rev. Biochem. 32* (1963) 513–52.
19. H. HYDÉN und G. GOMIRATO, zit. in C.G. SCHMIDT «Gehirn und Nerven», in B. FLASCHENTRÄGER und E. LEHNARTZ, *Physiologische Chemie* II/2a, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956, S. 811.
20. E. WEILER, zit. in H. DRUCKREY, *Fortpflanzung und Wachstum*. Handbuchartikel in B. FLASCHENTRÄGER und E. LEHNARTZ, *Physiologische Chemie* II/2c, Springer-Verlag (1959), S. 313.
21. M. SCHNEIDER, *l. c.*, S. 179, Fußnote 5.
22. M. EIGEN, *Ber. Bunsenges. 68* (1964) 889.

Petrochemical Opportunities in the New Nylons

By Peter W. Sherwood

Consulting Chemical Engineer, White Plains (N.Y.)

Nylon, the oldest wholly synthetic fiber type, continues to be in the major growth phase which has characterized its expansion over most of the last decade. World-wide consumption is expected to rise from 2.0 billion pounds in 1964 to at least 3.3 billion pounds by the end of the decade. Of the total world manufacturing capacity, estimated to reach 3.4 billion pounds/year by year-end 1966, some 40% is found in the United States, and 35% in Western Europe. Similarly, statistics place U.S. production at 45% of the 1964 total and Western Europe's share at 32%.

Significantly, world-wide growth is now proceeding at an accelerating rate, with the end of the uptrend not yet in sight. Following is the production performance during the period 1959–64:

	% Increase Over Previous Year		
	Western Europe	Americas	All Other
1960	33	7	23
1961	15	17	22
1962	35	28	21
1963	25	14	33
1964	20	18	41
1959–64	175	114	242

Although the word "nylon" seems to conjure up the concept of sheer hosiery and apparel, above all, these constitute only about one-quarter of total nylon consumption. Instead, total U.S. demand in 1964 was distributed to the following estimated end use percentages:

Tires	32%
Carpets	22%
Hosiery and Socks	7%
Upholstery	6%
Apparel	17%
Industrial	9%
Stretch Fabrics	5%
Other	2%
	100%

The high growth rate in nylons (and other synthetic fibers) which characterizes the 1960's must be viewed as a long-awaited break-through in the highly conservative textile industry. In the industrial field, the progress has been made possible, above all, by better physical properties (e.g., tensile strength) than could be obtained at comparable cost in natural fibers. In the consumer field, the development has been tied to extensive consumer education, coupled with development of more widely acceptable after-processing techniques (dyeing to a large range of shades) and the introduction of products of special properties such as bulk and crimp development.

Even within the field of nylons, the difficulty of introducing a new fiber, or fiber type becomes apparent from experience with nylon-66 and nylon-6. The former appeared first on the American scene and, in 1964, accounted for 78% of nylon production* in the United States. In Germany, by contrast, nylon-6 was first available, and this type provided 65% of that country's nylon output during 1964.

There is not enough difference in the quality of these two nylon types to justify such sharp distinction in demand. Each has slight advantages and slight disadvantages over its competitive nylon type. Nylon-66 enjoys a somewhat higher softening point. Nylon-6, on the other hand, has the advantage of better weathering properties and, in some cases, better dye affinity. However, these distinctions are being blurred as new grades of each polyamide class become available. List prices for both types are the same (though nylon-6 has on many occasions been available in the U.S. at some discount below nylon-66).

Instead, the different degrees of acceptance for the various nylon types are grounded principally in historical priority. There are fine differences in dyeing and throwing characteristics, enough to make the fiber processor shy away from adapting his operations to a different fiber without obvious sharp advantage in price or properties.

Despite these customer attitudes which work against new fiber types, very considerable work is directed toward the development of new nylons. While there is always the hope for a lower-cost monomer or polymer at the end of the rainbow, there is now no development in sight which could hope to rival the general-purpose polyamides, i.e., nylon-6 or nylon-66.

Thus, the emphasis is on the development of nylon modifications or nylon types which will overcome a standard problem encountered with the established fibers—e.g., a fiber which avoids flat-spotting in tire cord, a product of higher softening point, a material of better electric properties (higher resistivity, lower moisture absorption), a nylon which can be crimped and bulked in the fabric, etc.

Many approaches may be taken in research toward these ends. The greatest publicity has been given to

* The share of nylon-66 in fibers is even greater; in the U.S. nylon-6 finds substantially better acceptance in molded and extruded plastics than in fibers.

polyamides which differ in chemical structure from the standard nylons (such as nylon-7, nylon-11, etc.). Other techniques seek to achieve their objectives by physical modification of the base polymer, by some chemical modification (such as graft polymerization or cross-linking), and finally by the development of copolymers of various nylon monomers.

This is today a highly dynamic field of research which can take many approaches. However, effort in much of this work can be optimized by advance consideration of the economic factors involved and by recognition of the many areas of exclusion which the great backlog of earlier investigations has delineated. Obviously, its effective planning is an undertaking well beyond the scope of the present examination.

Instead, the present article will seek to bring out some of the major considerations which must guide such planning, and it will report on some of the principal approaches to the development of new commercial nylons which are now current.

Goals of New Nylon Development

Advantages of the generic group of polyamide fibers may be summarized as follows: outstanding tensile strength and abrasion resistance as well as bending strength; high elasticity; small moisture absorption which results in ease of washing and quick drying characteristics; ability to form knife-edge creases by heat-setting; high dimensional stability of nylon fabrics; lightness of fabrics by reason of low specific weight.

Against this, the following disadvantages may be cited for polyamide fibers and fabrics made from them: high electrostatic loading which also favors soiling; moderate resistance against influence of light; "pilling" of fabrics made from spun yarns (a tendency which may, however, be minimized by changing the shape of the fiber cross-section); high elongation at low tensile stress, a characteristic which requires special attention during processing.

The development of new nylons is directed toward production of fibers which excel the present commercial grades in their inherent physical properties (melting point, water absorption, tenacity, etc.), in their processing characteristics (improved crease-resistance, bulk and crimp development in the fabric, etc.), and in their specific performance (non-flatspotting, antistatic and moisture regain properties). The approach involves three main lines of attack: (1) modification of the basic polymer structure, (2) physical modifications of existing nylon types, and (3) formation of mixed polymers and copolymers.

The broadest line of attack has been taken on the modification of the basic polymer structure. Here, variations may be made in molecular weight, in choice of monomer, and in extent of cross-linking (if any).

The importance of molecular weight is reflected, above all, in terms of tensile strength. To achieve the higher tenacities which can be obtained by use of polymers of high molecular weight, calls for monomer of very high purity. Against this, excessively high molecular weight causes difficulties in the spinning process. Thus, the presence of a small amount of polymer of low molecular weight is often desirable in the product; its removal by water extraction is practiced where this is called for by product specifications (in nylon-6). Typically, commercial nylon-6 has an average molecular weight of 16–22000, and nylon-66 is in the range 15–18000.

As a readily determined physical property, the dependence of softening point of polymer on molecular structure has probably been more extensively investigated than that of any other property. Here, it may be noted that the molecular weight has a significant influence only up to a point (which depends on the monomer structure). I.e., softening pont rises with molecular weight until it reaches a constant level beyond which further increase of molecular weight remains without effect.

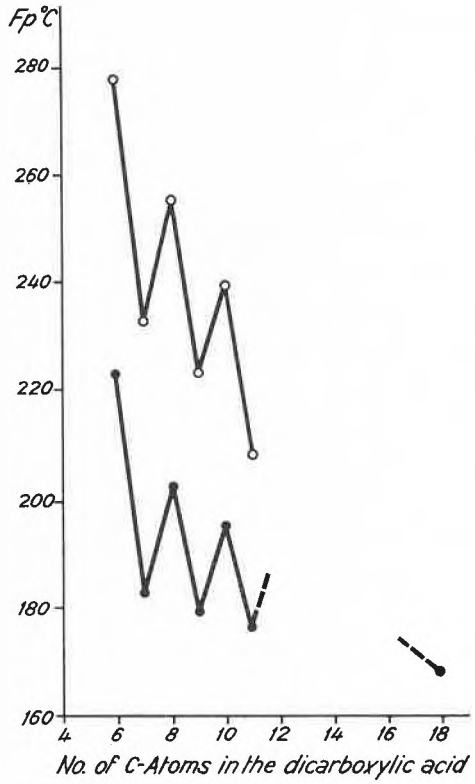


Fig. 1. Melting points of polyamides from diamines and dicarboxylic acids. ○—○ Tetramethylene diamine, ●—● Pentamethylene diamine

Against this, the structure of the monomer has a very pronounced effect on the polymer's melting point. Within each homologous series, the melting point gradually declines with increasing molecular weight of the monomer. However, as shown in Figures 1 and 2, the melting point for even-numbered $-CH_2-$ chains is higher than that of adjacent odd-numbered chains. The following general rules apply:

1. The melting point of polyamides decreases as the length of the hydrocarbon chains between amide groups rises.
2. The introduction of a side chain in lieu of an H-atom, in either a methyl or amido-group lowers the melting point.
3. Introduction of a phenylene ring into the chain of the polyamide's monomer molecule results in elevation of the melting point, particularly if the substituents are in *para*-position.

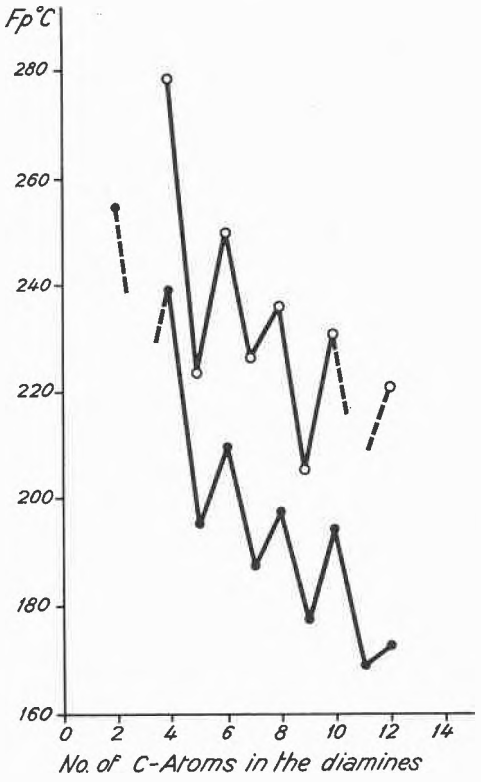


Fig. 2. Melting points of polyamides from diamines and dicarboxylic acids. O—O Adipic Acid, ●—● Sebacic Acid

The last-named effect of the phenylene group on the polymer's melting point is demonstrated in Figure 3.

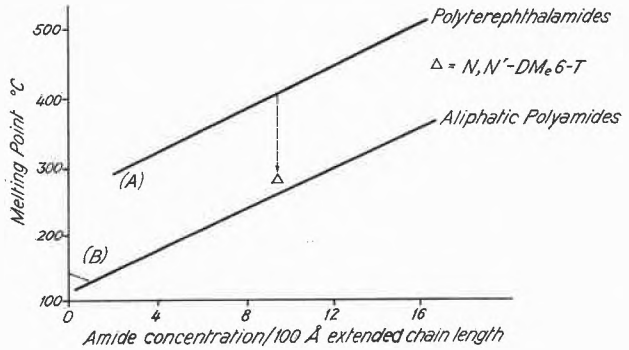


Fig. 3. Polyamide melting points v. amide concentration and chain stiffness

This phenomenon is utilized in Du Pont's recently commercialized "Nomex" high-temperature nylon. By contrast, Chemstrand's recently announced developmental high-temperature fiber has alternating *meta*- and *para*-substituted phenylene rings. *Meta*-substitution results in a melting point which is intermediate between that of straight-chain monomers on the one hand, and that of *para*-phenylene substituted monomers on the other. However, for this very reason, it presents less of a problem in the polymerization and spinning stages than does a *para*-phenylene substituted nylon.

Another property which is sharply affected by molecular structure is the maximum water absorption of the polymer, as demonstrated in Figure 4. This characteris-

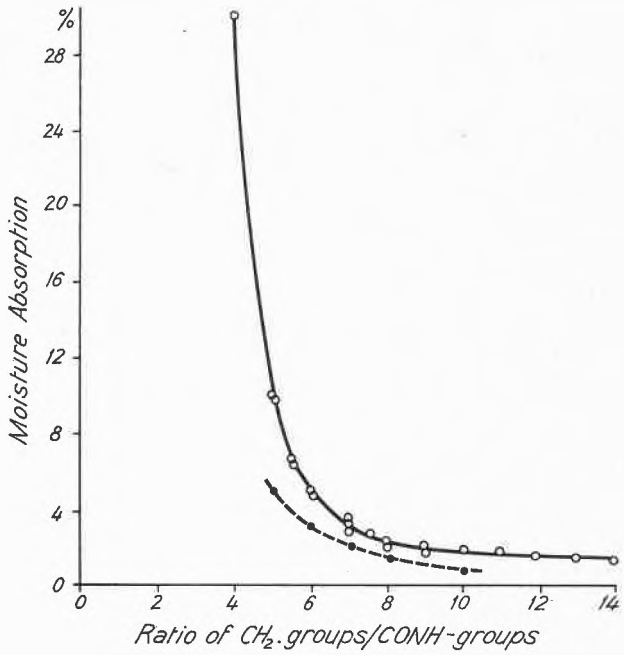


Fig. 4. Maximum water absorption of homopolyamides as function of the ratio of CH_2-groups to CONH-groups. O—O at 100% rel. humidity (20°C), ●— —● at 65%. H.R. (20°C)

tic has been utilized in nylon-11 and -12, both of which are offered in Europe for applications (notably electrical) in which low water absorption is an essential property. In terms of fiber utilization, however, this characteristic has the drawback of resulting in more pronounced tendency to accumulate static electricity.

As might be expected, not only polymer properties but also fiber properties are affected by the nature of the monomer. This effect is listed in Table 1 (3) for the commercially and potentially more important polyamides.

Production of Nylon Polymers

Essentially, the production of all nylon types involves one of the following reactions:

1. Polycondensation of dicarboxylic acids and diamines (e.g., in nylon-66).

Table 1. Properties of the Important Polyamides

Polymer	Polymer Properties					Fiber Properties			
	Specific Gravity	Melting Point °C	Molecular Weight Range	Moisture Regain %	Extractable with H_2O %	Tensile Strength Gm./Den.	Elongation to Break %	Wet Strength Gm./Den.	Wet Strength %
5-Nylon	1.13	240–250	14–16,000	4.1	5 –15	4.8	28	4.4	32
6-Nylon	1.12	210–215	16–22,000	3.6	5 –10	4.5	35	4.3	40
7-Nylon	1.10	225–230	16–25,000	2.9	1 – 3	4.2	35	4.0	33
8-Nylon	1.09	200–205	16–22,000	2.9	0.5– 2.5	4.2	38	4.1	38
9-Nylon	1.09	210–215	18–25,000	2.5	0.5– 1.5	4.2	40	4.1	40
11-Nylon	1.08	190–200	20–25,000	2.3	0.5– 1.2	3.8	38	3.7	38
12-Nylon	1.08	180–190	22,000	2.2	0.75	3.8	40	3.8	40
6,6-Nylon	1.13	250–260	14–18,000	3.4	0.5– 0.9	4.5	22	4.2	28
6,10-Nylon	1.10	190–195	16–22,000	2.6	0.5– 0.8	4.2	30	4.1	32

2. Polycondensation of ω-aminocarboxylic acids containing more than four CH_2-groups. This technique is employed in the manufacture of nylon-11 in France and the U.S.S.R.
3. Polycondensation of lactams containing more than six ring members. This is the approach in nylon-6 and -12.

These reactions open a vast field of possible syntheses, and many hundred different polyamides have been investigated. Not all are technically useful as fiber-forming linear polyamides, however, and the following principles apply:

1. Formation of useable, fiber-forming linear polyamides require the use of dicarboxylic acids which do not tend to internal ring formation at the conditions of reaction (e.g., succinic acid or glutaric acid are unsuitable).
2. The same limitation applied to the diamines, so that ethylene diamine or trimethylene diamine are similarly unsuitable.
3. Melting point and decomposition point of the polyamides may not be too close together since otherwise losses and discoloration will occur during melt spinning. A spread of at least 10–15°C is recommended between melting and decomposition points.

Techniques employed for the polymerization and spinning of nylons formed from lactams (such as nylon-6) differ significantly from those employed for the copolymer of diamines and dicarboxylic acids. Because this aspect also affects the relative economic attraction of different nylon types, it will here be briefly discussed.

A. Polycondensation of Lactams

The condensation polymerization of caprolactam is today normally carried out on a continuous basis. The reaction is carried out in concentrated (80–90%) aqueous solution at 250–280°C, using 0.2 to 0.5% acetic acid as initiator (other acidic materials, including ε-aminocaproic acid or AH salt may also be used, in which case the initiator appears as part of the polymer).

Upon completion of the polymerization, nylon-6 polymer retains an equilibrium content of 5–10% monomer which must be reduced to 1.5% by washing with hot water before the polymer is melt-spun. Under the conditions of melt-spinning, however, the monomer content once again builds up to 5% by equilibration, so that the product fiber must once again be washed. It is, however, significant that the polymer melt containing 5% is thermally stable and can be kept at 250°C for 16–24 hours without deterioration.

This high thermal stability makes caprolactam highly suitable for continuous polymerization-spinning processes. As we shall see, the lower thermal stability of nylon-66 above its melting point makes this material less suitable for continuous manufacturing processes. Thus nylon-6 staple is already being produced on a large scale by continuous polymerization followed by direct spinning of the melt, and the outlook for extensive application of this technique to production of nylon-6 yarns is good.

While hydrolytic polymerization of caprolactam is the conventional way to production of nylon-6 fiber, ionic polymerization of lactam in non-aqueous system offers good possibilities for monomer casting of polyamide plastics. In this technique, alkaline catalyst and activators (usually acylating agents) are added to essentially anhydrous caprolactam melts, and the mixture is pumped directly into a mold chamber where the castings harden in less than 30 minutes, with a residual monomer content of 2–3%. This technique achieves substantially higher molecular weight than is obtained by conventional hydrolytic production of nylon-6. The result is improved toughness, fatigue resistance and weathering behavior. Other properties (such as tensile strength, modulus, and dimensional stability) are improved by this technique which yields a more highly crystalline polymer than is obtained in hydrolytic polymerization.

Hydrolytic polymerization, similar to that described above for caprolactam, also serves in the polycondensation of the higher commercial lactams, i.e., in the production of nylon-7 to nylon-12 polymer chip. Differences are noted principally in the extent of monomer content at equilibrium. This decreases with increase in the monomer's ring size (e.g., monomer content of nylon-6 at equilibrium at 230°C is 6%, while it is less than 1.5% in nylon-12).

Furthermore, there are sharp differences in reaction rate; polymerization of caprolactam is slower than that of caprolactam (nylon-8), but substantially more rapid than that of lauryl lactam (nylon-12). In the latter case, however, the slow reaction rate may be offset by operation at higher temperature because of the greater thermal stability of nylon-12 melt.

B. Polycondensation of Dicarboxylic Acids with Diamines

Here, the commercially important example is the production of nylon-66 from adipic acid and hexamethylene diamine. It is essential that the two co-monomers are in exact stoichiometric balance, since otherwise the polymerization chain is interrupted prematurely, i.e., the product will not reach the desired high molecular weight.

To achieve this needed stoichiometric balance, the co-monomers are fed to the polymerization reaction, not as such, but in the form of the AH-salt (i.e., the salt formed by neutralizing adipic acid with an equimolar quantity of hexamethylene diamine). In typical operation, this salt is produced by mixing a 50% solution of HMDA in methanol with an approximately equivalent quantity of adipic acid (as 20% solution in methanol). The exothermic reaction is carried out with careful temperature control.

AH-salt formed in the course of neutralization is relatively insoluble in methanol. It is therefore precipitated, upon cooling, in finely crystalline form and in a yield of approximately 95% of theory (the mother liquor must be reworked to avoid buildup of impurities which would harm the polymerization process). The salt is separated from the mother liquor by centrifuging, followed by methanol washing and final drying.

The same technique is applicable to the production of other salts of diamines and dicarboxylic acids which serve in nylon production, such as SH-salt, i.e., the product obtained from sebacic acid and HMDA as intermediate step in the manufacture of nylon 6/10.

AH salt is polycondensed in 60% aqueous solution in the presence of a chain regulator such as acetic or adipic acid. Concentration of the regulator (typically between 0.5 and 1 mole % based on AH salt) is controlled by the viscosity (a measure of molecular weight) which is desired in the product melt.

The polycondensation is carried out with careful exclusion of oxygen from the system. Typically, the reaction is allowed to take place in two reaction steps: (1) precondensation carried out at 220–230 °C for 1–2 hours, and at a pressure of 225–250 psig, corresponding to the vapor pressure of water at this temperature; (2) this is followed by polycondensation at 275 °C. While the batch is gradually raised to the polycondensation temperature, steam is carefully vented from the system so as to maintain an internal pressure below 250 psig.

Once the desired temperature (275 °C) has been reached, residual steam is bled from the system. To achieve this, the batch is either held at 275 °C and atmospheric pressure for about one hour or, more commonly, a vacuum is applied at this temperature until water has been removed to the point where the batch has the desired viscosity.

Unlike polycaprolactam, the nylon-66 polymer is quite susceptible to thermal deterioration; even relatively short retention of the polymer at 250 °C leads to degradation and foam formation. This makes it necessary to remove nylon-66 melt from the polymerizing autoclave almost immediately following formation, so that development of a continuous polycondensation process is fraught with difficulties; none is commercial so far. Instead, the reaction is carried out on a batch basis, the polymer is cooled and solidified, and the resulting chips are remelted immediately preceding the subsequent spinning operation.

Despite the described difficulties which are inherent in the development of a continuous polymerization and polymerization-spinning process for nylon-66, there is no lack of attempts to achieve this type of an operation. Thus, announcement has recently been made of a promising continuous process now in pilot-plant development by Imperial Chemical Industries. Key to the process is a design which minimizes polymer retention time at all high-temperature stages.

C. Polycondensation of ω-Aminocarboxylic Acids

This technique is doday of commercial or semi-commercial significance in the production of nylon-7 and -11. Inherently, it greatly widens the field of nylon types which can be produced.

For the polycondensation of aminocarboxylic acids which contain more than 5 CH_2-groups the method is straight-forward. The polycondensation can be carried out simply by heating slightly above the melting point of the system, with exclusion of air. Application of pressure is not necessary.

A high reaction velocity makes these aminocarboxylic acids suitable for continuous, low-pressure polycondensation. The resulting polymer is identical to that formed from the corresponding lactam. Thus, the product contains a small quantity of monomeric lactam, as determined by the equilibrium considerations outlined above.

The commercial polycondensation of 11-aminoundecanoic acid to nylon-11 polymer has been described by Genas (4). Here, an aqueous suspension of the monomer, catalyzed by phosphoric acid, is fed to a three-stage reaction column. In the first section, water is removed, the monomer is melted, and polycondensation begins. In the second part, the polycondensation is allowed to proceed to completion. In the third section of the reactor, the polymer is retained for some time in order to achieve a more uniform distribution of molecular weight. The resulting molten polymer is taken to an intermediate storage tank from which it is fed directly to the spinnerettes.

Potential of the New Nylons

Three approaches are available to modify the physical properties of nylons in response to a given need.

Physical modification of the formed fiber (either during or after the spinning process) can affect both strength and wearing characteristics. Drawing or stretching the spun fiber, above its glass-rubber transition temperature, to several times its original length enhances the degree of orientation and crystallinity of the polymer molecules. The result is substantial increase in tenacity and flexibility.

Aesthetics and performance characteristics (notably bending stiffness) of the fiber can be critically influenced by varying the cross-sectional shape of the fiber. Multifilament nylon yarns with multilobal filament cross-sections permit the weaving or knitting of fabrics with a dryer or warmer silk-like hand.

Adaptation in stress-strain characteristics by physical modification is widely practiced to make nylon compatible with such fibers as cotton. It is this control which has permitted the production of high-strength blends with cotton which contain up to 25% nylon. By contrast, blends produced with conventional nylon staple had shown a decrease in fabric strength and tear resistance.

A major thrust of development in nylon fibers is toward improved texturizing or bulking techniques. Here, a significant recent development has been the introduction of a nylon filament (Du Pont's "Cantrece") which permits bulking in the fabric during fabric finishing. This technique is in contrast to present methods in which the (textured) filament is bulked before the fabric is made.

Ability to post-bulk opens up significant possibilities in varying fabric bulk, cover and handle and may improve the economics of producing bulked fabrics. Initial application is expected in the production of tricots and hosiery, and good longer-range potential is also seen in wovens. The post-bulking technique in fabrics has already established its commercial value in the case of acrylic fibers where staple yarns are available which develop bulk or crimp during fabric finishing. "Cantrece" nylon extends this concept to filament fabrics.

This effect in "Cantrece" is achieved by incorporating into the yarn two different polymers in a bicomponent mixture. These two nylon polymers have different shrinkage characteristics upon application of dry heat or in boil-off so that, under these conditions, a spiral crimp develops which can be controlled by the fiber tension during treatment, by temperature during the bulking stage, and by proper selection of the polymers or copolymers in their fiber. TIPPETTS (2) points out that this bicomponent fiber makes it possible to tailor a wide array of new nylon yarns for hosiery, for knitted or for woven fabrics.

Chemical modification of existing nylons includes, above all, introduction of graft polymers and of cross-linked structures. Graft polymerization of ethylene oxide onto nylon-66 can, for example, achieve significant improvement in the fiber's flexibility as well as an increase in its hygroscopicity. A newer technique, radiation-induced grafting, permits introduction of vinyl monomers in side chain position of the nylon polymer.

Significantly, this type of grafting occurs manly in the amorphous areas of the polyamide substrate. Thus, properties which are determined chiefly by the polymer's crystalline areas—notably tenacity and stiffness—remain essentially unaffected. On the other hand, properties which depend chiefly on the amorphous areas, such as dyeability, moisture regain, etc. are greatly changed.

Sodium salts of acrylic acid grafts on nylon-66 have been shown (5) to provide a highly hydrophilic product which has high wet-crease recovery properties. The basis is thus given for a novel type of setting treatment on nylon which is different from and additive to heat treating. By contrast to ungrafted nylon, the calcium salts of acrylic acid grafts are infusible. As a result, the fiber melt temperature of such grafted polymers can be raised from 250 °C to above 350 °C, depending on graft level.

Cross-linking of nylon is Allied Chemical Co.'s approach to minimizing the flatspotting problem which has been a key obstacle to the use of nylon cord in original-equipment automobile tires.

Allied's method involves a short, vapor-phase exposure of nylon-6 fiber to isocyanates. The company claims that this not only reduces flatspotting but renders the fiber highly satisfactory for radial ply tires, where nylon's high extensibility has been a shortcoming in the past. Two or three pounds of toluene diisocyanate used to cross-link one hundred pounds of nylon-6 results in a reported 33% reduction in the flatspotting index. According to Allied, the cross-linking progress from the outside in, permitting diffusion control. When about one-fourth of the fiber cross-section has been cross-linked, a significant increase is realized in modulus. Further treatment produces little gain.

The above examples are merely meant to illustrate the very large range of possibilities which are opened by graft polymerization and cross-linking techniques in modifying nylons. This approach is still in its infancy; its potential is very considerable.

The most radical way to production of new nylons is *modification of the basic polymer structure.* In this area, a vast amount of research effort has been and continues to be expended. One may hardly expect a "new" nylon from this source. Instead, the key to commercialization is held by the economics of monomer production. At the present state of technology, the lowest-cost nylon raw materials are the C_6-monomers, i.e., adipic acid, hexamethylene diamine, and caprolactam which are, indeed, the raw materials for the only general-purpose polyamides, nylon-66 and nylon-6.

No development is now on the horizon which promises to provide an independent source of other nylon monomers at lower cost. And it should be borne in mind that the commercial introduction of a new fiber is accompanied by so many difficulties and obstacles, and by such high cost to both manufacturer and converter, that a marginal price advantage is not enough. This aspect is highlighted by the different marketing experiences with nylon-6 and nylon-66 in the U.S. and in Western Europe, as outlined earlier in this article.

The best present hope for new nylons is to fill specialty needs. Thus, nylon-12 has already carved a niche for itself (approximately ten million pounds/year) in Germany and France, and may soon reach commercialization in the U.S. Nylon-11 enjoys a small commercial position in France and U.S.S.R., as well as in Brazil and India (where a special raw materials position can be utilized). Chemical modifications containing phenylene groups (e.g., "Nomex") are becoming commercially significant in the U.S., as discussed. Nylons containing cycloparaffinic groups as well as nylon-7 (which is inherently superior to nylon-6) are in semi-commercial development. The use of a second type of nylon, to be blended with nylon-66 is indicated in the manufacture of "Cantrece" nylon.

Some of the basic rules governing the properties of homologous types of nylon, as well as the effect of introducing phenylene substituents, have been outlined above. It now appears in order to take a look at some of the individual specialty nylons which are today either commercial or are being considered for commercial introduction.

Nylon-3. Beta-lactams can be readily polymerized to form the corresponding substituted nylon-3. The ease of polymerization declines with increasing degree of substitution. Either hydrolytic polycondensation or anionic polymerization can yield polyamides of very high molecular weight (up to 500000) and, indeed, a nylon-3 fiber for textile purposes requires an average molecular weight of at least 200000. Significantly, the spun fiber is highly crystalline, even without drawing.

The raw material beta-lactam is obtained by the reaction of secondary or tertiary olefins with N-carbonyl-sulfamyl chloride, the latter being a condensation product of cyanogen chloride and sulfur trioxide. Though the polymerization step is relatively straight-forward, spinning the chip into filaments is rendered difficult by the high melting points and low solubilities of the polymers. Several of the substituted polymers are subject to decomposition at their melting point (around 300 °C). One process which has been explored on a developmental scale involves spinning from a methanol solution of calcium thiocyanates in which some of the nylon-3 polymers are fairly soluble.

The fibers are characterized by high melting point and excellent resistance against oxydative attack. Dyeing characteristics are similar to nylon-6, though the affinity for dyes is somewhat lower.

Nylon-4. Pyrrolidone is the raw material for nylon-4 types which have undergone a small amount of commercial development (e.g., by BASF and by General Aniline and Film). Pyrrolidone is synthesized by the condensation of formaldehyde with acetylene to form butyne diol which is converted, via butanediol-1.4, to ammonia to form pyrrolidone.

Anionic polymerization, catalyzed by alkali and promoted by acyl compounds, permits a reasonably satisfactory polymerization of pyrrolidone. On the other hand, the hydrolytic polycondensation of this monomer does not lead to a polymer suitable for fiber formation.

Because polypyrrolidone is almost quantitatively reverted to its monomer above 265 °C, melt spinning can be achieved only by techniques in which the polymer's high-temperature retention time is minimal. Nevertheless, melt spinning is preferable to solution spinning because filaments of higher tenacity are formed. The resulting nylon-4 is not, however, superior to nylon-6 in any significant aspect except melting point (which can be raised by other means such as introduction of phenylene groups). Moreover, nylon-4 exhibits such high water absorption that oxidative degradation and soiling can be expected to be serious obstacles to satisfactory use.

Thus, no offsetting advantage is seen in the performance characteristics of nylon-4 which might justify the relatively high cost of its monomer and the technical difficulties in producing and spinning the polymer.

Nylon-7. Typical melting point of this polymer is 220 °C (v. 208 °C for nylon-6) and moisture absorption at 20 °C and 65% R.H. is 2.6%, compared with 4.7% for nylon-6. Nylon-7 thus has inherent advantages over nylon-6 which have justified its careful consideration as a fiber of commercial potential.

Again, the material's future depends on monomer economics. Broadly speaking, its physical properties are intermediate between those of nylon-6 and nylon-66. Because of its higher wet modulus at 40–60 °C, however, the wash-and-wear properties of nylon-7 are expected to be superior to those of either nylon-6 or -66.

Two processes for the manufacture of the monomer are of potential interest: (1) telomerization of ethylene on a carbon tetrachloride substrate, and (2) synthesis of 7-amino-heptanoic acid from cyclohexane via ε-caprolactone.

Of the two processes, the first-named is today commercial in the U.S.S.R. Three key steps are involved: telomerization of ethylene in the presence of carbon tetrachloride to form 1-chloro-7-trichloro-heptane; this is followed by hydrolysis to the ω-chlorocarboxylic acid, and finally by ammonolysis to ω-amino-undecanoic acid.

Of the three conversions, the first step (telomerization) is the key development. Azobisisopropyl cyanide serves as reaction initiator. Product distribution can be varied over wide limits by adjustment of operating pressure and ethylene/carbon tetrachloride feed ratio. In any event, substantial amounts of homologous aminocarboxylic

acids are formed as co-products, and their effective utilization (e.g., for production of nylon-9 and nylon-11) is of crucial influence on the economics of the process.

Conversion of the tetrachloroalkanes to the corresponding aminocarboxylic acids is relatively simple. The first conversion involves reaction with concentrated sulfuric acid to yield ω-chlorocarboxylic acid which is then treated with aqueous ammonia at 150 °C to form the aminocarboxylic acid in 85–90% yield.

An alternative synthesis for the manufacture of 7-amino-heptanoic acid has been developed by Union Carbide Corp. The method involves production of caprolactone by the peracetic acid oxidation of cyclohexanone. The lactone is reacted with HCl in the presence of zinc chloride to form 6-chloro-hexanoic acid and this is built up to 6-cyano-hexanoic acid by reaction with sodium cyanide. The ester of this acid is finally hydrogenated to yield the corresponding ester of 7-amino-heptanoic acid.

The ester's polymerization properties are unsatisfactory. However, hydrolysis with water at 90–100 °C results in a predominantly monomeric product which can be readily subjected to hydrolytic condensation to achieve a fiber-grade polymer of molecular weight between 15000 and 30000. In inert atmosphere, the polymer is thermally stable above its melting point (225 °C) up to approximately 300 °C, so that melt spinning is readily accomplished. Unlike nylon-6, nylon-7 fiber contains, at equilibrium, only a small concentration (approximately 1.5%) of monomer and other extractibles, so that extraction is unnecessary, either prior to spinning or subsequent to it.

Nylon-8. No particular significance is attached to this polyamide. It can be produced from capryl lactam which, in turn, is synthesized from cyclooctane. This cyclic hydrocarbon is obtained by the dimerization of butadiene to cyclooctadiene which is then hydrogenated. (An alternative synthesis of cyclooctane leads from acetylene via cyclooctatetraene.) Conversion of cyclooctane to capryl lactam follows the techniques which are well established for caprolactam manufacture, and the related syntheses employed in the production of lauryl lactam which will be discussed below in connection with nylon-12.

Nylon-9. If any significance attaches to this fiber, it is only in conjunction with the production of nylon-7 and -11 since the telomerization reaction outlined above yields inevitably significant amounts of aminopelargonic acid (9-aminononanoic acid), the monomer for nylon-9. It is noteworthy that presence of less than 5% aminopelargonic acid in nylon-7 polymers has no significant effect on fiber properties. However, in common with other mixed and co-polymers among polyamides, C_6–C_7 polyamides exhibit a melting point curve which passes through a minimum. In the case of C_{7-9} polyamides, this minimum, observed at an aminopelargonic acid content of 60%, is 155 °C.

Nylon-9 polymers, readily produced by hydrolytic polycondensation, are quite stable in the molten state so that melt spinning is a feasible technique. The fiber is less hygroscopic than nylon-7; its hydrophobic character is, in fact, its best claim to a market position.

Nylon-11. This specialty fiber was developed by Organico (France) in collaboration with Italy's Snia Viscosa. In Organico's operation, the raw material is castor oil, and this is also the starting material in Brazil's production of nylon-11. By contrast, Russia's nylon-11 fiber is obtained from ethylene and carbon tetrachloride using a telomerization process akin to that described for the monomer of nylon-7. A third route in which undecanolactam is produced from dodecane is still in the developmental stage.

As an apparel fabric, nylon-11 is reported to have a softer hand than nylon-66. Furthermore, because of its hydrophilic character, it dries more readily than C_6-nylons, and therefore exhibits excellent wash-and-wear performance. Other advantages include good chemical resistance, low density, and excellent electrical properties, even at high relative humidity. Thus, the material is finding use in a variety of electrical and chemical service functions. It is today available both as simple and as stretch yarn.

The required monomer is 11-amino undecanoic acid. Its synthesis from ethylene and carbon tetrachloride follows the lines already indicated for the monomer of nylon-7. Its manufacture from castor oil, as practiced by Organico, may be briefly outlined.

Basically, this synthesis consists of a sequence of four reaction steps:

a) Castor oil consists of the triglycerides of ricinoleic acid together with a lesser quantity (10–20%) of other fatty acids. This material is transesterified with methanol to form methyl ricinoleate. The reason for this transesterification is the improved yield of undecylenic acid which can be obtained in step (b) when compared with a similar splitting of the triglyceride.

b) The methyl ester of ricinoleic acid is converted to a mixture of methyl undecylenate and heptanal by vapor phase splitting in the presence of superheated steam. At this stage, too, the methyl ester is hydrolized to undecylenic acid.

c) In a significant application of anti-Markownikoff addition of HBr to an olefin, undecylenic acid is converted to 11-bromoundecanoic acid. This reaction is carried out in countercurrent flow between the reactants at 0–30 °C, in the presence of air.

d) Bromoundecanoic acid is reacted with aqueous ammonia at 20 °C to yield 11-aminoundecanoic acid, the raw material for nylon-11.

Overall, approximately 3 pounds castor oil is required per pound nylon-11. The process is subject to wide fluctuation in raw materials price.

Nylon-12. Among aliphatic homopolyamides, this specialty nylon has attracted particularly extensive development work in recent years. As previously mentioned, the product is commercial in France and Germany, and may soon be commercial in the United States as well.

As a fiber, the principal advantages of nylon-12 over other commercial nylons are its low moisture absorption and its good dielectric properties. However, the product is inherently expensive and its use will be limited to specialty products.

Perhaps greater significance, though, attaches to the use of nylon-12 for specialty plastics and films. As plastic, the material is superior to nylon-6 because of its ease of fabrication and better dimensional stability. As concerns use of film, especially for food packaging (where authorized), nylon-12 has the great advantage over nylon-6 that there is almost no reversion to the monomeric or oligomeric form.

Raw material for nylon-12 is lauryl lactam. A number of potentially interesting syntheses for this material are possible; all start from butadiene-derived 1,5,9-cyclododecatriene (6). Particular interest attaches to the syntheses via cyclododecanone and its oxime, and via Oxo conversion of cyclododecene to cyclododecyl carbinol which can be oxidized to the corresponding carboxylic acid and finally converted to lauryl lactam according to the process developed by Snia Viscosa for caprolactam manufacture.

Miscellaneous Nylons. The effect on melting point of introducing aromatic rings into the molecular structure of polyamides is shown in Figure 3. This is the approach chosen by Du Pont in its high-temperature "Nomex" (formerly HT-1) nylon.

Use of metaxylene diadipamide (produced from metaxylene diamine and adipic acid) is commercial in Japan. Evaluations by Goodyear suggest that this type of nylon is second only to polyester fibers in its potential attractiveness in tire cord construction. However, this evaluation assumed a price of MXDA which can only be achieved in very large-volume production. More recent work by CELANESE (7) indicates that MXDA-type nylon is particularly sensitive to heat and moisture, and that it is therefore barred from a large range of textile applications.

Instead, CELANESE has turned to nylon-6T, a copolymer of hexamethylene diamine and terephthalic acid. As already noted, *para*-substitution of the benzene ring results in very high melting points. In the present instance, the melting point is reported at 370 °C—too high to permit melt spinning. Accordingly, it is necessary to spin this polymer by a wet process using concentrated sulfuric acid. Polymerization, too, may be expected to call for special techniques.

Structurally, this polymer combines aspects of nylon with those of polyester fibers. This intermediate position is also reflected in the resulting polyamide's physical properties which are intermediate between those of nylon-66 and polyesters. Thus, nylon-6T reportedly exhibits the density, moisture regain, abrasion resistance and elastic behavior of nylon, while its tensile modulus more closely resembles polyesters. The fiber has outstanding ability to resist stretch and very high work recovery at high temperature. Flat-spotting behavior is about the same as that of polyesters.

Chemstrand's recently announced developmental high-temperature nylon goes a step further in using aromatic substitution both in the diamine and the dibasic acid which make up the polymer. In this instance, ordered polymers are obtained by starting with a symmetrical diamine in which built-in amide linkages predetermine the order when reacted with diacid chlorides to yield alternating arrangements. The fibers thus contain benzamide structures and they have four phenylene rings in the repeating unit. Melting points or decomposition temperatures range from 410 °C to 555 °C. These high values are attributed to the regularity of the units in the chain. By contrast, a random polymer of like components would have a softening point of 300 °C and a clear melting point of 350 °C. Chemstrand's ordered polyamides show very high resistance to atmospheric degradation, even at 300 °C.

Introduction of the cyclohexane ring into the polyamide structure has been investigated by Tennessee Eastman Co. (8). The polyamides of *trans*-1.4-cyclohexane bis (methylamine) were found to have higher melting points than the analogous polyamides of *p*-xylene-α,α'-diamine. Polyamides of the *cis*-isomer of cyclohexane bis (methylamine) melted below those of the *trans*-isomer.

Other nylons which have been explored on a developments scale as potential fiber-forming materials include the copolyamides of adipic and isocinchomeronic acids with HMDA, polyoxamides (from oxylic esters and diamines), copolymers of caprolactam and aminotriazole, and others. Actually, the list of nylons which have been produced in the laboratory, following the general polycondensation techniques outlined above, has reached book-size proportions. In it, there is a large number of polyamides which have the technical suitability for development of successful fibers. The limitation barring their actual development is economic, due principally to less favorable monomer economics when compared with the raw materials for nylon-6 and nylon-66.

Bibliography

(1) P. A. KOCH, *Fibres and Plastics* (August 1961) p. 229.
(2) E. A. TIPPETTS, *Amer. Dyestuff Rep. 1965* (March 1) 20.
(3) H. F. MARK and S. M. ATLAS, *Chem. Eng. 1961* (December 11) 143.
(4) M. GENAS, *Angew. Chem. 74* (1962) 535 ff.
(5) E. E. MAGAT, *J. Polymer Sci. 1964*, Part C, No. 4, pp. 615–29.
(6) W. K. FRANKE and K. A. MULLER, *Angew. Chem. 76* (1964) 960.
(7) *Chem. Eng. 1965* (May 24) 72.
(8) A. BELL *et al.*, *J. Polymer Sci. 1965*, Part A, Vol. 3, pp. 19–30

Chronique Chronik Cronaca

Geburtstag

Am 23. Juli 1966 feiert Prof. Dr. V. PRELOG, Ordinarius für organische Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, seinen 60. Geburtstag. Die Redaktion der *Chimia* entbietet dem hervorragenden Hochschullehrer und Forscher von internationalem Ruf zu diesem Tage die herzlichsten Glückwünsche. Auf eine Würdigung von Werk und Persönlichkeit von Professor PRELOG verzichtet sie nur auf dessen ausdrücklichen Wunsch.

Ehrungen

Paul-Karrer-Vorlesung. Die achte Paul-Karrer-Vorlesung wurde von Prof. Dr. GEROLD SCHWARZENBACH, Laboratorium für anorganische Chemie der ETH, Zürich, gehalten. Professor SCHWARZENBACH, dem bei diesem Anlaß die goldene Paul-Karrer-Medaille verliehen wurde, sprach über das Thema «Die Entwicklung der Valenzlehre und Alfred Werner».

Max-Kunz-Preis. An der Generalversammlung des Schweizerischen Vereins der Chemiker-Coloristen wurde der Max-Kunz-Preis für hervorragende Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Farbstoffe oder Textilchemie PAUL RYS, Zürich, verliehen.

Robert-Haller-Medaille. An der gleichen Tagung wurde Dr. G. SCHETTY, J. R. Geigy AG, Basel, die Robert-Haller-Medaille für hervorragende Entwicklungs- und Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der praktischen Herstellung, Verarbeitung und Veredlung von Textilien zugesprochen. Dr. SCHETTY erhielt kürzlich auch die Perkin-Medaille *(Chimia 20* [1966] 129).

Fritzsche Award. Prof. Dr. A. ESCHENMOSER, Ordinarius für allgemeine organische Chemie an der ETH in Zürich, erhielt für seine Untersuchungen zur säurekatalysierten Zyklisierung von Terpen-Verbindungen den von der Fritzsche Bros., Inc., gestifteten Fritzsche Award.

Victor-Kullberg-Medaille. Die Akademie der Ingenieur-Wissenschaften in Stockholm hat Dr. ing. h.c. REINHARD STRAUMANN, Gründer und Leiter einer mit privaten Mitteln geschaffenen und betriebenen uhrentechnischen Forschungsstätte in Waldenburg BL, die Victor-Kullberg-Medaille verliehen. Dr. STRAUMANN hat namentlich durch Herausbringen neuer, weitgehend temperaturunempfindlicher Legierungen Entscheidendes für die Verbesserung der Präzision von Uhren beigetragen.

Die Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina hat Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH, Ordinarius für anorganische Chemie an der ETH in Zürich, zum Mitglied ernannt.

Die Schweizerische Naturforschende Gesellschaft hat zwei amerikanische Wissenschafter zu Ehrenmitgliedern ernannt. Es sind dies der Physiologe DETLEY BRONK, Präsident der Rockefeller-Universität und langjähriger Präsident der amerikanischen National Academy of Sciences, sowie der Physiker FREDERICK SEITZ, amtierender Präsident der National Academy of Sciences und wissenschaftlicher Berater bei der NATO.

Rue Alfred Werner. Am 26. Mai 1966 wurde in Mülhausen (Frankreich) die Rue Alfred Werner eingeweiht. Die Straße ist nach dem im Jahre 1866 in Mülhausen geborenen Chemiker ALFRED WERNER benannt, der 1913 den Nobelpreis für Chemie erhielt. WERNER wurde später Schweizer und war Professor an der ETH in Zürich.

Filmauszeichnung für Geigy. Am diesjährigen American Film Festival für Unterrichtsfilme wurde der erste Preis der Kategorie «Medizinische Wissenschaft» an die Firma J. R. Geigy AG, Basel, verliehen. Die Auszeichnung galt dem Film *Diagnose der kongenitalen Kardiopathien*, der von der Condor Film, Zürich, im Auftrag der Geigy hergestellt worden war.

Fresenius-Preis. Die Gesellschaft Deutscher Chemiker verlieh den Fresenius-Preis an Dr. P. DICKENS, Direktor und Chefchemiker der Mannesmann AG, in Anerkennung seiner Verdienste um die Entwicklung und Automation von Verfahren zur Metallanalyse, und an Prof. Dr. E. STAHL, Direktor des Instituts für Pharmakognosie der Universität des Saarlandes, in Anerkennung seiner Verdienste um die Entwicklung, Verbesserung und Verbreitung chromatographischer Mikromethoden zur Analyse von Naturstoffgemischen.

Gmelin-Beilstein-Denkmünze. E. KREUZHAGE, Direktor des Verlags Chemie, Weinheim, erhielt von der GDCh die Gmelin-Beilstein-Denkmünze.

Thomas-Burr-Osborne-Medaille. Prof. Dr. P. PELSHENKE, Direktor der Deutschen Bundesforschungsanstalt für Getreideverarbeitung, Detmold/Berlin, erhielt für seine Verdienste um die Getreidechemie die Thomas-Burr-Osborne-Medaille.

Jahrespreis der Aronson-Stiftung. Der Jahrespreis 1965 der Aronson-Stiftung wurde Prof. Dr. H. E. SCHULTZE, Professor für physiologische Chemie und Immunochemie an der Universität Marburg, verliehen. Professor SCHULTZE ist besonders bekannt durch seine Beiträge zur Kenntnis der Plasmaproteine und zur technischen Entwicklung der Impfstoffherstellung.

Corday-Morgan-Medaille. Die Chemical Society, London, verlieh Corday-Morgan-Medaille und -Preis Dr. H. M. FREY, Professor für physikalische Chemie an der University of Reading, für seine Arbeiten zur Energieübertragung, speziell bei unimolekularen Reaktionen, und an A. I. SCOTT, Professor für Chemie an der University of Sussex, für seine Arbeiten zur Naturstoffsynthese.

Fritz-Haber-Preis 1966. Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie verlieh den Fritz-Haber-Preis 1966 Dr. D. BECK, Assistent am Physikalischen Institut der Universität Freiburg im Breisgau, für seine Leistungen auf dem Gebiet der Molekularstrahltechnik.

Universität Basel. PD Dr. ROLF WAGNER, Privatdozent für Experimentalphysik, wurde zum außerordentlichen Professor ernannt. – Prof. Dr. SILVIO FALLAB, Extraordinarius für Moderne Strukturchemie, wurde zum Ordinarius befördert, und Professor CHRISTOPH TAMM, Extraordinarius für Organische Chemie, speziell Chemie der Naturstoffe, zum Ordinarius *ad personam.*

Universität Bern. PD Dr. ROLAND RICHTERICH, Lehrbeauftragter und Leiter des Zentrallaboratoriums am Inselspital, Bern, wurde zum nebenamtlichen außerordentlichen Professor für klinische Chemie ernannt.

Universität Genf. DENIS MARTIN SHAW wird während des Universitätsjahres 1966/67 als Gastprofessor für Mineralogie tätig sein.

Universität Zürich. Auf Beginn des Wintersemesters 1966/67 haben sich an der medizinischen Fakultät habilitiert: Dr. RENÉ HUMBEL für das Gebiet der Biochemie; Dr. EDUARD JENNY für das Gebiet der Pharmakologie, speziell molekulare Pharmakologie; Dr. ROBERT KELLER für das Gebiet der Immunbiologie.

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat hat Dr. FRITZ KNEUBÜHL, Privatdozent und Assistenzkonstrukteur am Laboratorium für Festkörperphysik, zum Assistenzprofessor für Experimentalphysik, insbesondere Festkörperphysik, gewählt. Der Titel eines Professors wurde ferner verliehen an Dipl. Ing. PAUL HALLER, Lehrbeauftragter für Baumaterialienkunde und Materialprüfung, Dr. sc. math. URS HOCHSTRASSER und Dipl. Math. OTTO SCHLÄPFER.

Informations Informationen Notizie

Internationaler Ernährungskongreß 1966. Vom 3. bis 10. August 1966 findet in Hamburg der VII. Internationale Ernährungskongreß statt. Er wird von der Deutschen Gesellschaft für Ernährung vorbereitet. Präsident ist Professor KÜHNAU, Direktor des Physiologisch-Chemischen Instituts der Universität Hamburg. Die Themen der Vorträge erstrecken sich von der Biochemie, Lebensmittelchemie, Tierernährung und Pflanzenernährung und -genetik bis zur Lebensmitteltechnologie, -geschichte, -geographie und -psychologie. Auskunft erteilt die Deutsche Gesellschaft für Ernährung e.V., Feldbergstraße 28, Frankfurt am Main.

6. Internationaler Kongreß für Elektronenmikroskopie. Dieser Kongreß findet in Verbindung mit einer Ausstellung zur Illustration experimenteller Resultate, Techniken und Instrumentation in Kyoto (Japan) vom 28. August bis 4. September 1966 statt. Auskunft: The Chairman, 6th International Congress on Electron Microscopy, Institute for Virus Research, Kyoto University, Kyoto (Japan).

Internationale Konferenz über Chemie der Lösungsmittelextraktion. In Gothenburg (Schweden) findet diese Veranstaltung vom 29. bis 31. August 1966 statt. Anfragen sind zu richten an Professor J. RYDBERG, Department of Nuclear Chemistry, University of Technology, Gibraltargatan 5H, Göteborg S (Schweden).

1. Internationaler Kongreß und Technische Ausstellung der Internationalen Strahlenschutzvereinigung. Diese Veranstaltung wird vom 5. bis 10. September 1966 in Rom abgehalten. Auskunft erteilt Dr. C. POLVANI, Sekretär, 1st International Congress of the Radiation Protection Association, Casella Postale 2359, Roma (Italien).

Internationale Konferenz über die Eigenschaften flüssiger Metalle. Die US Atomic Energy Commission veranstaltet gemeinsam mit der IUPAC vom 19. bis 23. September 1966 in Upton, Long Island, New York (USA), eine Internationale Konferenz über die Eigenschaften flüssiger Metalle. Näheres ist zu erfahren bei Dr. J.R. WEEKS, Metallurgy and Materials Science Division, Brookhaven National Laboratory, Upton, L.I., N.Y. 11973 (USA).

Eurofinish/Vom-66. Vom 20. bis 24. September 1966 wird in der Königlichen Niederländischen Messe in Utrecht die internationale Fachmesse für Oberflächentechniken von Metallen, Eurofinish/Vom-66, stattfinden. Sie umfaßt eine Übersicht über Apparaturen, Materialien, Hilfsmittel und Verfahren zur Qualitätsverbesserung. Gleichzeitig wird eine internationale Tagung über Oberflächenbehandlung stattfinden. Auskunft erteilt die Koninklijke Nederlandse Jaarbeurs, Vredenburg, Utrecht (Niederlande).

Alterung und Korrosion von Kunststoffen lautet das Thema der Korrosionstagung 1966 der Arbeitsgemeinschaft Korrosion, die am 25. und 26. Oktober 1966 in Frankfurt am Main durchgeführt wird. Die Tagung wird vorbereitet von der Dechema und der Gesellschaft Deutscher Chemiker und ist zugleich 30. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion. Sie soll einen Überblick über die chemischen, mikrobiellen und physikalischen Ursachen der Alterung und Korrosion von Kunststoffen geben, und behandelt die drei Hauptthemen: Grundlagen; Erfahrungen und Probleme der Praxis; Untersuchungsmethoden. Anfragen und Anmeldungen sind zu richten an die Dechema, Postfach 7746, 6 Frankfurt am Main 7.

Fortbildungskurs über den Einsatz von Radioisotopen in Naturwissenschaft und Technik und über Strahlenschutz. Bekanntlich kann für die verantwortliche Leitung von Arbeiten mit Radioisotopen in Hochschule und Industrie gemäß Artikel 8 der Strahlenschutzverordnung ein Fähigkeitsausweis verlangt werden. Für Inhaber eines Hochschuldiploms in Physik, Chemie oder Biologie bzw. für weitere Personen mit gleichwertiger Ausbildung, welche in Isotopenlaboratorien mit offenen radioaktiven Quellen arbeiten, wird nun unter der Leitung von PD Dr. P. JORDAN (ETH, Zürich) und Prof. Dr. P. LERCH (EPUL, Lausanne) ein Fortbildungskurs durchgeführt, wobei die bestandene Abschlußprüfung zum Erwerb eines solchen Fähigkeitsausweises berechtigt. Der 1. Teil des Kurses findet vom 19. bis 30. September 1966 in Lausanne statt, der 2. Teil vom 6. bis 17. März 1967 in Zürich. Das detaillierte Programm und Anmeldeformulare können bei der Geschäftsstelle der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie, Postfach 2613, 3001 Bern, bezogen werden. Anmeldeschluß ist der 27. August 1966. Das Kursgeld beträgt für beide Teile zusammen Fr. 600.–.

XIII. Colloquium Spectroscopicum Internationale. Die Canadian Association for Applied Spectroscopy veranstaltet dieses Kolloquium vom 19. bis 23. Juni 1967 in Ottawa. Vorträge sollen bis zum 1. Oktober 1966 als Zusammenfassung von 400 bis 500 Worten an folgende Adresse eingereicht werden: The Secretary, XIII. Colloquium Spectroscopicum Internationale, National Research Council, Ottawa 7 (Kanada).

Gesellschaftliche Auswirkungen der Automatisierung. Nachdem auf dem Deutschen Ingenieurtag 1966 in Berlin die Ingenieuraufgaben der Automatisierung behandelt worden sind, werden auf dem Deutschen Ingenieurtag 1967 in Düsseldorf die Auswirkungen der Automatisierung und des technischen Fortschritts auf den Menschen im Vordergrund stehen.

International Journal for Crystal Growth lautet der Titel einer neuen vierteljährlich erscheinenden Zeitschrift der North-Holland Publishing Company. Die erste Ausgabe ist für anfangs 1967 geplant. Der Abonnementspreis beträgt $ 20.– pro Jahrgang.

Acta Chimica Sinica, die Zeitschrift der Chinesischen Chemischen Gesellschaft in Peking, wird ab 1966 vom Consultants Bureau, New York, als *cover-to-cover*-Übersetzung in Englisch herausgebracht.

Bezugsquellen-Handbuch der Atomwirtschaft Europas. Die Kommission der Europäischen Atomgemeinschaft hat ihr erstes *Bezugsquellen-Handbuch der Atomwirtschaft Europas* herausgegeben (Verlag Internationale Wirtschaftswerbung, Dr. Walter Heering, Drachenstraße 1a, D-8 München 25). Dieses Handbuch gibt eine Übersicht der innerhalb der Gemeinschaft auf dem Kernenergiegebiet tätigen Firmen und der von ihnen hergestellten Erzeugnisse. Die Kommission begrüßt es sehr, wenn ihr ergänzende Angaben, die in eine folgende verbesserte Ausgabe aufgenommen werden können, übermittelt würden.

Internationale Sprache für Wissenschafter. Zwei junge Norweger, KRISTEN NYGAARD und OLE-JOHAN DAHL, Universität Oslo, haben eine neue internationale Sprache, genannt Simula, entwickelt. Mit Hilfe von Simula können genaue Beschreibungen komplizierter Systeme fast jeder Art geliefert werden. Simula ist so einfach, daß mit Hilfe eines bestimmten Systems Computer ohne weiteres damit gespeist werden können.

Element 104. Das 1964 im sowjetischen Dubna-Forschungszentrum bei Moskau entdeckte Element 104 hat laut einer offiziellen Mitteilung den Namen Kurtschatow erhalten. IGOR KURTSCHATOW hat die Arbeiten geleitet, die zur Entdeckung des neuen Elements mit der Massenzahl 260 führten. Es wurde durch Beschuß von Plutonium 242 mit beschleunigten Ionen des Elements Neon 22 gewonnen.

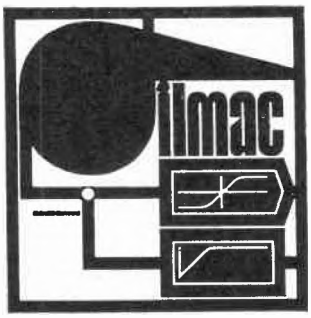
Gründung der Asahi-Ciba KK. Einer Mitteilung der Asahi-Kasei KK, der Asahi-Dow KK und der Ciba Basel zufolge haben diese drei Unternehmen ein Abkommen über die Herstellung von Epoxydharzen in Japan abgeschlossen. Für die

Anlage, die 1967 in Betrieb genommen werden soll, ist eine Anfangskapazität von jährlich 4000 t mit der Möglichkeit einer Erhöhung auf 8000 t vorgesehen.

Neuer französischer Chemie-Konzern. Zwei Großunternehmen der französischen chemischen Industrie, die Ugine und die Kuhlmann-Gesellschaft, werden sich zusammenschließen. An der Fusion wird außerdem auch die Société des Produits Azotés teilnehmen. Die Gesellschaft, die aus dem Zusammenschluß entstehen wird, soll den Firmennamen Ugine-Kuhlmann erhalten.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

1. Schweizerisches Treffen für Chemie



Anläßlich der ILMAC 66, 3. Internationale Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie, vom 17. bis 22. Oktober 1966 in Basel, führt der Schweizerische Chemiker-Verband das 1. Schweizerische Treffen für Chemie durch.

Dem Patronatskomitee gehören an:

Schweizerische Chemische Gesellschaft
Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie
Schweizerische Gesellschaft für Automatik
Schweizerische Vereinigung für Atomenergie
Schweizerische Vereinigung für Klinische Chemie
Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie
Schweizerischer Verband für die Materialprüfung in der Technik
Gesellschaft schweizerischer Mikroanalytiker
Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker

Das Treffen ist zugleich die *70. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen.*

Programm

17. Oktober 1966, Montag, 10.30 Uhr

Begrüßung und Eröffnung

der 3. Internationalen Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie und des 1. Schweizerischen Treffens für Chemie

Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie

Einige wirtschaftliche Aspekte der schweizerischen chemischen Industrie
Dr. EDUARD GANZONI, Direktor der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Schweizerische Vereinigung für Atomenergie

Radiochemische Methoden in der analytischen Chemie

17. Oktober 1966, Montag, nachmittags

Allocution de bienvenue
M. E. CHOISY, président de l'Association suisse pour l'énergie atomique, Genève

Avantages et limites de la méthode des indicateurs radioactifs
P. LERCH, dr ès sc., professeur à l'Université de Lausanne

Die Isotopen-Verdünnungsmethoden
Prof. Dr. E. BRODA, Universität Wien

Die Titrationen mit radioaktiven Reagenzien und die radiometrischen Analysen
Prof. Dr. T. BRAUN, Eötvös-Loránd-Universität, Budapest

18. Oktober 1966, Dienstag, ganzer Tag

Neutron Activation Analysis
Dr. H. J. M. BOWEN, Atomic Energy Research Establishment, Wantage/University of Reading (Great Britain)

Analyse par activation aux photons et particules chargées
PH. ALBERT, dr ès sc., professeur au Centre d'études de chimie métallurgique CNRS, Vitry (France)

Die Verwendung von Elektronenrechnern für radiochemische Analysen
Dr. H. MÜNZEL, Kernforschungszentrum Karlsruhe (Deutschland)

Radiochemische Anwendungen des Mößbauer-Effektes
Frau Dr. U. ZAHN, Technische Hochschule München

Réactions d'échange et analyses radiochimiques
P. JORDAN, dr ès sc., privat-docent à l'Ecole Polytechnique Fédérale, Zurich

Méthodes d'analyse par fluorescence X au moyen des radioisotopes
P. MARTINELLI, dr ès sc., Centre d'études nucléaires, Saclay (France)

Schweizerische Gesellschaft für Automatik

Die Automatisierung diskontinuierlicher Phasen bei chemischen Prozessen

18. Oktober 1966, Dienstag, ganzer Tag

Die Automatisierung im Zusammenhang mit der Entwicklung chemischer Prozesse
Dr. R. HINDERLING, Hoffmann-La Roche & Cie. AG, Basel

Aufgabenstellung der Automatisierung und ihre Darstellungsformen
Dipl. Ing. B. KNECHTLE, Hoffmann-La Roche & Cie. AG, Basel

Einführung in die Grundlagen von Logikschaltungen und deren Funktionselemente
Prof. Dr. P. PROFOS, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

Übersicht über die gerätetechnischen Mittel
Dr. Ing. A. FRANK, Hoffmann-La Roche & Cie. AG, Basel

19. Oktober 1966, Mittwoch, ganzer Tag

Die pneumatisch automatisierte Anlage mit Reaktionskessel
Dipl. Ing. W. KEWITZ, Schering AG, Berlin

Programmierbares elektronisches Taktsteuergerät; sein Einsatz in einem Chargenprozeß
Dr. V. WOHLER, Sandoz AG, Basel

Erfahrungen mit einem frei programmierbaren Steuergerät
Dipl. Ing. B. WAGNER, Hoffmann-La Roche & Cie. AG, Basel

Anfahrdynamik eines Zerstäubungstrockners
Dipl. Ing. E. SCHÄR, Ciba AG, Basel

Schweizerische Vereinigung für Klinische Chemie

Bedeutung und Aufgabenkreis der klinischen Chemie

20. Oktober 1966, Donnerstag, ganzer Tag

Bedeutung und Aufgabenkreis der klinischen Chemie
Dr. M.C. SANZ, Centre de chimie clinique, Genève

Bestimmung von metallischen Spurenelementen in klinischen Proben mit automatischer Absorptions-Spektrophotometrie
C.S.M. SCOTT. Unicam Instrument Ltd., Basel

Messung von kinetischen Enzymen mit automatischer Spektrophotometrie
W.J. PRICE, Unicam Instrument Ltd., Cambridge (England)

Mesure d'enzymes par fluorimétrie
Dr. M. ROTH, Laboratoire central, Hôpital Cantonal, Genève

Gaschromatograph-Massenspektrometer. Eine neuartige Analysentechnik in der klinisch-biologischen Forschung
Dipl. Ing. GÖRAN NORDLUND, LKB-Instrument AB, Karolinska Institutet der Universität Stockholm (Schweden)

Atomabsorptionsanalysen in der klinischen Chemie
Dr. I. RINGHARDTZ, Perkin-Elmer & Co. GmbH, Überlingen (Deutschland)

Atomabsorption. Anwendungen in der klinischen Chemie
W. SCHMIDT, Beckman GmbH, München (Deutschland)

New Developments in Fluorimetric Procedures and Instruments
HUGH K. HOWERTON, American Instruments, Silverspring (USA)

Schweizerischer Chemiker-Verband

Apparative Probleme
Fragen der Instrumentierung und physikalisch-chemische Methoden der chemischen Forschung und Praxis

20. Oktober 1966, Donnerstag, nachmittags

Neuere analytische Methoden

The Properties and Application of Cation-Responsive Glass Electrodes
Dr. G. MATTOCK, Effluent Control Ltd., London

Heutiger Stand der Atomabsorptionsspektrometrie
Dr. H. MASSMANN, Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund

21. Oktober 1966, Freitag, ganzer Tag

Kombination von Methoden zur organischen Strukturaufklärung

Problems and Progress in High Resolution Mass Spectrometry
Prof. Dr. K. BIEMANN, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (Mass. USA)

Röntgenographische und neutronographische Konstitutionsermittlung anorganischer und organischer Verbindungen
Prof. Dr. W. NOWACKI, Universität Bern

Direkte Koppelung von Gaschromatographie mit Dünnschichtchromatographie, Infrarotspektroskopie und Radioaktivitätsmessung
Dr. R. KAISER, Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen

Kombinierter Einsatz spektroskopischer Methoden in der Strukturaufklärung organischer Verbindungen
Prof. Dr. W. SIMON, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, zusammen mit Dr. TH. CLERC, Dr. C. PASCUAL und Dr. I. SEIBL

Kosten

a) Für die Mitglieder des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, die Mitglieder der Patronatsgesellschaften sowie Angehörige der Mitgliedvereine der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen: Fr. 25.– für einen Tag, einschließlich Tagungsheft, Katalog der Fachmesse und Versandspesen.
b) Für Nichtmitglieder: Fr. 50.– für einen Tag, einschließlich Tagungsheft, Katalog für die Fachmesse und Versandspesen.

Die Tagungskarte berechtigt zum Eintritt in die Fachmesse.
Die Karte für das ganze Treffen kostet für Mitglieder Fr. 75.–, für Nichtmitglieder Fr. 150.–.

Tagungsbankett

Mittwoch, den 19. Oktober 1966, abends, findet im Festsaal der Schweizer Mustermesse ein festliches Bankett der 3. ILMAC mit Damen statt. Einzelheiten siehe Tagungsheft. Der Preis der Bankettkarte (mit Getränken) beträgt Fr. 40.–.

Fachmesse

Die ILMAC 66, 3. Internationale Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie, die gleichzeitig mit dem 1. Schweizerischen Treffen für Chemie in den Hallen der Schweizer Mustermesse zur Durchführung gelangt, vermittelt ein internationales Angebot der Fachgruppen Laboratoriumstechnik allgemein, Laboratoriumstechnik und Meßtechnik, Laboratoriumstechnik-Isotopen und Radiochemie und der Meß-, Regel- und Automationstechnik.

Anmeldung und Auskunft

Anmeldungen sind bis zum 1. August 1966 einzusenden. Interessenten, die keine persönliche Einladung mit Anmeldekarte erhalten haben, wenden sich an das Sekretariat der ILMAC, CH - 4000 Basel 21, Telephon (061) 32 38 50, Telex 62 685 fairs basel. Der Quartierdienst Schweizer Mustermesse besorgt die Unterkunft.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Société Chimique de Genève

Sitzung vom 13. Mai 1966

W. SIMON (Laboratorium für organische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich), *Neuere instrumentelle Methoden der organischen Analytik*

In der Analytik organischer Verbindungen hat sich die Tendenz abgezeichnet, rein chemische durch eher physikalisch-chemische Methoden zu ersetzen. Die dabei verwendeten Instrumente zeigen nunmehr einen wesentlich spitzfindigeren Zusammenhang zwischen der zu messenden Eigenschaft eines Systems (Eingangssignal) und der Anzeige, als dies vor etwa zwei Jahrzehnten der Fall war. Als Folge davon ist der organische Chemiker nicht mehr in der Lage, die apparativen Einzelheiten sowie die Idiosynkrasien eines analytischen Instrumentes zu überblicken. Seine Arbeitsmethodik besteht zunehmend darin, das analytische Instrument nach der Philosophie der «Black Box» einzusetzen und sich auf die Interpretation der Anzeige zu konzentrieren. Da sich die Infrarot-, Kernresonanz-, Massen- und Elektronenspektroskopie in ihrem Einsatzbereich einerseits überschneiden und andererseits ergänzen, bilden diese Methoden beim kombinierten Einsatz auch bei Abwesenheit eines Expertenwissens ein besonders schlagkräftiges Hilfsmittel der Strukturaufklärung. Durch die direkte instrumentelle Kopplung der Gaschromatographie als Trennmethode mit der Massenspektrometrie als Identifizierungsmethode sind Strukturbestimmungen an Probemengen von nur 0,01 μg bei gleichzeitiger Verringerung des Arbeitsaufwandes um eine Größenordnung im Routinebetrieb möglich geworden.

Schwerflüchtige Verbindungen bzw. Verbindungen hohen Molekulargewichts sind massenspektrometrisch nicht leicht zugänglich. Die thermoelektrische Molekulargewichtsbestimmung (vapor pressure osmometry) kann in solchen Fällen herangezogen werden. Auf Grund einer mathematischen Behandlung der entsprechenden Meßapparatur ließen sich die kritischen instrumentellen Parameter erfassen. Signale an 0,001-M Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind nunmehr mit einer Standardabweichung von 1,0% erfaßbar. Ein Anhaltspunkt über die Struktur der erwähnten schwerflüchtigen Proben kann

die gezielte thermische Fragmentierung liefern. Die Oberflächen von ferromagnetischen Leitern, auf welche die organischen Verbindungen als dünne Filme in Mikrogrammengen (10- bis 100-molekulare Schichten) aufgezogen sind, lassen sich durch Hochfrequenzinduktionsheizung in etwa $20 \cdot 10^{-3}$ sec auf Curie-Temperatur aufwärmen. Unter diesen Bedingungen entstehen thermische Fragmente, die in engem Zusammenhang mit der Struktur der Ausgangsverbindungen stehen. *Autoreferat*

Séance de communication du 3 juin 1966

D. Tzanos, P. Tissot et R. Monnier (Laboratoire de chimie et électrochimie techniques, Université de Genève), *Une méthode d'obtention électrolytique du phosphore*

Par électrolyse de solutions cryolithiques de pentoxyde de phosphore dans des conditions convenables, on obtient à la cathode, selon la nature de celle-ci, soit du phosphore élémentaire soit un alliage de phosphore avec le constituant de cette électrode.

On opère généralement avec une cellule comprenant une cloche de nitrure de bore qui entoure la cathode et empêche le mélange des gaz anodiques et cathodiques.

Avec une cathode de graphite, on obtient du phosphore pur qui se dégage à l'état gazeux et que l'on recueille liquide dans de l'eau chaude en dehors de la cellule. Il ne se forme, dans ces conditions, aucun dépot sur la cathode.

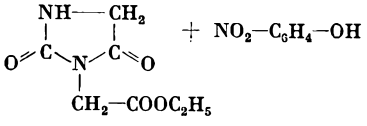
Lorsqu'on utilise des cathodes en fer ou en nickel, on obtient des alliages de ces métaux avec le phosphore, alliages ne contenant ni sodium ni aluminium.

Le mécanisme électrochimique qui joue le mieux avec les résultats expérimentaux actuels comprend finalement la dissociation ultime de P_2O_5 en P^{5+} et O^{2-} et la décharge directe de ces ions aux électrodes correspondantes. *Autoréféré*

P. Baudet et M. Calin (Laboratoire de chimie organique et pharmaceutique, Université de Genève), *Réactivité de la fonction p-nitro-phénoxy-carbonyle dans la pyridine et la 2,4,6-triméthyl-pyridine; formation probable de l'ion carbamylium*

La fonction *p*-nitro-phénoxy-carbonyle liée à un azote primaire, participe à des réactions intra-moléculaires (cyclisation) ou inter-moléculaire avec une fonction nucléophile, en présence de pyridine, avec élimination de *p*-nitrophénol. Les cycles obtenus sont des uréides, tels que par exemple des hydantoïnes ou des triazines. Les centres nucléophiles peuvent être une fonction amide ou une fonction $-NH-C_6H_5$ de l'hydrazobenzène ou d'un hydrazide N—N′ disubstitué.

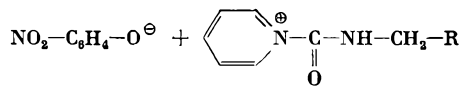
(1) $NO_2-C_6H_4-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}NH-CH_2-COOC_2H_5 \rightarrow$



$+ NO_2-C_6H_4-OH$

La pyridine et certains de ses homologues catalysent ces transformations alors que l'effet de la triméthyl-2,4,6-pyridine (collidine) est environ 100 fois plus faible: par exemple pour la réaction (1), le temps de demi-réaction dans la pyridine est de 31 min alors que dans la collidine il est de 36 h. Ces faits joints aux observations suivantes, rendent très probable la formation du cation carbamylium après l'attaque du carbonyle (S_N2) par une molécule de pyridine (2)

(2) $NO_2-C_6H_4-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-CH_2-R \xrightleftharpoons{\text{pyr.}}$



Les arguments qui militent en faveur de l'ion carbamylium, en dehors du fait que les pyridines présentant un encombrement stérique inhibent ou ralentissent considérablement les vitesses de transformation, sont les suivants:

a) L'anhydride mixte, N (*p*-nitro-phénoxy-carbonyl)-glycyl-acétique, fournit dans la pyridine à raison de 30% le N (*p*-nitro-phénoxy-carbonyl)-glycinate de *p*-nitro-phénol, à la suite d'une transestérification intermoléculaire. Cette transformation peut s'expliquer par la réaction du cation N (*p*-nitro-phénoxy-carbonyl)-glycinium et de l'anion *p*-nitro-phénoxy libéré dans la réaction (2).

b) Le N (*p*-nitro-phénoxy-carbonyl)-glycine réagit dans la pyridine avec le thiophénate de sodium pour donner quantitativement le N (phényl-thio-carbonyl)-glycinate de sodium et le *p*-nitrophénol dans une réaction de transalcoylation intermoléculaire. Il en va de même de la réaction du N (*p*-nitro-phénoxy-carbonyl)-glycinate d'éthyle et du thio-phénol fournissant le N (phényl-thio-carbonyl)-glycinate d'éthyle. Cette réaction est achevée en quelques minutes. Elle s'explique par l'interaction de l'anion pyridyl-carbamylium avec l'ion thio-phénoxyde.

c) Le N (*p*-nitro-phénoxy-carbonyl)-glycine se transforme lentement dans la pyridine en N-carboxy-anhydride de la glycine. Mais le N (*p*-nitro-phénoxy-carbonyl)-glycinate de triéthylammonium, présentant dans la fonction carboxylate un puissant centre nucléophile, réagit extrêmement rapidement dans la pyridine pour donner le N-carboxy-anhydride qui se polymérise en polyglycine avec dégagement de CO_2. La collidine ralentit considérablement cette réaction intra-moléculaire. Cet homologue de la pyridine inhibe la polymérisation de l'anhydride de Leuchs, ce qui semble indiquer, à l'appui de la théorie de Th. Wieland[1], que la polymérisation des N-carboxy-anhydrides en présence d'une base tertiaire procède par l'intermédiaire d'un cation acylium.

Ces réactions semblent confirmer l'existence du cation carbamylium, stabilisé par une liaison dative avec l'azote tertiaire de la pyridine.

[1] T. Wieland, *Angew. Chem. 63* (1951) 7, *ibidem 66* (1954) 507.

Autoréféré

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich

14. Juli 1966

R. Matejec (Wissenschaftliches Laboratorium, Agfa-Gevaert AG, Leverkusen), *Oberflächenrandschichten an Silberhalogeniden*

Viele photographisch wichtige Einzelprozesse (z. B. chemische und spektrale Sensibilisierung; Stabilisierung; Schutzkolloideffekte; chemische Kornaußenentwicklung; Fixage) laufen an der Oberfläche der Halogensilberkörner ab. Den Oberflächeneigenschaften der Halogensilberkristalle kommt daher eine sehr große Bedeutung zu.

Die Abhängigkeit einzelner Oberflächeneigenschaften der Halogensilberkristalle von der stofflichen Natur und von den Zustandsbedingungen der angrenzenden Phase (Vakuum; Lösung; Metall) wird diskutiert. Insbesondere werden die Randschichtgleichgewichte der arteigenen Gitterionen (Ag^+ und Br^-) zwischen AgBr-Kristall und Lösungsphase beschrieben, Energiewerte für diese Ionen in verschiedenen Zustandsbedingungen (Lösungsphase; Adsorptionszustand; Wachstums-Halbkristall-Lage [kink-site]; Gitter- und Zwischengitterplatz) werden her-

geleitet. Mit Hilfe dieser energetischen Daten sowie unter Berücksichtigung der Konzentrations- und der elektrostatischen Potentialverhältnisse lassen sich die Zustandsbedingungen der Oberflächenrandschichten (Helmholtz-Doppelschicht und diffuse Doppelschicht auf der Lösungsseite; Verarmungs- oder Anreicherungsrandschicht für Frenkel-Fehlstellen $Ag^{+}_{\bigcirc}$ und $Ag^{-}_{\square}$ an der Kristallseite) an die Zustandsbedingungen der homogenen Lösungsphase und des homogenen Kristallvolumens ankoppeln.

Für einzelne spezielle Beispiele (verschiedene p_{Ag}-Werte als Parameter) werden quantitative Angaben über den Konzentrationsverlauf der Frenkel-Fehlstellen in den Verarmungs- oder Anreicherungsrandschichten sowie über die Konzentrationen der adsorbierten Ag^{+}-Ionen gemacht. Es wird gezeigt, daß bei Ag^{+}-Überschuß in der Lösungsphase die Oberflächenrandschicht an $Ag^{+}_{\bigcirc}$ angereichert wird und an $Ag^{-}_{\square}$ verarmt; bei Br^{-}-Überschuß ist das Gegenteil der Fall. Im gesamten p_{Ag}-Bereich (von 0 bis 12) überwiegt jedoch die Konzentration der adsorbierten arteigenen Ionen (Ag^{+} und Br^{-}) sehr stark über die Konzentration der Frenkel-Fehlstellen ($Ag^{+}_{\bigcirc}$ und $Ag^{-}_{\square}$) in den Randschichten; es ist daher zu vermuten, daß für die photochemische Bildung der latenten Kornaußen-Bildkeime in erster Linie die (beweglichen) adsorbierten Silberionen und nur in untergeordnetem Maße die Zwischengittersilberionen ($Ag^{+}_{\bigcirc}$) herangezogen werden.

Zusammenfassung aus: 1. G. KAUFHOLD, R. MATEJEC und R. MEYER, *Congrès international de science photographique*, 27. September 1965 in Paris. 2. R. MATEJEC und R. MEYER, *Z. physik. Chem. 49* (1966) 240. *Autoreferat*

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat April 1966, verglichen mit April des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	April 1966	Total Jan.-April 1966	April 1965	Total Jan.-April 1965	April 1966	Total Jan.-April 1966	April 1965	Total Jan.-April 1965
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	3462	13996	3296	12352	12355	54924	14593	58418
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	82420	295323	68447	256333	44659	177162	43079	181404
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	54056	205461	45344	171818	9247	36922	7839	30293
Düngemittel	*31a*	184	1352	547	849	2818	12082	2362	11579
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	56247	216952	55112	211401	10448	37938	10309	45656
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	10683	38071	10506	37961	5612	24917	5025	20222
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	5001	21243	4485	18623	3530	14444	4265	13990
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	533	2378	556	2092	1712	6348	1484	5623
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	244	941	360	1012	329	1300	327	1356
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	*37c*	32	108	25	79	700	2143	417	1611
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	17978	72460	17184	55203	8765	41220	7832	30814
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	12650	50836	10745	44316	25028	99360	23590	92150
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div.*e*	3645	13504	3400	13646	15277	57235	16481	59175
Total		247135	932625	220007	825685	140480	565995	137603	552291
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:		+ 12,3 %	+ 12,9 %			+ 2,1 %	+ 2,5 %		

Zur Beachtung. Die Ergebnisse der Monatsstatistik, die noch Abänderungen erfahren können, sind als provisorisch zu betrachten. Die endgültigen Resultate erfolgen in der Jahresstatistik.

a Ohne Position 3101. – *b* Ohne Position 3607.10 – *c* Nur Position 3708.01. – *d* Ohne Position 3907. – *e* 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* 2705.01, 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – *40* 4006.10/20/30. – *48* 4812.01. – *59* 5910.01.

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im April 1966, kumulativ für Januar – April 1966, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	April 1966	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-April 1966	April 1965	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-April 1965
Maschinen und Apparate	239 803	21,5	976 978	222 131	21,9	863 360
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	62 320	5,6	252 982	58 322	5,8	227 077
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	45 001	4,0	182 174	40 522	4,0	167 403
Diverse Fahrzeuge	7 038	0,6	31 878	6 158	0,6	20 671
Diverse Metalle	73 831	6,6	290 360	63 187	6,2	240 931
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	37 463	3,4	164 332	40 128	4,0	150 957
Uhren	164 020	14,7	588 888	139 303	13,7	504 752
Chemische Erzeugnisse	247 135	22,2	932 625	220 007	21,7	825 685
Textilien*	104 032	9,3	463 734	98 561	9,7	434 941
Erzeugnisse übriger Industrien	134 463	12,1	539 484	126 061	12,4	489 088
Total	1 115 106	100,0	4 423 435	1 014 380	100,0	3 924 865
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 9,9 %		+ 12,7 %			

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	April 1966	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-April 1966	April 1965	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-April 1965
Maschinen und Apparate	158 764	11,9	592 767	154 703	11,8	541 097
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	66 107	5,0	248 626	57 589	4,4	228 481
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	30 760	2,3	114 030	33 163	2,5	101 413
Diverse Fahrzeuge	129 719	9,7	541 012	130 692	9,9	505 329
Diverse Metalle	160 740	12,1	637 066	167 323	12,7	674 930
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	39 969	3,0	176 459	41 520	3,2	165 455
Uhren	7 522	0,6	26 914	6 468	0,5	22 691
Chemische Erzeugnisse	140 480	10,5	565 995	137 603	10,5	552 291
Textilien*	117 160	8,8	525 848	121 489	9,2	520 513
Erzeugnisse übriger Industrien	480 782	36,1	1 986 802	463 514	35,3	1 843 734
Total	1 332 003	100,0	5 415 519	1 314 064	100,0	5 155 934
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 1,4 %		+ 5,0 %			

* Ohne Position 5910.01

Argentinien

Im Zusammenhang mit der am 30. Mai 1966 erfolgten neuen Abwertung des argentinischen Peso wurde das Importvorausdepot von 50% auf 40% des *cif*-Wertes ermäßigt, das für 180 Tage zu stellen ist.

Saudi-Arabien

Das Handels- und Industrieministerium beschloß die Schaffung von drei Industriezonen in Djidda, Riyad und Dammam. Die Baukosten für das Gesamtprojekt allein für Riyad und Djidda betragen 13 Millionen saudische Rial. Demnächst sollen u.a. eine Schwefelfabrik (300 jato), eine Plastikfabrik sowie 30 Betriebe für Chemikalien errichtet werden.

Senegal

Senegal hat verschiedene Globalkontingente für die Einfuhr aus allen Ländern bis zum 31. Dezember 1966 eröffnet, so u.a. für pharmazeutische Produkte, Färbemittel, Insektizide, verschiedene andere Produkte der organischen Chemie und Plastikartikel.

Uganda

In der Nationalversammlung wurde am 16. Mai 1966 ein Gesetzesentwurf zur Gründung der Bank of Uganda verabschiedet. Die Bank wird in nächster Zeit eine eigene Landeswährung, den Uganda Shilling, in Umlauf setzen, der den bisherigen East African Shilling ersetzen wird. Die Parität zum Pfund Sterling bleibt unverändert.

Uruguay

Der Banco de la Republica hat den Peso am «freien fluktuierenden Markt» zur Erleichterung der Ausfuhr von zuletzt 58,90 auf 64,0 Peso pro Dollar festgesetzt. Im Zusammenhang mit dieser Abwertung wurde die ursprünglich bis Ende August 1966 verfügte Einfuhrsperre mit sofortiger Wirkung aufgehoben.

Afrika

Die zuständigen Minister der Westafrikanischen Zollunion (Senegal, Mali, Mauretanien, Obervolta, Niger, Elfenbeinküste, Dahomey) haben eine neue Zollkonvention unterzeichnet, die jene vom Juni 1959 ersetzen soll.

Chile

Gemäß Artikel 61 des Steuergesetzes Nr. 15564 werden die an ausländische Firmen zu zahlenden Lizenzgebühren ausschließlich mit der Zusatzsteuer *(impuesto adicional)* besteuert. Ausländischen Firmen, die eigene Vertretungen in Chile unterhalten, wird diese Steuer als Anzahlung auf die Gesamtsteuer über das Einkommen aus chilenischer Quelle angerechnet.

Laut dem kürzlich vom chilenischen Kongreß verabschiedeten Gesetz Nr. 16464 soll mit Wirkung vom 22. September 1966 in Chile die Brüsseler Zollnomenklatur in Kraft treten.

Südafrika

Mit seiner Veröffentlichung in der Government Gazette vom 1. April 1966 ist der «Drugs Control Act» in Kraft getreten. Er bezweckt die «Kontrollausübung über Sicherheit und Wirksamkeit aller in Südafrika für den menschlichen Gebrauch verwendeten Pharmazeutika». Über die Zulassung zum Verkauf von Medikamenten entscheidet inskünftig der Council of Control.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Handbuch der experimentellen Pharmakologie. Begründet von A. HEFFTER. Fortgeführt von W. HEUBNER. Ergänzungswerk. Herausgegeben von O. EICHLER und A. FARAH. Band 17: *Ions Alcalino-Terreux.* Teil 1: *Systèmes isolés.* Von Z. M. BACQ. XX + 574 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963. Gebunden DM 148,–. – Die rasch wachsende Zahl der Befunde über die Wichtigkeit des Magnesiums und des Calciums für eine große Zahl grundlegender physiologischer Mechanismen macht die vorliegende Übersicht über die Wirkung von Erdalkalimetallen in der Biologie sehr willkommen. Die Beiträge sind alle in französischer Sprache verfaßt. Ein einleitendes Kapitel von FREDERICQ befaßt sich mit der Chemie und physikalischen Chemie, ein zweites von MASSART und VERCAUTEREN mit der enzymaktivierenden Wirkung der Erdalkalien. Es folgen einzelne Kapitel über die Bedeutung der Erdalkalien für die Blutgerinnung und die Beeinflussung der oxydativen Vorgänge an den Mitochondrienenzymen durch Erdalkalien. Breiten Raum nehmen die Kapitel über Erdalkalienwirkung an komplexen Systemen wie Nerv, glattem und quergestreiftem Muskel, Zentralnervensystem, Herz, neuromuskulären und andern Synapsen ein. Es fehlen auch nicht Kapitel über die Rolle der Erdalkalien im Leben der Mikroorganismen und Avertebraten sowie ihre Bedeutung für die Lebensfähigkeit von Spermien von homöothermen Tieren und für die Eientwicklung von Wassertieren. Die Verteilung von Ca und Mg zwischen Zellinnerem und Extrazellulärwasser und die Wirkung von Erdalkalionen auf die Verteilung anderer Ionen auf beiden Seiten der Zellmembran werden von SCHOFFENIELS und BACQ in allgemeiner Form in zwei Kapiteln abgehandelt. Die Rolle des Ca in der Stützsubstanz der Organismen wird in dem Band nicht besprochen, wohl in der Erkenntnis, daß die Knochenphysiologie einen ganzen Band zu füllen imstande wäre. Die Vielfältigkeit der Befunde, welche berücksichtigt werden mußten, spiegelt sich in der Liste der Namen zitierter Autoren, welche 35 dreispaltige Seiten umfaßt. Wer weiß, wie schwieirg es ist, an biologischen Systemen die Verteilung, die Bewegung und die Wirkungen von Calcium messend zu erfassen, wird sich nicht wundern, daß in dieser Übersicht kontroverse Dinge besprochen und an einzelnen Stellen sich widersprechende Befunde aneinandergereiht werden mußten, ohne daß entschieden werden konnte, welche falsch und welche richtig sind.

H. J. Schatzmann

An Approach to Chemical Analysis. Its development and practice. Par H. N. WILSON. Pergamon Press, London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1966. Cartonné 30 s. – C'est un livre fort plaisant que celui-ci, écrit par un chimiste poète. Il donne en quelques 373 pages un aperçu clair et très moderne de la chimie analytique. Il n'est pas destiné aux spécialistes mais il permettra à tous ceux que le sujet intéresse de se rendre compte de l'extraordinaire développement de cette disipline et de son importance, du rôle joué par la chimie physique et par la chimie organique dans son évolution. En tête de chaque chapitre l'auteur cite une phrase d'une personnalité qui est caractéristique de l'esprit dans laquelle ce livre a été écrit, telle par exemple celle de Mrg A. D. notre but «ne doit pas être de compliquer les choses simples, mais celui de simplifier les choses difficiles» et celle de F. Q. BASTIARD à propos de colorimétrie: il y a ce qu'on voit et ce qu'on ne voit pas et ce qu'on ne voit pas est plus important. S'inspirant de la fameuse phrase adressée à TALLEYRAND, la guerre est une chose trop grave pour être laissée aux militaires, il écrit au début du chapitre de radiochimie: la chimie analytique est beaucoup trop importante pour être laissée aux physiciens. Si nous avons donné ces quelques citations c'est qu'elles montrent mieux que toute explication l'esprit dans lequel ce livre a été écrit. Cet ouvrage comprend deux parties. Les principaux chapitres de la première sont: l'histoire de la chimie analytique, l'analyse classique et ses contacts avec la chimie physique, les premiers réactifs organiques, l'analyse organique, l'analyse volumétrique, l'aspect moderne de la chimie analytique, la micro-analyse organique, l'emploi des solvants non aqueux, la polarographie et autres méthodes d'électroanalyses. La deuxième partie comprend la distillation fractionnée, la chromatographie, l'analyse spectrale, la spectrographie, la spectrométrie d'absorption atomique, les rayons X, l'analyse radiochimique, la spectrométrie de masse et en conclusion l'analyse chimique, art, artifice ou science ? – La lecture de cet ouvrage est facile car le texte est aéré, la présentation claire et bien ordonnée. *D. Monnier*

Encyclopedia of Chemical Technology (KIRK-OTHMER). 2nd Edition. Vol. 8. XIV + 901 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 338 s (Subskriptionspreis 260 s). – Schon wenige Wochen nach Erscheinen des 7. Bandes liegt bereits der 8. Band der *Encyclopedia of Chemical Technology* vor, der die Titel «Electron Tube Materials» bis «Ferrites» umfaßt und von 38 Autoren aus Industrie und Hochschulen bearbeitet wurde. Die Namen der Verfasser bürgen für eine einwandfreie Behandlung der betreffenden Gebiete. Einen besonders großen Raum nehmen die Kapitel über Emulsionen, Enzyme, Epoxyde, Ester, Äther und vor allem Explosivstoffe ein. Bei den Emulgatoren sind fast ausschließlich nichtionische Verbindungen erwähnt; von den kationischen Emulgatoren sind nur sechs und von den anionischen sieben Vertreter behandelt. Besonders lesenswert und gründlich sind die Kapitel über die Epoxydation und die Epoxydharze (von JOSEPH R. WESCHLER), die den neuesten Stand des Gebietes wiedergeben. Bei den Reaktionen des Äthylenoxyds (S. 528) fehlt ein Hinweis auf die technische Synthese des Phenyläthylalkohols aus Benzol und Äthylenoxyd mit wasserfreiem $AlCl_3$ unter Durchleiten von Stickstoff. Das Kapitel über die Explosivstoffe, das allein 140 Seiten umfaßt, zeichnet sich durch klare Darstellung und Vollständigkeit aus. – Auch der neue Band des «Kirk-Othmer» wird allen Fachgenossen sehr willkommen sein und dürfte in keiner größeren Bibliothek fehlen. *H. Hopff*

Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes. Von J. J. KIPLING. XII + 328 Seiten. Academic Press, London/New York 1965. Gebunden 73 s. – In der einschlägigen Fachliteratur wurde der Adsorption aus Lösungen bisher nur wenig Platz eingeräumt, das Hauptinteresse konzentrierte sich meist auf die Adsorption von Gasen. Diese bestehende Lücke versucht der Autor mit dem vorliegenden Buch zu schließen, was um so mehr zu begrüßen ist, als Adsorptionsvorgängen in der flüssigen Phase auch technologisch eine große Bedeutung zukommt, sei es bei der adsorptiven Reinigung und Trennung von Lösungen oder bei der Herstellung und Applikation von Dispersionen. – In mehreren Kapiteln vermittelt das Buch einen Überblick über die Grundlagen und wichtigsten Erkenntnisse der Adsorption aus Lösungen. Es wird dabei sowohl theoretischen wie auch praktischen Gesichtspunkten gebührend Rechnung getragen. In einer klaren Aufgliederung werden die Adsorptionsvorgänge getrennt nach Grenzflächentypen (flüssig-fest; flüssig-flüssig; flüssig-gas) behandelt. Entsprechend ihrer Bedeutung steht dabei die Adsorption an Feststoffen im Vordergrund. – Das umfangreiche, größtenteils aus Fachaufsätzen übernommene experimentelle Tatsachenmaterial gestattet es dem Autor, die Adsorption an Feststoffen nach Gesichtspunkten des chemischen und strukturellen Aufbaus des Adsorbens, der Natur der Lösung (flüssig-fest; flüssig-flüssig; flüssig-gas; vollständig und

nur teilweise mischbare Flüssigkeiten, Lösungen von Polymeren) sowie der Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Lösung zu diskutieren. Der Gültigkeitsbereich der bestehenden theoretischen Ansätze wird für alle in Betracht gezogenen Systeme abgegrenzt. Ein umfangreicher Literaturnachweis sowie ein mehrseitiger Index mit annähernd 600 untersuchten Adsorptionssystemen erleichtern es dem Leser, sich aufgrund von Originalaufsätzen in das Gebiet der Adsorption aus Lösungen einzuarbeiten. *B. Böhlen*

Beiträge zur Biochemie und Physiologie von Naturstoffen. Festschrift KURT MOTHES zum 65. Geburtstag. 581 Seiten. Verlag Gustav Fischer, Jena 1965. Gebunden MDN 105,–. – Der gut präsentierende Band enthält 50 Originalarbeiten und zusammenfassende Darstellungen nahmhafter Chemiker, Biochemiker, Biologen und Pharmazeuten aus der ganzen Welt. Das Geleitwort stammt aus der Feder von Professor A. BUTENANDT (München). Behandelt werden Themen zur Physiologie und Biogenese von Alkaloiden, Antibiotika und anderen sekundären Pflanzenstoffen; Beiträge zur Chemotaxonomie der Pflanzen; ferner Probleme der Photosynthese, der Enzymologie und des Energiestoffwechsels.

Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 3: *Casting to Cohesive Energy*. Herausgegeben von H. F. MARK, N. G. GAYLORD und N. M. BIKALES. XIV + 862 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 375 s (Subskriptionspreis 300 s). – Der vorliegende 3. Band der *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* umfaßt die Titel «Casting» bis «Cohesive Energy» und ist von nicht weniger als 48 Autoren aus Hochschulen und Industrie verfaßt. Die Auswahl der Bearbeiter der einzelnen Kapitel erfolgte nach den jeweiligen Spezialgebieten und bürgt daher für ein hohes Niveau der Darstellung. Von den besonders interessanten Kapiteln sind die Katalyse (von H. F. MARK), die kationische Polymerisation (von A. M. EASTHAM) und das allein 417 Seiten umfassende Kapitel über Cellulose und Cellulose-Derivate zu erwähnen. Außerdem umfaßt dieser Band noch sehr wichtige andere Kapitel über die Schaumstoffe, die Radikal- und Ionenketten-Polymerisation, die Kettenübertragung, die Charakterisierung von Polymeren und die chemische Analyse von höhermolekularen Verbindungen. Letzteres Kapitel ist etwas kurz, aber trotzdem recht konzentriert behandelt. Sehr lesenswert sind auch die Kapitel über chemisch widerstandsfähige Polymere und über die Chromatographie polymerer Verbindungen. – Im ganzen gesehen ist auch der neueste Band der *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* auf sehr hohem Niveau, und sein Erscheinen wird von jedem Kunststoff-Fachmann sehr begrüßt werden. *H. Hopff*

Oscillometry and Conductometry. Von E. PUNGOR. International Series of Monographs in Analytical Chemistry, Vol. 21. XVI + 239 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1965. Gebunden 70 s. – Das vorliegende Buch behandelt die verschiedenen Methoden der Konduktometrie recht vollständig und unter Berücksichtigung der neueren Erkenntnisse. Dementsprechend beansprucht die Oszillometrie (Messung der Leitfähigkeit mittels hochfrequenter Wechselspannungen mit Elektroden ohne galvanischen Kontakt mit der zu untersuchenden Lösung) einen recht breiten Raum. Vor allem der mit der Materie nicht sehr vertraute Leser wird die Tatsache zu schätzen wissen, daß beim Aufbau des Buches didaktische Gesichtspunkte offensichtlich eine wesentliche Rolle gespielt haben, so daß es mühelos in einem Zuge durchgearbeitet werden kann. Die sehr klare Gliederung in fünf Hauptteile, nämlich theoretische Grundlagen, Instrumentelles, Säure-Basen-Titrationen (auch in nichtwässerigen Medien), Redox-, Niederschlags- und Komplex-Titrationen und schließlich Anwendungen in der Kinetik, Bestimmung von Phasendiagrammen usw. erlaubt zusammen mit der ausführlichen Bibliographie das rasche Auffinden der jeweils wesentlichen Originalarbeiten. Obwohl die Behandlung der einzelnen Themen keineswegs auf elementarer Stufe stehenbleibt, werden keine allzuhohen Ansprüche an die Vorbildung des Lesers gestellt, so daß dieses Buch nicht nur dem Fachmann, sondern auch dem an Elektrochemie interessierten Chemiestudenten höherer Semester empfohlen werden kann. *J. T. Clerc*

Titrimetric Organic Analysis. Von M. R. F. ASHWORTH. Chemical Analysis, Vol. 15. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1964. Part I: *Direct Methods.* XX + 505 Seiten. Gebunden 132 s. Part II: *Indirect Methods.* XX + 1023 Seiten. Gebunden 245 s. – Im Gegensatz zur Gravimetrie werden titrimetrische Verfahren nach wie vor auf breitester Basis eingesetzt, und zwar nicht nur in der anorganischen, sondern auch in der organischen Analyse. Hierfür sind die vielfach rasche und einfache Durchführbarkeit, die im allgemeinen erzielbare hohe Genauigkeit und nicht zuletzt auch die Möglichkeit der Automatisierung maßgebend. Es ist sehr zu begrüßen, daß ASHWORTH die nicht leichte Aufgabe übernommen hat, in zwei Bänden über die titrimetrische Bestimmung organischer Stoffe zusammenfassend zu berichten. Im ersten Band wird die direkte Titration behandelt, und der zweite Band befaßt sich mit der indirekten Titration, welche zwei oder mehr Operationen einschließt. – Beide Bücher zeigen im Prinzip denselben Aufbau. Sie sind in je drei Hauptabschnitte gegliedert. Der erste Teil bringt einige allgemeine Bemerkungen über direkte bzw. indirekte Titrationsmethoden. In diesem Zusammenhang finden die Endpunktbestimmung und die bei den Titrationen ausgenützten Reaktionen besondere Berücksichtigung. – Das Schwergewicht beider Bände liegt auf dem zweiten Teil, der sich mit den Anwendungsmöglichkeiten von über 100 Reagenzien befaßt, die in alphabetischer Reihenfolge die Titel in sich abgeschlossener Abschnitte bilden. Für jedes Reagens werden die den verschiedenen Bestimmungen zugrunde liegenden Reaktionsgleichungen formuliert. Übersichtliche Tabellen enthalten kurzgefaßte Angaben über die titrierbaren Stoffe sowie die Reaktions- und Titrationsbedingungen. Es folgt dann die chronologische Zusammenstellung der Literatur, wobei vor allem die nach 1945 erschienenen Arbeiten berücksichtigt werden. Der Verfasser hat hier aus dem vollen geschöpft, sind doch allein unter dem im zweiten Band zu findenden Abschnitt «Bromine reagents» 545 Literaturstellen zitiert. – Der dritte Teil beider Bände besteht aus Tabellen, welche nach funktionellen Gruppen bzw. Verbindungsklassen geordnet sind. Sie enthalten Angaben über die bestimmbaren Stoffe, die zu verwendenden Reagenzien und die entsprechenden Hinweise auf die im zweiten Teil aufgeführte Literatur. Den Schluß des Werkes bildet ein nach Verbindungen zusammengestelltes Inhaltsverzeichnis, das dem Leser gestattet, die Methoden zur direkten und indirekten Bestimmung der interessierenden Substanzen rasch aufzufinden. – Bei der Fülle an berücksichtigter Literatur ist es durchaus verständlich, daß auf die Angabe vollständiger Arbeitsvorschriften und theoretischer Details verzichtet werden mußte. In der Einleitung zum ersten Band ist mit Recht von einem «Miniatur-Beilstein» für die Titration organischer Stoffe die Rede. Das klar aufgebaute und gut ausgestattete Werk kann allen jenen, die sich mit der quantitativen organischen Analyse zu beschäftigen haben, bestens empfohlen werden. *M. Sahli*

The Radiochemistry of Radium. Par H. W. KIRBY et M. L. SALUTSKY. Nuclear Science Series n° 3057. VI + 205 pages. National Academy of Sciences, National Research Council, Washington 1965. Broché $ 2.25. – Il s'agit d'une des dernières monographies de la série éditée par le sous-comité pour la radiochimie de la commission pour la science nucléaire de l'Académie Nationale des Sciences des Etats-Unis (voir *Chimia 14* [1960] 321); depuis 1960, la presque totalité des éléments ont ainsi été traités en des monographies dont quelques-unes ont déjà fait l'objet d'une nouvelle édition mise à jour. – Ce fascicule consacré à l'étude radiochimique du radium est de la même veine que ceux qui l'ont précédé et apporte au chimiste une somme de renseignements glanés dans de nombreux traités ou mémoires originaux. C'est ainsi qu'il faut mentionner une revue des composés du radium intéressant le radiochimiste (métal, sels solubles, sels insolubles, complexes), leurs propriétés et notamment celles en rapport avec leurs séparations analytiques (coprécipitation, extraction par solvants, échangeurs d'ions, 24 p.), la présentation des méthodes de mise en solution puis de comptage de la radioactivité (15 p.), enfin la description détaillée et critique de 43 mémoires originaux relatifs à la séparation et à la mesure d'isotopes du radium, dont plusieurs publiés hors des revues analytiques classiques, et qu'il est fort utile de retrouver ainsi rassemblés (156 p.). Cette brochure sera la bienvenue non seulement au laboratoire analytique ou radiochimique, mais encore apportera une aide précieuse à ceux qui se préoccupent de la détermination de la contamination par les isotopes du radium. *P. Lerch*

Semimicro Qualitative Organic Analysis. The Systematic Identification of Organic Compounds. Von N. D. CHERONIS, J. B. ENTRIKIN und E. M. HODNETT. 3. Auflage. XII + 1060 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 222 s. – Das nunmehr in dritter Auflage vorliegende Buch ist im Gegensatz zu den früheren Auflagen stark erweitert und teilweise neu konzipiert worden. Die Zahl der tabellarisch erfaßten organischen Verbindungen und ihrer Derivate ist von 4100 auf 7100 angewachsen. – Das Buch, das vornehmlich die chemischen Methoden der Analyse behandelt, gliedert sich in vier Teile: 1 Techniques of Organic Analysis, 2 Procedures of Tentative Identification of an Unknown, 3 Procedures for Final Characterization of an

Unknown und 4 Tables of Organic Compounds with Their Constants and Derivatives. – Im 1. Teil werden die Trenn- und Reinigungsverfahren beim Arbeiten mit kleinen Substanzmengen (von 50 mg bis zu 1 g) beschrieben. Viele Skizzen verdeutlichen den Text. Dort, wo eine Trennmethode nicht in allen Einzelheiten dargestellt werden konnte, wird auf die einschlägige Literatur hingewiesen. Der 2. Teil umfaßt die Darlegung aller gängigen Testverfahren für die Klassifikation einer organischen Verbindung. Neben den üblichen Löslichkeitstests wird eine Säure-Base-Indikatormethode zur Klassifikation angegeben. Im 3. Teil wird die Herstellung von Derivaten von organischen Verbindungen behandelt. Äußerst knapp ist das Kapitel über die physikalischen Methoden zur Charakterisierung einer organischen Substanz abgefaßt. Das Wertvollste am Buch ist zweifellos das umfangreiche und gut gegliederte Tabellenwerk des 4. Teils. Ein separater Index of Compounds gestattet es, jede aufgeführte Verbindung sofort zu finden. – Durch seine umfassende Anlage empfiehlt sich das Buch als einbändiges Handbuch der qualitativen organischen Analyse für jedes Laboratorium. *H. J. Hansen*

Introduction to the Atomic Nucleus. Von J. G. Cuninghame. XII + 220 Seiten. Verlag Elsevier, Amsterdam/London/New York 1964. Gebunden DM 28,–. – Diese Zusammenfassung der Kernphysik ist in der Reihe «Topics in Inorganic and General Chemistry» des Verlages Elsevier erschienen. Das Buch ist speziell für Chemiker und Nebenfachphysiker geschaffen, behandelt es doch alle wichtigen Gebiete der Kernphysik, ohne auf Details einzutreten. Auf mathematische Herleitungen wird ganz verzichtet; die wichtigsten Formeln sind aber vorhanden und werden qualitativ erklärt. Nach einem Überblick über die historische Entwicklung der Kernphysik im 1. Kapitel werden im zweiten die wichtigsten Definitionen und Größen zusammengestellt, so daß die weiteren praktisch unabhängig voneinander und in beliebiger Reihenfolge gelesen werden können. Der vom Autor gewählte Aufbau ist eher unorthodox, wird doch z. B. das heikle Gebiet der Kernkräfte vor dem grundlegenden über radioaktiven Zerfall, dasjenige über Kernmodelle vor denen über α-, β- und γ-Zerfall behandelt. Das nicht sehr umfangreiche Buch (220 Seiten) vermittelt dem Leser in kurzer Zeit einen Überblick über die Gebiete der Kernphysik und verweist für spezielle Probleme auf die zahlreichen Literaturangaben am Schlusse jedes Kapitels.
H. Balsiger

Metabolism of Steroid Hormones. Von R. I. Dorfman und F. Ungar. VIII + 716 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden $ 32.00. – Die biochemischen und metabolischen Untersuchungen mit Steroiden hatten seit der Auffindung der klinischen Bedeutung von Cortison und seinen Abkömmlungen sowie der Entdeckung der Hydroxylierungsreaktionen mit Hilfe von Enzymen aus tierischen Organen und Mikroorganismen einen starken Aufschwung erfahren. Ralph I. Dorfman und Frank Ungar kommt das Verdienst zu, bereits 1953 in einer 150 Seiten umfassenden Monographie die bis anhin erschienenen Arbeiten zu sichten. In der Zwischenzeit ist das Versuchmaterial weiter angestiegen, und es war auch für den Fachmann oft nicht leicht, den Überblick über das Ganze zu behalten. Die Herausgabe des vorliegenden Werkes entsprach somit einem allgemeinen Bedürfnis. – Der Stoff ist in die nachstehenden 9 Kapitel eingeteilt worden: Introduction, Steroids Isolated from Natural Sources, Biosynthesis of Steroid Hormones, Steroid Transformations by Microorganisms, Catabolic Reactions of Steroids, Enzymes and Mechanisms of Reactions, A System of Steroid Metabolism, Relationships between Tissue Steroids and Metabolites in Blood and Urine, Steroid Hormone Production Rates. – Jedes Kapitel beginnt mit einem kurzen Kommentar, dem eine übersichtliche Präsentation des Tatsachenmaterials in Tabellenform folgt. Im 3. Teil des Kapitels werden die besprochenen Steroide mit Formel und chemischer Bezeichnung wiedergegeben, und am Ende findet sich das entsprechende Literaturverzeichnis. – Um sich in dem über 600 Seiten umfassenden Nachschlagewerk rasch zurechtzufinden, ist auch ein Autoren- und Sachregister beigefügt mit den Hinweisen auf die einzelnen Stellen in den betreffenden Kapiteln. – In erster Linie wird der Fachmann, sei er nun Chemiker, Endokrinologe oder Kliniker, zu diesem Buche greifen, das ihm als Nachschlagewerk große Dienste erweisen wird. Es kann ihm aber auch für die Bearbeitung eigener Probleme Anregung bringen. *G. Anner*

Introduction to Chemical Process Control. Von D. D. Perlmutter. XII + 204 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 53 s. – Mit der immer weiter um sich greifenden Automation in der chemischen Industrie sind gewisse Grundlagen der Regeltechnik auch für einen Betriebschemiker oder in der Entwicklung arbeitenden Ingenieur-Chemiker unerläßlich geworden. Erst bei genauer Kenntnis der sich abspielenden chemischen Umsetzungen *und* des dynamischen Verhaltens der Apparatur ist es möglich, eine Anlage sinnvoll zu dimensionieren und wirtschaftlich optimal zu betreiben. – Das vorliegende Werk, das sich speziell an den in der chemischen Industrie Tätigen wendet, vermittelt in geschickter Weise diese Grundlagen der Regeltechnik, wobei an mathematischer Vorbildung nur die Kenntnis der Differentialgleichungen verlangt wird. Neben dem Blockdiagramm und den Übergangsfunktionen werden u. a. auch die Linearisierung nichtlinearer Systeme, die Frequenzanalyse mit Hilfe des Bode-und-Nyquist-Diagramms und die verschiedenen Stabilitätsprobleme besprochen. Über eigentliche Regler und Meßinstrumente wird wenig berichtet, da dies den Rahmen des Buches sprengen würde. Leider fehlen bei den vielen Übungsaufgaben die Resultate, die es dem Leser ermöglichen würden, seine neuerworbenen Kenntnisse zu überprüfen. *W. Richarz*

Advances in Cancer Research, Vol. 9. Herausgegeben von A. Haddow und S. Weinhouse. VIII + 432 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden $ 16.00. – Die *Advances in Cancer Research* haben sich als bewährte Sammlung von Übersichtsreferaten über die verschiedenen Aspekte des Krebsproblems bereits seit vielen Jahren einen guten Namen geschaffen. Im vorliegenden 9. Band sind 5 Artikel erschienen, unter denen vor allem derjenige von Caso über immunologische Aspekte des Krebses und derjenige von Morris über die experimentellen Hepatome besondere Beachtung verdienen. Die Frage nach dem immunologischen Verhalten neoplastischer Zellen, dem Vorhandensein und der Natur einer immunologischen Reaktion des Wirtsorganismus und nach der Möglichkeit einer therapeutischen Anwendbarkeit solcher Vorgänge hat besonders seit dem Bekanntwerden spezifischer Tumor-Antigene bei der virusinduzierten Carcinogenese erneut großes Interesse gewonnen, und die heute vorhandenen experimentellen und klinischen Erkenntnisse sind hier in sehr schöner Weise zusammengefaßt. Die Bedeutung der experimentellen Hepatome liegt darin, daß sich viele dieser transplantierbaren Tumoren in ihren biochemischen Aspekten von normaler Leber kaum unterscheiden. Die ausführliche Übersicht über die experimentellen Hepatome und die Vielzahl der damit gewonnenen Erkenntnisse ist deshalb besonders wertvoll. Weiterhin enthält der Band eine sehr klare Darstellung von Stambaugh und Weinhouse über Harnenzyme und ihre Bedeutung für die Krebsdiagnose. Eine andere Zusammenfassung von Johnstone und Scholefield befaßt sich mit dem aktiven, stoffwechselabhängigen Transport von Aminosäuren durch die Zellmembran ins Innere der Tumorzellen, einem Phänomen, das allerdings nicht sehr typisch für Krebszellen ist. Eine letzte Übersicht von Seitz behandelt biochemische Aspekte von normalen und neoplastischen Blut- und Knochenmarkszellen. Der vorliegende 9. Band ergänzt somit in wertvoller Weise die früheren dieser Reihe und enthält viel nützliche Information über verschiedenste Gesichtspunkte im Rahmen des Krebsproblems.
R. Schindler

Einführung in die Physik der Atome. Von K. H. Hellwege. 2., erweiterte Auflage. Heidelberger Taschenbücher. VIII + 162 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964. Steif geheftet DM 8,80. – Nachdem Hellweges *Einführung in die Physik der Atome* während mehrerer Jahre vergriffen war, hat der Springer-Verlag erfreulicherweise eine zweite, etwas erweiterte Auflage herausgebracht. Dieses Buch eignet sich besonders zum Gebrauch neben der Vorlesung. Seine Stärke liegt, wie es auch der Wunsch des Verfassers war, im methodischen Aufbau. So werden nach einführenden Grundbegriffen vorerst die anschaulichen Atommodelle von Bohr und Sommerfeld betrachtet, bevor zur quantentheoretischen Behandlung des Wasserstoffatoms übergegangen wird. Nicht berechnet sind Mehrelektronensysteme, aber an Hand des anschaulichen Vektorgerüstmodells die verschiedenen Kopplungstypen aufgezeigt. In weiteren Kapiteln hat der Verfasser den Einfluß äußerer Felder auf Atome, Strahlungsprozesse, das Pauli-Prinzip und das Periodische System der Elemente sowie die Röntgenstrahlung beschrieben. In der neuen Auflage wurde speziell die Darstellung der Mehrelektronensysteme und der Strahlungsprozesse etwas erweitert. – Somit enthält dieses Buch, obschon es nur eine Einführung vermitteln will, alles Wesentliche, und Formeln sind, wo sie nicht ausführlich hergeleitet werden, verständlich erklärt. Es ist nach wie vor das klassische Lehrbuch für Grundlagen der Atomphysik. *H. Balsiger*

Der Hochschulchemiker. Eine Wegleitung für das akademische Chemiestudium von Eduard Rey. Herausgegeben vom Schweizerischen Chemiker-Verband. 2., neubearbeitete Auflage. 64 Seiten, broschiert. Verlag Sauerländer, Aarau 1965. – Wer Maturanden bei ihrer Studienwahl zu beraten hat, kennt ihren großen (durch die

Spärlichkeit schweizerischer Unterlagen nur mühsam zu stillenden) Hunger nach sachlicher Information über Studiengänge und Berufsverhältnisse und weiß auch, wie empfindlich sie, die heute so Umworbenen. auf direkte Propaganda für einen Beruf sind. Er nimmt daher erfreut zur Kenntnis, daß sich das vom Schweizerischen Chemiker-Verband herausgegebene Berufsbild *Der Hochschulchemiker* auch in seiner zweiten Auflage an eine recht neutrale und objektive Informationsvermittlung hält, wie der Studienanwärter sie sucht, und er wird die auch äußerlich attraktiver gewordene und durch die abwechslungsreiche Textgestaltung angenehm lesbare Schrift diesen gerne in die Hand geben. Der Maturand wird darin manches ausführlicher und aufschlußreicher dargestellt finden, was die erste Auflage nur erst streifte, und besonders eindrücklich dürfte ihm die Vielfalt beruflicher Tätigkeiten und Möglichkeiten bewußt werden. Man wünschte dem Buch darum, daß es in die Hände möglichst vieler Maturanden komme, die sich mit dem Gedanken an ein Chemiestudium tragen. (Chemielehrer schweizerischer Mittelschulen können die Schrift für Maturanden, die an ein Chemiestudium denken, gratis beim Verlag beziehen. Red.) *U. Pulver*

Nouveau Traité de Chimie Minérale. Tome II, 1er fascicule: *Lithium, sodium.* Publié sous la direction de P. PASCAL par A. CHRÉTIEN, R. KOHLMULLER, P. PASCAL et A.-P. ROLLET. 1048 pages. Masson, Paris 1966. Cartonné toile 197 F. – Dans une brève introduction P. PASCAL présente les métaux alcalins (g I_a) et ceux du groupe I_b. Il en donne les propriétés générales, atomiques et ioniques tout d'abord, puis nucléaires et cite à ce propos toute la série des isotopes naturels et artificiels stables et radioactifs et pour terminer. les propriétés mécaniques, thermiques, optiques et chimiques de ces métaux. – Le chapitre du lithium a été confié à A.-P. ROLLET, il comprend 144 pages. Comme pour les autres volumes on y trouve les méthodes d'extraction et d'élaboration, les diverses propriétés de l'atome et de l'ion. Puis les combinaisons avec d'autres éléments (hydrogène, oxygène, azote, phosphore, arsenic, antimoine, vanadium, niobium et tantale, bore, carbone, silicium, germanium et étain, titane et zirconium), de nombreuses représentations graphiques des systèmes et les diagrammes d'équilibre illustrent le texte. Par contre les données analytiques manquent bien qu'elles revêtent une grande importance et qu'elles soient données pour presque tous les autres éléments. – 930 pages sont consacrées au sodium et ses composés. Cette partie est l'œuvre de spécialistes éminents: A. CHRÉTIEN, R. KOHLMULLER et A.-P. ROLLET. Outre les chapitres cités ci-dessus à propos du lithium, 660 pages sont consacrées aux combinaisons du sodium avec l'hydrogène, l'oxygène, les halogènes, le soufre, le silicium, le titane, l'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine, le carbone, le silicium et le bore. – De nombreux graphiques et dessins fort soignés illustrent le texte. Les auteurs se sont contentés de numéroter les figures; nous pensons qu'un titre au bas de chacune d'elle faciliterait la consultation de l'ouvrage. – Ce fascicule renferme 692 systèmes binaires, ternaires ou quaternaires tant anhydres qu'en présence d'un disolvant et 350 diagrammes de phase. Il est extrêmement bien documenté; les références sont arrêtées en 1963 et 1964, elles sont extrêmement nombreuses (plus de 8200). Cet ouvrage, unique en langue française, très remarquable dans sa conception quoique pas toujours très homogène est une source incomparable de renseignements. *D. Monnier*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Handbuch der experimentellen Pharmakologie (HEFFTER-HEUBNER). Herausgegeben von O. EICHLER und A. FARAH. Band XIX: *5-Hydroxy-triptamine and Related Indolealkylamines.* Mitherausgeber: V. ERSPAMER. XX + 928 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Gebunden DM 184,–.

Chimie générale. Atomistique et liaisons chimiques. Par C. PANNETIER. 2e édition revue et augmentée. 590 pages. Masson, Paris 1966. Cartonné toile demi-souple 64 F.

Actualités de phytochimie fondamentale. Publié sous la direction de C. MENTZER. Deuxième série. 320 pages. Masson, Paris 1966. Broché 119 F.

Quantenmechanik in algebraischer Darstellung. Von H.S. GREEN. Heidelberger Taschenbücher, Band 13. VIII + 106 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Steif geheftet DM 8,80.

Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces. Von G.L. GAINES jr. XIV + 386 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 105 s.

Praktikum der makromolekularen organischen Chemie. Von D. BRAUN, H. CHERDRON und W. KERN. 250 Seiten. Verlag Hüthig, Heidelberg 1966. Gebunden DM 26,–.

The Amino Sugars. Vol. IIB: *Metabolism and Interactions.* Von E.A. BALAZS und R.W. JEANLOZ. XVIII + 516 Seiten. Academic Press, New York/London 1966. Gebunden $ 22.00.

Kekulé und seine Benzolformel. Vier Vorträge. Von R. WIZINGER-AUST, J.B. GILLIS, B. HELFERICH und C. WURSTER. 93 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1966. Broschiert DM 10,–.

Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis. Von F.D. SNELL und C.L. HILTON. Vol. I: *General Techniques A–E.* XVI + 763 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Subskriptionspreis 260 s, einzeln 340 s.

Physiologische Chemie. Ein Lehr- und Handbuch für Ärzte, Biologen und Chemiker. Herausgegeben von B. FLASCHENTRÄGER und E. LEHNARTZ. II. Band: *Der Stoffwechsel.* 2. Teil. Bandteil $d\alpha$: XXXII + 970 Seiten. Bandteil $d\beta$: VIII + Seiten 971–1683. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Beide Bandteile zusammen DM 380,–.

Natürliche Fettsäuren als Rohstoffe in der chemischen Industrie. Von D. OSTEROTH. XI + 165 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1966. Gebunden DM 57,–.

Fluorimetrie. Von J. EISENBRAND. VIII + 153 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1966. Gebunden DM 44,–.

The Analytical Chemistry of Cobalt. Von R.S. YOUNG. International Series of Monographs in Analytical Chemistry, Vol. 27. VIII + 170 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Braunschweig 1966. Gebunden 45 s.

Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik. Von W.R.A. VAUCK und H.A. MÜLLER. 2. Auflage. XXVIII + 743 Seiten. Verlag Steinkopff, Dresden 1966. Plastikband MDN 49,50.

Kernphysik und Kernchemie. Eine Einführung. Von B.G. HARVEY. Deutsche Übersetzung von M. KOLB. XII + 350 Seiten. Verlag Thiemig, München 1966. Gebunden DM 56,–.

Kinetics of Inorganic Reactions. Von A.G. SYKES. VIII + 310 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1966. Steif geheftet 30 s.

The Electron Microprobe. Proceedings of the Symposium sponsored by the Electrothermics and Metallurgy Division of The Electrochemical Society, Washington, October 1964. XVI + 1035 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 210 s.

Basic Chemical Thermodynamics. Von J. WASER. XVI + 278 Seiten. Benjamin, New York/Amsterdam 1966. Steif geheftet.

Fluorescence and Phosphorescence Analysis. Principles and Applications. Von D.M. HERCULES. XIV + 258 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 90 s.

La chimie quantique appliquée à l'étude du DNA *et du* RNA. Par A. GOUDOT. Collection science et technique d'aujourd'hui. 187 pages. Gauthier-Villars, Paris 1966. Broché 40 F.

Reflectance Spectroscopy. Von W. WM. WENDLANDT und H.G. HECHT. VIII + 298 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 90 s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

®*Drimarenätzorange X-2RL**

Mit der Herausgabe von Drimarenätzorange X-2RL* vervollständigt die Sandoz AG, Basel, ihr Reaktivsortiment zum Färben natürlicher und regenerierter Cellulosefasern nach dem Ausziehverfahren um ein wertvolles Kombinationselement. Mit seiner rotstichigen Nuance ist der neue Azofarbstoff jedoch auch als Selbstfarbstoff von Interesse. Er besitzt die den Drimaren-X-Farbstoffen eigenen hohen Auszieh- und Fixierwerte, ein sehr gutes Aufbauvermögen sowie gute Licht- und sehr gute Naßechtheiten. Mit Drimarenätzorange X-2RL* läßt sich eine umfangreiche Reihe von Modenuancen, vor allem im Braun- und Olivbereich, herstellen, wobei die Verwendung von Zweierkombinationen mit Drimarenrubinol X-3LR* oder Drimarenblau X-3GL* zu sehr lichtechten Tönen führt. Der neue Farbstoff besitzt eine perfekte Polyesterreserve, seine Färbungen sind weiß ätzbar und weitgehend nuancenstabil im künstlichen Licht. Nachträge 4258, 4287 und 4309 zur Musterkarte 1451, Drimaren X.

* Patentrechtlich geschützt.

CHIMIA

Volumen 20 Fasc. 8 1966 Pag. 229–264

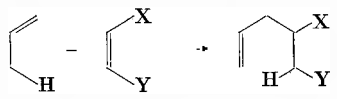
Intramolekulare Wasserstoffverschiebungen*

Von W. R. Roth

Institut für Organische Chemie der Universität Köln (DBR)

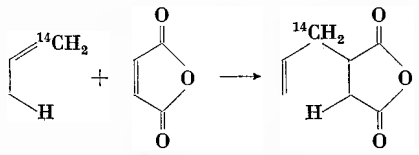
Einleitung

Die thermische Addition von Olefinen an Dienophile stellt eine der wenigen Reaktionen der organischen Chemie dar, in deren Ablauf eine nichtkatalysierte Wasserstoffverschiebung erfolgt. Wie aus der Patentliteratur hervorgeht, wurde die Reaktion bereits in den dreißiger Jahren entdeckt; eine erste systematische Untersuchung erfolgte etwa zehn Jahre später durch Alder und seine Schüler[1]. Das wesentlichste Ergebnis dieser Arbeiten war der Nachweis, daß es sich um eine indirekte Substitution handelt, daß nämlich die Verknüpfung der Kom-

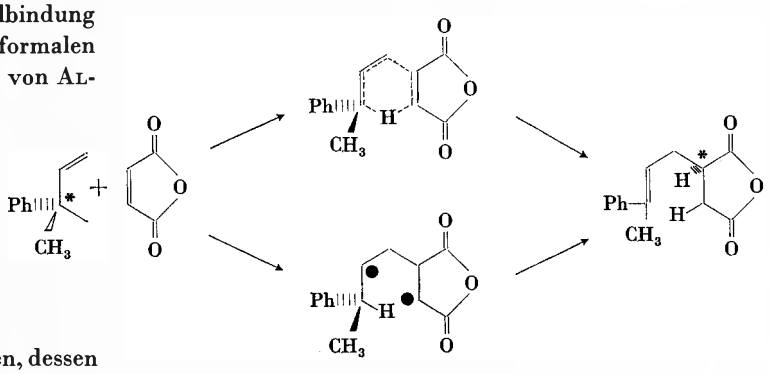


ponenten zwischen den olefinischen Kohlenstoffatomen erfolgt und daß eine Verschiebung der Doppelbindung im Reaktionsverlauf stattfindet. Aufgrund der formalen Analogie zur Diensynthese wurde die Reaktion von Alder als En-Reaktion klassifiziert.

Anfängliche Formulierungen der En-Reaktion über Radikalketten[2] oder ionische Zwischenstufen[3] erwiesen sich als irrig. Die Geschwindigkeit der Olefinaddition wird durch Inhibitoren nicht beeinflußt und ist nahezu unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels. Die Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit Propen, dessen Vinylkohlenstoff C-1 radioaktiv markiert war, führte zu einem Addukt, das die Markierung ausschließlich am allylständigen Kohlenstoff trug[4]. Die primäre Bildung eines Allylradikals oder -ions, die zu einer Verteilung der Aktivität zwischen C-1 und C-3 führen sollte, ist damit auszuschließen.



Die En-Reaktion scheint vielmehr zu jener Kategorie thermischer Reorganisationsprozesse zu gehören, die als «no mechanism»-Reaktionen bezeichnet werden und deren Charakteristikum es ist, daß in ihrem Ablauf keine kurzlebigen Zwischenprodukte vom Typ der Carboniumionen, der Carbanionen, der freien Radikale oder Carbene beobachtet werden[5]. Das vergebliche Suchen nach solchen Zwischenstufen in der En-Reaktion hat zur Formulierung eines synchron verlaufenden Vierzentrenmechanismus geführt[6]. Dies ist ein möglicher, doch keineswegs notwendig folgender Mechanismus. Auch ein Zweistufenprozeß würde sich durch Inhibitoren nicht unbedingt zu erkennen geben, da die intramolekulare Wasserstoffverschiebung eine nur sehr kleine Aktivierungsenergie haben sollte und für das intermediäre Diradikal damit eine nur sehr kurze Lebensdauer zu erwarten ist.



Auch die bemerkenswerte Stereospezifität der En-Reaktion ist kein zwingendes Argument für einen Synchronmechanismus. Hill hatte beobachtet, daß die Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit optisch aktiven Olefinen zu optisch aktiven Addukten führt[7]. Die Übertragung von optischer Asymmetrie von einer Komponente auf ein neues Zentrum im Addukt besagt zwar, daß die Spaltung der C—H-Bindung nicht vor der Ausbildung der C—C-Bindung erfolgt ist, vermag jedoch

* Vorgetragen vor der «Société Vaudoise des Sciences Naturelles» am 25. Mai 1966 in Lausanne.

[1] K. Alder, F. Pascher und A. Schmitz, *Ber. dtsch. chem. Ges. 76* (1943) 27; K. Alder und H. v. Brachel, *Liebigs Ann. Chem. 651* (1962) 141, und dazwischenliegende Arbeiten.

[2] E. H. Farmer, *Trans. Faraday Soc. 38* (1942) 340.

[3] C. C. Price, *Mechanisms of Reactions at Carbon-Carbon Double Bonds*, Interscience Publishers, New York 1946.

[4] B. J. Sublett und N. S. Bowman, *J. Org. Chem. 26* (1961) 2594.

[5] Vgl. S. J. Rhoads in *Molecular Rearrangements*, Part I, herausgegeben von P. de Mayo, Interscience Publishers, New York 1963, S. 677ff.

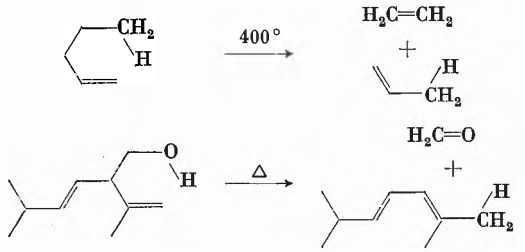
[6] R. T. Arnold und J. F. Dowdall, *J. Amer. Chem. Soc. 70* (1948) 2590.

[7] R. K. Hill und M. Rabinovitz, *J. Amer. Chem. Soc. 86* (1964) 965.

nicht zwischen der umgekehrten Reaktionsfolge und einem synchronen Reaktionsgeschehen zu differenzieren. Der detaillierte Ablauf der En-Reaktion bleibt damit vorläufig noch ungewiß.

I. En-Reaktionen offenkettiger Olefine

Wie bei allen Reaktionen des «no mechanism»-Typs ist das zentrale Problem auch der En-Reaktion die Interpretation der beobachteten Aktivierungsenergie. Additionen zwischen nichtaktivierten Olefinen, z.B. dem Äthylen und Propen, sind jedoch unbekannt. Möglicherweise steht die Reversibilität der Reaktion ihrer Verwirklichung im Wege. In Analogie zur Diensynthese könnte bei höherer Temperatur der En-Zerfall die bevorzugte Reaktionsrichtung sein und tatsächlich verlaufende En-Additionen würden sich der direkten Beobachtung entziehen. Eine Stütze findet diese Vermutung in der Tatsache, daß unter den Zerfallsprodukten von Olefinen bei Temperaturen oberhalb 400° auch die Komponenten eines Retro-En-Zerfalls sind[8]. Von präparativer Bedeutung ist diese Reaktion nur für die Sauerstoffanaloga, die β,γ-ungesättigten Alkohole. Diese zerfallen bei der Pyrolyse in glatter Reaktion unter Fragmentierung in Formaldehyd und die entsprechenden Olefine[9]. Diese Reaktion wäre als Oxy-En-Zerfall zu klassifizieren.



II. En-Reaktionen von 1,6- und 1,7-Dienen

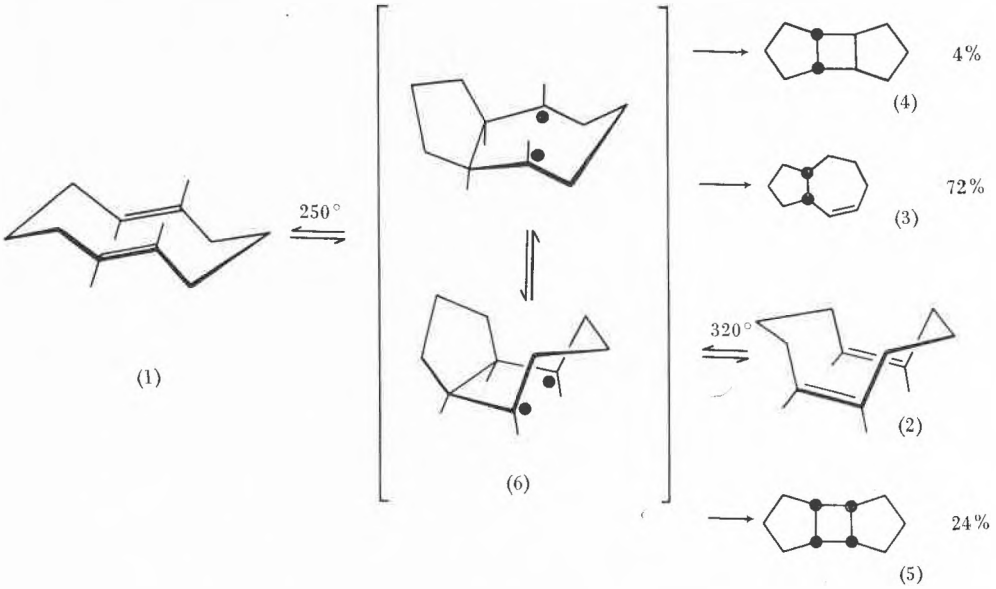
Intramolekulare En-Reaktionen sollten aus Entropiegründen unter milden Reaktionsbedingungen möglich sein und sollten damit die Voraussetzungen für einen weniger komplexen Reaktionsverlauf bieten. Diese Vermutung trifft in der Tat zu.

Für eine Reihe zyklischer Olefine sind in der Literatur glatt verlaufende pyrolytische Ringöffnungen zu den isomeren α,ω-Dienen beschrieben[10]. In Analogie zu dem Zerfall der offenkettigen Olefine lassen sich auch diese Reaktionen als Retro-En-Additionen interpretieren.

Für das Cycloocten ($n = 3$) konnte auch die Rückreaktion, die thermische Zyklisierung des 1,7-Octadiens, verwirklicht werden[11]. Die beiden Isomeren stehen bei Temperaturen oberhalb 320° in einem dynamischen Gleichgewicht, dessen Lage sich mit steigender Temperatur mehr und mehr zum offenkettigen Produkt hin verschiebt[12]. Auch *trans*-Cycloocten lagert sich thermisch in das 1,7-Octadien um. Wie man aufgrund der höheren Ringspannung erwarten sollte, findet die Umlagerung hier unter wesentlich milderen Bedingungen statt; bereits bei Temperaturen um 250° erfolgt hier die Ringöffnung[12].

Die Pitzer-Spannung der mittleren Ringe läßt sich aber nicht nur für den En-Zerfall, sondern auch für die En-Addition ausnutzen. *trans,trans*-Cyclodecadien-1,6 (1) lagert sich bei Temperaturen um 250° in einer nichtkatalysierten, homogenen Gasphasenreaktion erster Ordnung in ein Gemisch von vier Produkten um: in das *cis,cis*-Cyclodecadien-1,6 (2), das *cis*-Bicyclo [5,3,0] decen-2 (3) und die beiden isomeren Tricyclo [5,3,$0^{1,7}0^{2,6}$] decane (4) und (5)[13]. Die Struktur von (3) ist außer durch die spektroskopischen Eigenschaften vor allem durch sein Hydrierungsprodukt, das *cis*-Perhydroazulen, gesichert. Die Strukturzuordnung der Trizyklen erfolgte im Falle des *trans*-Isomeren (4) durch direkten Vergleich mit dem von EATON beschriebenen Produkt[14], im Falle von (5) aufgrund des massenspektroskopisch ermittelten Molekulargewichts, der spektroskopischen Eigenschaften, sowie vor allem aufgrund des thermischen Zerfalls zu Cyclopenten bei 400°. Die *cis*-Konfiguration ergibt sich als zwingende Alternative zu der Konfiguration des Isomeren (4). Ein Produktengemisch gleicher Zusammensetzung aus 72% Bicyclo [5,3,0] decen-2 (3), 24% *cis*- und 4% *trans*-Tricyclo [5,3,$0^{1,7}0^{2,6}$] decan (5) bzw. (4) erhält man auch durch die Pyrolyse von *cis,cis*-Cyclodecadien-1,6 (2) bei Temperaturen von 320°. Damit wird für beide Isomerisierungsreaktionen, die des *trans-trans*- sowie des *cis,cis*-Cyclodecadiens-1,6, eine gemeinsame Zwischenstufe wahrscheinlich. Naheliegend wäre die Annahme eines intermediären 1,4-Diradikals (6). Zerfall dieses Zwischenproduktes (6) in die Cyclodecadiene (1) bzw. (2) würde die beobachtete Umlagerung (1) → (2) verständlich machen. Eine nichtkatalysierte, rein thermische Isomerisierung scheint bei einer Aktivierungsenergie von nur 41 kcal/Mol für diese Reaktion unwahrscheinlich, wie ein Vergleich mit der Aktivierungsenergie der *cis* → *trans*-Isomerisierung des Butens-2 von 63 kcal/Mol[15] zeigt. Die Ringspannung des *trans-trans*-Cyclodecadiens-1,6 (1) von 4,4 kcal/Mol[16] ist viel zu klein, um solch unterschiedliche Parameter zu er-

[8] J.F. NORRIS und G. THOMSON, *J. Amer. Chem. Soc. 53* (1931) 3108.
[9] G. OHLOFF, *Tetrahedron Letters 42* (1965) 3795.
[10] A.T. BLOMQUIST und P.R. TAUSSIG, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 3505; R. RIENÄCKER, *Brennstoff-Chem. 45* (1964) 206.
[11] R. RIENÄCKER, persönliche Mitteilung.
[12] Unveröffentlichte Versuche mit J. KÖNIG.
[13] W.R. ROTH und J. KÖNIG, *Liebigs Ann. Chem.* in Vorbereitung.
[14] PH.E. EATON, *J. Amer. Chem. Soc. 84* (1962) 2344.
[15] B.S. RABINOVITCH und K.W. MICHEL, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 5065; R.B. CUNDALL und T.F. PALMER, *Trans. Faraday Soc. 57* (1961) 1936.
[16] Dieser Wert leitet sich von der Hydrierungswärme des *trans,trans*-Cyclodecadiens-1,6 von + 47,63 kcal/Mol ab[17].
[17] R.B. TURNER, persönliche Mitteilung.

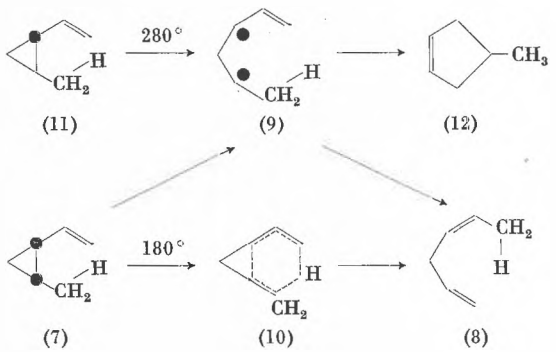


klären. Eine diradikalische Zwischenstufe (6) in der Cyclodecadien-Umlagerung (1) → (2) würde dagegen die niedrige Aktivierungsenergie verständlich machen; denn die Differenz zwischen den Bindungsenergien von zwei π-Bindungen und einer σ-Bindung ist um etwa 15 kcal/Mol kleiner als die Bindungsenergie einer π-Bindung. Grundsätzlich sollte natürlich jede *cis-trans*-Isomerisierung einer solchen Olefinkatalyse zugänglich sein. Im intermolekularen Fall entzieht sich aus Entropiegründen jedoch ein solcher Reaktionsverlauf unserer Beobachtung.

Das postulierte 1,4-Diradikal (6) sollte aber auch aufgrund des von BARTLETT[18] wahrscheinlich gemachten Zweistufen-Prozesses der 1,2-Cycloaddition als Zwischenprodukt bei der Bildung der beiden Trizyklen (4) und (5) auftreten. Letztlich besitzt, wie Modellbetrachtungen zeigen, das *cis,cis*-Cyclodecadien-1,6 (2) keine Konformation, die eine synchron verlaufende Bildung des Bicyclo [5,3,0] decens-2 (3) gestattet. In dieser Reaktion, die formal betrachtet eine En-Addition darstellt, wird die primäre Ausbildung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung erzwungen, der erst in einem zweiten Schritt die Verschiebung des Wasserstoffs folgt. Die Umlagerungen (1) → (3) und (2) → (3) sind Beispiele von in zwei Stufen erfolgenden En-Reaktionen[19].

III. En-Reaktionen von 1,4-Dienen

Die obigen Beispiele zeigen, daß die recht drastische Bedingungen erfordende En-Reaktion nichtaktivierter Olefine in den mittleren Ringen dank ihrer Pitzer-Spannung unter wesentlich milderen Bedingungen ablaufen. Eine weitere Reaktionserleichterung sollte man erwarten, wenn man von den mittleren Ringen mit Ringspannungen von 5 bis 10 kcal/Mol zu den kleinen Ringen mit Ringspannungen von etwa 25 kcal/Mol übergeht. Die Thermolyse des *cis*-1-Methyl-2-vinyl-cyclopropans (7) bestätigt diese Erwartung[20]. Bereits bei Temperaturen um 180° erfolgt hier eine quantitative Umlagerung zum *cis*-Hexadien-1,4 (8). Die Umlagerung (7) → (8) beinhaltet außer einer Wasserstoffverschiebung die Öffnung des Cyclopropanrings. Es stellt sich daher die Frage nach dem zeitlichen Ablauf beider Reaktionsschritte. Findet primär eine Ringöffnung zu einem Diradikal statt, gefolgt von einer Wasserstoffverschiebung, oder handelt es sich um einen synchronen Umlagerungsprozeß, in dessen Übergangszustand (10) für die beteiligten 6 Elektronen eine Delokalisierung möglich ist, deren Ausmaß die Aktivierungsenergie bestimmt? Um zwischen diesen Möglichkeiten zu unterscheiden, wurde versucht, beide Wege zu verifizieren.



Während dem *cis*-Methyl-vinyl-cyclopropan (7) *a priori* beide Reaktionsmöglichkeiten offenstehen, ist dem *trans*-1-Methyl-2-vinyl-cyclopropan (11) aufgrund seiner Molekülgeometrie ein synchroner Reaktionsablauf verwehrt. Hier wird die primäre Öffnung des Cyclopropan-

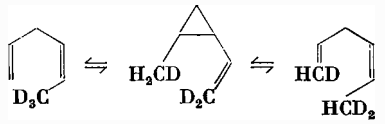
[18] P. D. BARTLETT, L. K. MONTGOMERY und B. SEIDEL, *J. Amer. Chem. Soc. 86* (1964) 616.

[19] Vgl. J. A. BERSON, R. G. WALL und H. D. PERLMUTTER, *J. Amer. Chem. Soc. 88* (1966) 187.

[20] W. R. ROTH und J. KÖNIG, *Liebigs Ann. Chem. 688* (1965) 28; H. M. FREY und R. J. ELLIS, *J. Chem. Soc.* (London) *Suppl. Nr. 1* (1964) 5578.

rings erzwungen. Wenn immer also der Synchronprozeß gegenüber dem Zweistufenprozeß energetisch begünstigt ist, müssen *cis*- und *trans*-Methyl-vinyl-cyclopropan (7) bzw. (11) für ihre Umlagerung zum *cis*-Hexadien-1,4 (8) eine unterschiedliche Aktivierungsenergie besitzen. Das ist in der Tat der Fall. Während die Hexadienbildung aus der *cis*-Verbindung (7) bereits bei 180° erfolgt, erfordert die *trans*-Verbindung (11) Temperaturen um 280°. Überzeugender als die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen sind die unterschiedlichen Aktivierungsparameter. Für beide Umlagerungen konnte eine nichtkatalysierte, homogene Gasphasenreaktion erster Ordnung sichergestellt werden mit einer Aktivierungsenthalpie von $\Delta H^{\neq} = 30{,}2$ kcal/Mol für (7) → (8) und $\Delta H^{\neq} = 44{,}6$ kcal/Mol für (11) → (8). Auch die Aktivierungsentropien sind sehr unterschiedlich: $\Delta S^{\neq} = +1$ cal/Grad Mol für die Umlagerung von (11) und $\Delta S^{\neq} = -11$ cal/Grad Mol für die Isomerisierung des *cis*-Isomeren (7). Ein Synchronprozeß mit einem zyklischen Übergangszustand macht die negative Aktivierungsentropie für die Umlagerung (7) → (8) verständlich; das System büßt im Übergangszustand Freiheitsgrade ein. Dieser Beschränkung ist (11) nicht unterworfen. Das hier primär gebildete Diradikal (9) lagert sich außer zu (8) in einer Nebenreaktion zum 4-Methylcyclopenten (12) um.

Erhitzt man *cis*-Hexadien-1,4 (8) auf Temperaturen um 400°, so beobachtet man eine irreversible Umlagerung zu (12). Diese Reaktion legt die Vermutung nahe, daß die Isomerisierung (7) → (8) eine reversible Reaktion ist; denn die Bildung von (12) würde sich zwanglos vom Methyl-vinyl-cyclopropan (7) aus verstehen lassen. Da das Gleichgewicht (7) ⇋ (8) ganz auf der Seite des Hexadiens liegt, kann die Rückreaktion (8) → (7), die als En-Addition eines 1,4-Diens zu beschreiben wäre, unmittelbar nicht beobachtet werden. Ein indirekter Nachweis ergibt sich jedoch durch die Thermolyse von *cis*-6-d_3-Hexadien-1,4 (8a). Intermediär gebildetes Methyl-vinyl-cyclopropan (7a) läßt sich jetzt im Hexadien-1,4 (8b) durch den Einbau von Deuterium in die Vinyl-

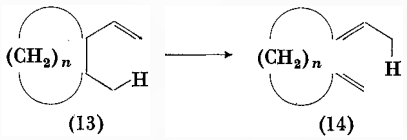


(8a) (7a) (8b)

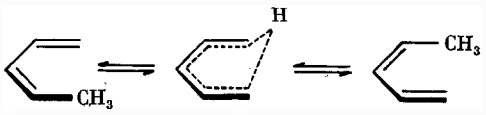
gruppe am Kohlenstoff C-1 und von Wasserstoff in die zuvor deuterierte Methylgruppe erkennen. Im NMR-Spektrum des Deuterohexadiens beobachtet man nach dem Erhitzen auf 300° eine statistische Verteilung des Deuteriums zwischen den Positionen 1 und 6. Hexadien-1,4 ist also bei dieser Temperatur einer En-Addition fähig. Die Kinetik der Reaktion wurde im Temperaturbereich von 270–310° aus dem im NMR-Spektrum während des Reaktionsverlaufs sich ändernden Intensitätsverhältnisses der Methyl- zu Vinylsignalen ermittelt und eine nichtkatalysierte Reaktion erster Ordnung sichergestellt. Unter der Annahme eines normalen Isotopeneffektes ergibt sich eine Aktivierungsenergie von etwa 42 kcal/Mol für die Umlagerung (8) → (7), deren intramolekulare Natur durch massenspektroskopische Analyse von Ausgangs- und Gleichgewichtsprodukt geprüft wurde.

IV. En-Reaktionen von 1,3-Dienen

Die obigen Beispiele zeigen, daß relativ leicht verlaufende Retro-En-Additionen dann beobachtet werden, wenn durch die Ringspannung der mittleren oder kleinen Ringe eine erleichterte Öffnung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung möglich wird. Ersetzt man in (13) mit dem Übergang zu $n = 0$ eine σ-Bindung durch eine



(13) (14)



(16) (15) (16)

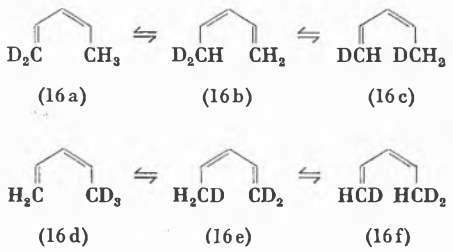
energieärmere π-Bindung, dann sollte ebenfalls mit leicht verlaufenden En-Reaktionen zu rechnen sein. Strukturell läßt sich jetzt nicht mehr zwischen En-Addition und En-Zerfall unterscheiden; wir haben den einfachsten Fall einer En-Reaktion vorliegen. Isomerisierungen dieses Typs sind in großer Zahl in der Literatur beschrieben[21]. Die erforderliche cisoide Geometrie, die intramolekulare Natur sowie die Kinetik erster Ordnung bei der Umlagerung substituierter Pentadiene-1,3 hat zur Formulierung eines synchronen Reaktionsablaufs Anlaß gegeben. Ein kritischer Test auf ein solches Modell des Übergangszustands (15) sollte der kinetische Wasserstoff-Deuterium-Isotopeneffekt der Reaktion sein[22]. Sein Ausmaß wird im wesentlichen durch die Symmetrie des Übergangszustands bestimmt und erreicht bei einer symmetrischen Anordnung des aktivierten Komplexes einen maximalen Wert. Beim unsubstituierten Pentadien-1,3 (16) wird ein ideal symmetrischer Übergangszustand mit dem wandernden Wasserstoff auf halbem Weg zwischen den Kohlenstoffatomen C-1 und C-5 aber nur bei einem synchronen Reaktionsverlauf verwirklicht, und nur hier sollte mit einem großen Isotopeneffekt zu rechnen sein. Das Auffinden eines nur kleinen Effektes wäre ein sicheres Kriterium für einen

[21] Eine Literaturübersicht findet sich bei: D. S. GLASS, R. S. BOIKESS und S. WINSTEIN, *Tetrahedron Letters 10* (1966) 999.

[22] W. R. ROTH und J. KÖNIG, *Liebigs Ann. Chem.* im Druck; H. KLOOSTERZIEL und A. P. TER BORG, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 84* (1965) 1305.

asymmetrischen Übergangszustand, für eine Delle im Energieprofil der Reaktion.

Die Geschwindigkeit der Wasserstoffverschiebung wurde durch Isomerisierung von *cis*-1-d_2-Pentadien-1,3 (16a) ermittelt. Erhitzt man die Substanz in der Gasphase auf Temperaturen um 200°, so beobachtet man im NMR-Spektrum der sonst unveränderten Substanz eine Neuverteilung des Deuteriums. Die relative Intensität der Methylwasserstoff-Signale nimmt ab, und es erscheinen die Signale der zuvor fehlenden endständigen Vinylwasserstoffe am Kohlenstoff C-1. Aus dieser Änderung des Intensitätsverhältnisses wurde die Kinetik der Umlagerung ermittelt und für die Wasserstoffverschiebung eine nichtkatalysierte, homogene Gasphasenreaktion erster Ordnung sichergestellt mit Aktivierungsparametern von $\Delta H^{\neq} = 35{,}4$ kcal/Mol und $\Delta S^{\neq} = -7{,}1$ cal/Mol Grad.

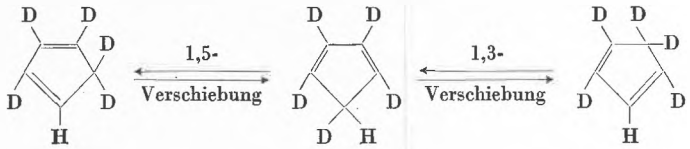


Die Geschwindigkeit der analogen Deuteriumwanderung wurde entsprechend durch Isomerisierung von *cis*-5-d_3-Pentadien-1,3 (16d) ermittelt. Auch hier wurde eine nichtkatalysierte, homogene Gasphasenreaktion erster Ordnung nachgewiesen, die streng intramolekular verläuft. Aus dem Vergleich der Aktivierungsparameter der Wasserstoff- und Deuteriumverschiebung ergibt sich ein primärer Isotopeneffekt von

$$k_H/k_D = 1{,}15\ e^{1400/RT},$$

entsprechend einem Wert von $k_H/k_D = 12{,}2$ bei 25°. Das ist mehr, als aus dem vollen Beitrag der Nullpunktsenergiedifferenz zwischen einer C—H- und einer C—D-Valenzschwingung resultiert. Die Wasserstoffverschiebung im Pentadien-1,3 muß einen hochsymmetrischen Übergangszustand besitzen.

Mit einer weiteren Erleichterung der En-Reaktion sollte man rechnen, wenn auch die Bindungsenergie der im Reaktionsgeschehen sich lösenden C—H-Bindung gesenkt wird. Cyclopentadien ist ein geeignetes Molekül, um diese Hypothese zu testen. Nicht nur das Cyclopentadienylanion, sondern auch das Radikal ist durch eine beachtliche Delokalisierungsenergie ausgezeichnet, deren Folge eine anormal kleine Dissoziationsenergie der C—H-Bindung am Kohlenstoff C-5 ist. In der Tat beobachtet man bei substituierten Cyclopentadienen schon bei relativ niedrigen Temperaturen Isomerisierungen, die leicht verlaufende Wasserstoffverschiebungen



andeuten[23]. Die Art der Verschiebung sowie ihre Geschwindigkeit haben wir durch Thermolyse von 5-Hydroperdeutero-cyclopentadien (17) untersucht[24]. Erhitzt man die Substanz in Lösung oder in der Gasphase auf Temperaturen um 50°, so beobachtet man im NMR-Spektrum des nicht dimerisierten Anteils eine Neuverteilung des Wasserstoffs. Anfangs findet dabei der Einbau von Wasserstoff ausschließlich in die Vinylpositionen der Kohlenstoffe C-1 bzw. C-4 statt; erst später folgt eine Ausdehnung auf C-2 bzw. C-3. Das primäre Reaktionsprodukt ist also (17a), dessen Entstehung eine 1,5-Deuteriumverschiebung verlangt. Die Geschwindigkeit der Umlagerung wurde aus dem im NMR-Spektrum im Reaktionsverlauf sich ändernden Intensitätsverhältnisses der Allyl- zu Vinylsignale ermittelt und eine nichtkatalysierte Reaktion erster Ordnung sichergestellt. Bei der Annahme eines Isotopeneffektes von $k_H/k_D = 10$ ergibt sich für die Wasserstoffverschiebung eine Aktivierungsenergie von $E_a = 23$ kcal/Mol. Der intramolekulare Charakter der Isomerisierung wurde durch massenspektroskopische Analyse von Ausgangs- sowie Gleichgewichtsprodukt sichergestellt. Die naheliegende Vermutung, daß es sich bei der Isomerisierung des Cyclopentadiens als einem quasi protonisierten Aromaten, um eine Protonenverschiebung und nicht um die Wanderung eines Wasserstoffatoms handeln könnte, scheint angesichts des nicht beobachteten Lösungsmitteleinflusses unwahrscheinlich.

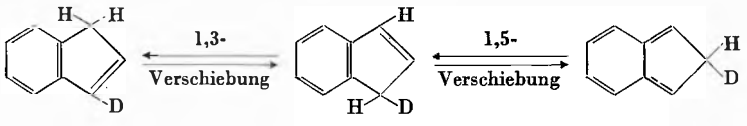
V. 1,3-Wasserstoffverschiebungen

Das charakteristische Merkmal der En-Reaktion ist die mit ihr verbundene 1,5-Wasserstoffverschiebung. Warum ist, wie die Fülle von En-Reaktionen zeigen, gerade dieser Typ von Wasserstoffverschiebungen so begünstigt? Gibt es auch andere Arten intramolekularer Wasserstoffverschiebungen?

Ein geeignetes Molekül, um die Möglichkeit von 1,3-Wasserstoffverschiebungen zu prüfen, ist 1-Deuteroinden (18). Während eine 1,5-Verschiebung hier durch den Übergang zu einem nicht-aromatischen System (19) erschwert ist, führt eine 1,3-Verschiebung zum Inden (18a) zurück und sollte hier eventuell erfolgreich mit der 1,5-Verschiebung konkurrieren können.

[23] V. A. Mironov, E. V. Sobolev und A. N. Elizarova, *Tetrahedron 19* (1963) 1939; S. McLean und P. Hayns, *Tetrahedron Letters 34* (1964) 2385.

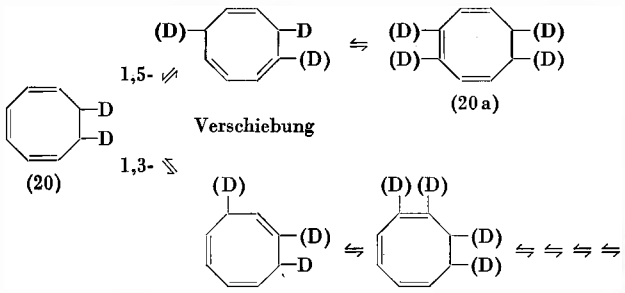
[24] W. R. Roth, *Tetrahedron Letters 17* (1964) 1009.



(18a) (18) (19)

Beim Erhitzen in der Gasphase beginnt erst oberhalb 220° eine Umgruppierung des Deuteriums, die sich aber nicht auf eine Verteilung zwischen den Benzylpositionen beschränkt, sondern sich statistisch über alle nichtaromatischen Protonen erstreckt[24]. Eine 1,3-Wasserstoffverschiebung findet also bis zu Temperaturen von 220° nicht statt. Die beobachtete Reaktion deutet auf eine 1,5-Verschiebung zu Isoinden (19), das durch weitere 1,5-Verschiebungen Inden zurückbildet und so eine Neuverteilung des Deuteriums bewirkt.

Ein weiteres Testmolekül für mögliche 1,3-Wasserstoffverschiebungen ist das Cyclooctatrien-1,3,5, das bei Temperaturen von 180° mit dem 1,3,6-Isomeren in einem dynamischen Gleichgewicht steht[25]. Die Isomerisierung könnte durch 1,5- sowie durch 1,3-Wasserstoffverschiebungen erfolgen, zwischen denen durch die Thermolyse von 7,8-Dideutero-cyclooctatrien-1,3,5 (20) entschieden werden konnte. In einem 8gliedrigen Ring führen 1,5-Verschiebungen immer nur zu einem Austausch der sich gegenüberliegenden Wasserstoffatome.



Ausgehend von (20) kann ein solcher Isomerisierungstyp nur zu einer Verteilung des Deuteriums zwischen den Positionen 3,4 und 7,8 führen (20a). 1,3-Verschiebungen dagegen ermöglichen einer Markierung, jeweils in die übernächste Ringposition zu gelangen, und ausgehend von (20) müßte ein solcher Isomerisierungstyp zu einer statistischen Verteilung der Markierung über alle Ringpositionen (20b) Anlaß geben.

Tatsächlich beobachtet man, daß bei 180° die Deuteriummarkierung ausschließlich zwischen den Positionen 3,4 und 7,8 verteilt wird, daß die Isomerisierung also über 1,5-Verschiebungen erfolgt[25]. Auch durch weitere Temperaturerhöhung läßt sich eine 1,3-Verschiebung nicht erzwingen; selbst bei 270° findet keine statistische Deuteriumverteilung statt.

[25] W.R.Roth, *Liebigs Ann. Chem. 671* (1964) 25.

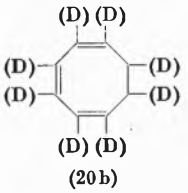
Das extreme Ausmaß der Energiebarriere einer 1,3-Wasserstoffverschiebung verdeutlicht die Tatsache, daß Pentadien-1,4 sich einer thermischen Isomerisierung zum energetisch bevorzugten 1,3-Isomeren selbst bei Temperaturen von 400° mit Erfolg widersetzt.

VI. 1,7-Wasserstoffverschiebungen

Woodward und Hoffmann haben kürzlich die Diskrepanz zwischen der so leicht verlaufenden 1,5-Wasserstoffverschiebung und der bis heute unbekannten 1,3-Verschiebung durch eine quantenmechanische Überlegung zu interpretieren versucht[26]. Die Wasserstoffverschiebung kann in einer Polyenkette grundsätzlich auf zwei Arten erfolgen: Einmal ist der wandernde Wasserstoff während der Umlagerung immer der gleichen Seite der durch die C-Atome gebildeten Ebene zugekehrt, das

«suprafacial» «antarafacial»

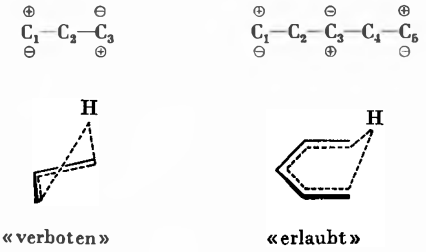
andere Mal wechselt er von der einen auf die andere Seite. Im ersten Fall ist der Übergangszustand, von Woodward und Hoffmann als «suprafacial» bezeichnet, durch eine Symmetrieebene ausgezeichnet, im zweiten Fall, als «antarafacial» designiert, durch eine Symmetrieachse. Im Übergangszustand einer synchron verlaufenden Wasserstoffverschiebung ist der wandernde Wasserstoff bindend an zwei Kohlenstoffatome geknüpft. Eine solche Situation ist aber nur dann möglich, wenn die Symmetrie des obersten besetzten π-Orbitals der Kohlenstoffkette an diesen beiden Atomen gleich ist.



(20b)

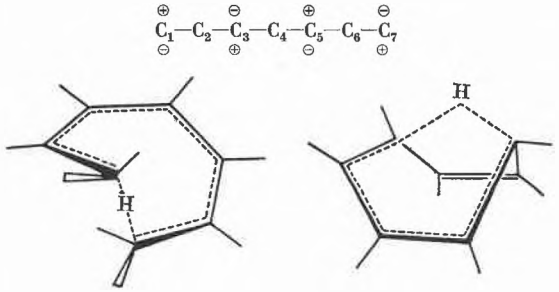
Im Allylradikal ist das aber für die gleiche Molekülseite im Grundzustand nicht der Fall. Eine synchrone Wasserstoffverschiebung könnte hier nur «antarafacial» verlaufen. Das ist aber bei einer nur dreigliedrigen Kohlenstoffkette aus geometrischen Gründen nicht möglich. Eine 1,3-Wasserstoffverschiebung ist symmetrieverboten. Das Pentadienylradikal besitzt dagegen am C-1 und C-5 gleiche Symmetrie des obersten besetzten π-Orbitals. Hier ist eine «suprafacial» verlaufende Wasserstoffverschiebung möglich, die «antarafacial» verlaufende Reaktion dagegen verboten.

[26] R.B.Woodward und R.Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc. 87* (1965) 2511.

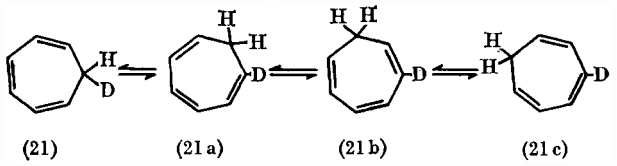


«verboten» «erlaubt»

WOODWARD und HOFFMANN haben ihre Überlegungen auch auf 1,7-Wasserstoffverschiebungen ausgedehnt. Im Grundzustand des Heptatrienylradikals sind die Symmetriebedingungen so, daß eine 1,7-Verschiebung nur «antarafacial» verlaufen sollte. Ein solcher Reaktionsverlauf wird bei der wechselseitigen thermischen Isomerisierung von Calciferol und Praecalciferol verwirklicht[27]. Macht man mit dem Übergang zum Cycloheptatrien-1,3,5 eine «antarafacial» verlaufende Reaktion unmöglich, dann beobachtet man, daß jetzt die Wasserstoffverschiebung nicht mehr 1,7-, sondern 1,5- verläuft[28].



Einen andersartigen Verlauf der Wasserstoffverschiebung sollte man aufgrund der WOODWARD-HOFFMANN-schen Überlegungen erwarten, wenn die Reaktion nicht im Grundzustand, sondern in einem elektronisch angeregten Zustand erfolgt. Im Heptatrienylradikal z. B. ist im angeregten Zustand die Symmetrie des obersten besetzten π-Orbitals so, daß jetzt «suprafacial» verlaufende 1,7-Wasserstoffverschiebungen möglich werden sollten. Damit gewinnen die photochemisch induzierten Wasserstoffverschiebungen im Cycloheptatrien ein besonderes Interesse[29]. Bei der Bestrahlung von 7-d_1-Cycloheptatrien in methanolischer Lösung beobachtet man im NMR-Spektrum des Triens eine Umgruppierung



(21) (21 a) (21 b) (21 c)

[27] J. L. M. A. SCHLATMANN, J. POT und E. HAVINGA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 83* (1964) 1173.

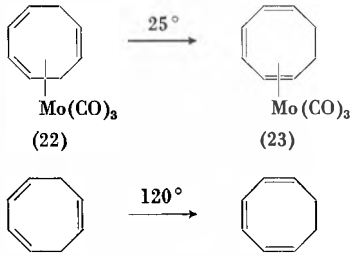
[28] A. P. TER BORG, H. KLOOSTERZIEL und N. VAN MEURS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 82* (1963) 717, 741, 1189.

[29] W. R. ROTH, *Angew. Chem. 75* (1963) 921; W. v. E. DOERING und P. GASPAR, *J. Amer. Chem. Soc. 85* (1963) 3043; A. P. TER BORG und H. KLOOSTERZIEL, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 84* (1965) 241.

des Deuteriums. Dem Triplett des Methylenwasserstoffs beginnt sich sehr bald ein Dublett zu überlagern, dessen Intensität während der Bestrahlung ein Maximum durchläuft. Das primäre Photoprodukt muß also ein Molekül sein, dessen Methylengruppe nur von einem α-ständigen Wasserstoff flankiert ist, d. h. das in 1- bzw. 6-Stellung ein Deuterium enthält. Das gleiche photochemische Verhalten zeigen auch 7-Alkyl-cycloheptatriene; das primäre Photoprodukt ist auch hier stets das 1-Alkyl-cycloheptatrien. Photochemisch findet also wie erwartet eine «suprafacial» verlaufende 1,7-Wasserstoffverschiebung statt.

VII. Intramolekulare Katalyse

Wenn elektronische Faktoren Richtung und Geschwindigkeit der Wasserstoffverschiebungen bestimmen, dann sollte mit einer Beeinflussung der Reaktionen zu rechnen sein, wenn die beteiligten olefinischen Doppelbindungen Liganden eines Metallkomplexes werden. Eine Bestätigung dieser Vermutung brachte die Synthese des Cyclooctatrien-1,3,6-molybdän-tricarbonyls (22), dessen Darstellung durch Umsetzung des Olefins mit Tris-tetra-hydrofuran-molybdän-tricarbonyl bei null Grad gelang[30]. Lösungen dieses Komplexes lagern sich bereits bei Zimmertemperatur in den Molybdäntricarbonylkomplex des Cyclooctatriens-1,3,5 (23) um. Auf der anderen Seite erfolgt die thermische Isomerisierung des freien Cyclooctatriens-1,3,6 erst bei Temperatur um 120°[25]. Die Wasserstoffverschiebung erfolgt im Komplex also wesentlich leichter.



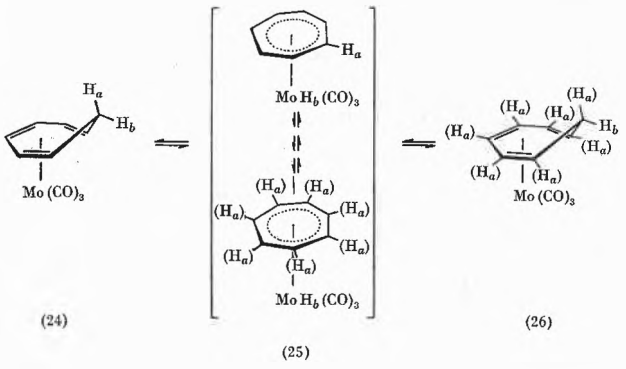
(22) (23)

Einen genaueren Einblick in die katalytische Funktion des Molybdäntricarbonyls bei der Wasserstoffverschiebung gewinnt man aus der Thermolyse des 7-d_1-Cycloheptatrien-$Mo(CO)_3$ (24)[31]. Erhitzt man verdünnte Hexanlösungen des Komplexes auf Temperaturen um 100°, so beobachtet man im NMR-Spektrum eine langsame Neuverteilung des Deuteriums. Bei gleichbleibendem Intensitätsverhältnis der olefinischen Wasserstoffpaare H_{1+6}, H_{2+5}, H_{3+4} von 1:1:1 nimmt die relative Intensität der Methylenwasserstoffsignale zu. Im Gegensatz zu der 1,5-Wasserstoffverschiebung des freien Cycloheptatriens[28] findet also bei der Thermolyse des Komplexes eine unmittelbare, statistische Verteilung

[30] Unveröffentlichte Versuche mit W. GRIMME und J. D. MEIER.

[31] W. R. ROTH und W. GRIMME, *Tetrahedron Letters 21* (1966) 2347.

des Deuteriums über alle olefinischen Positionen statt. Massenspektroskopische Analyse von Ausgangs- und Gleichgewichtsprodukt stellen einen streng intramolekularen Reaktionsverlauf sicher. Die Kinetik der Isomerisierung wurde zwischen 80 und 120° verfolgt und eine Reaktion erster Ordnung mit Aktivierungsparametern von $\Delta H^{\neq} = 31{,}4$ kcal/Mol und $\Delta S^{\neq} = 7{,}7$ cal/Grad Mol ermittelt. Die Wasserstoffverschiebung ist damit im Komplex mehr als tausendmal schneller als im freien Cycloheptatrien.



Die statistische intramolekulare Wasserstoffverschiebung könnte einmal das Resultat von drei gleich schnell erfolgenden parallelen Reaktionen sein, nämlich der Wanderung von H-7 zu den Kohlenstoffatomen C-1, zu C-2 und C-3. Dann sollte es der Wasserstoff H_a sein, der im Reaktionsgeschehen verschoben wird. Zum anderen könnte man an die intermediäre Bildung eines Tropyliumkomplexes (25) denken, der eine schnelle Äquilibrierung aller Cycloheptatrien-Positionen erlaubt und damit zu einer statistischen Verteilung des Deuteriums führt. In diesem Fall wäre die Wanderung des Wasserstoffs H_b zu fordern. Das NMR-Spektrum des Isomerisierungsproduktes (26) gestattet eine eindeutige Entscheidung zwischen diesen beiden Wegen.

Im Ausgangsmaterial (24) erscheint H_a als breites Singulett, H_b als unscharfes Triplett. Das Intensitätsverhältnis von 1:1 zeigt gleiche Konzentration der Isomeren (24a) und (24b) an. Da eine Deuteriumwanderung keine im NMR-Spektrum erkennbaren Folgen hervorruft, sollte bei einer über H_b erfolgenden Isomerisierung das Isomere (24a) unverändert bleiben, während (24b) eine statistische Verteilung des Deuteriums erfahren müßte. Umgekehrt sollte eine Isomerisierung über die Verschiebung von H_a nur beim Isomeren (24a) und nicht bei (24b) zu erkennen sein. Tatsächlich beobachtet man, daß im Verlauf der Thermolyse eine langsame Änderung des Intensitätsverhältnisses von H_a:H_b erfolgt. Die anfänglich gleichen Signale erreichen im Gleichgewichtszustand ein Verhältnis von 2:1. Die Isomerisierung erfolgt also ausschließlich durch die Verschiebung von H_b.

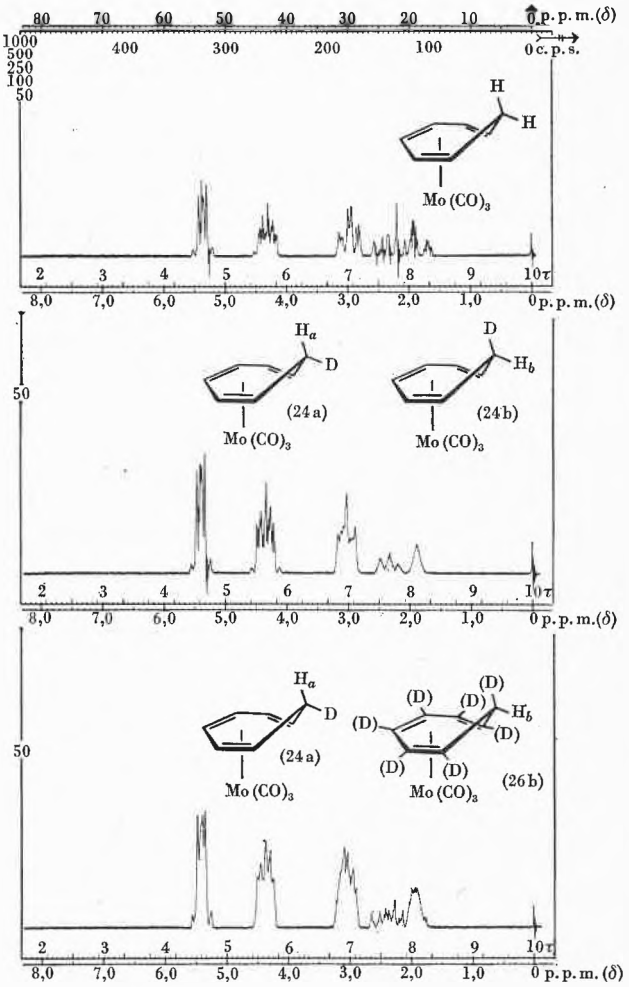


Abb. 1. NMR-Spektren von: Cycloheptatrien-Mo(CO)$_3$ (oben), 7-d_1-Cycloheptatrien-Mo(CO)$_3$ (24) (Mitte) und 7-d_1-Cycloheptatrien-Mo(CO)$_3$ (24) nach 10stündigem Erhitzen auf 100° (unten)

Die durch die Komplexbildung erhöhte Geschwindigkeit der Wasserstoffverschiebung ist also nicht eine Folge geänderter elektronischer Faktoren. Wir beobachteten vielmehr eine völlig andersartige Reaktion, eine Hydridverschiebung unter intramolekularer Metallkatalyse, eine Reaktion, die Parallelen hat in den durch Metallsalze der VIII. Nebengruppe katalysierten Doppelbindungsverschiebungen[32].

[32] F. ASINGER, B. FELL und P. KRINGS, *Tetrahedron Letters 6* (1966) 633, und dort angegebene Literatur.

Versuch zu einer allgemeinen Theorie der chemisch-elektrischen Informationsübertragung im tierischen Organismus

2. Teil[1]

Von H. Schaltegger

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

Summary

Biological information (sum of genetic and exogenic information) can be deposited in three different material code systems as has been pointed out in the first part of this paper. The transmitters of the electrical code are the neurons and other lipoprotein membrane systems (cell membrane, membrane of the cell nucleus, endoplasmatic reticulum, Golgi apparatous, membranes of mitochondria).

The transformation of information from one code into another is represented in a simple scheme (Fig. 7), which holds for intracellular, transcellular and transsomatic transfer of information. It shows also that an electric transmission of information from the protein code back into the RNS-Code is possible. There are many results in biochemical, biological and medical research which lead to the conclusion that translation of the amino acid sequences occurs at the cell membrane.

RNS is much more sensitive than DNS towards alcali and enzymatic hydrolysis because the OH group in position 2 of its ribose offers the possibility of triester formation with the phosphoric acid residue in position 3. This reaction makes an exchange of nucleotides in RNS possible. Electrically transmitted information may thus in the cytoplasma lead to the formation of RNS molecules containing genetic as well as exogenic information. Strong or persistent stimuli by way of electric coding may induce the synthesis of proteins with exogenic information, which eventually can lead to malign growth within certain organs.

The preservation of the genetic information transmitted from the DNS and deposited in proteins (endogenic information proteins) while exogenic information is coming in continuously, is a remarkable performance of the body. It becomes possible by a positive feed-back mechanism (Fig. 7): emission of information to and through the muscles leads to a consumption of the code molecules (RNS, proteins). Simultaneously, however, information (self control of performance) is taken up by nerve receptors and finally leads through the sensory pathways to resynthesis of these code molecules.

The stability of the protein code is based on the resonance hybridization of the peptide groups. The amino acid sequence is of primary importance for the translation into the electric code. The confrontation of an organism with its surroundings calls for continuous learning and adaption. The smaller the changes in the conditions of its surroundings, the closer the similarity between the amino acid sequences of the information proteins which are synthesized during repeated cycles (Fig. 7). The all-or-nothing law and the frequency modulation of the action potentials favours an undisturbed information transfer.

The proposed mechanism for electric transmission of exogenic stimuli at nerve receptors and its transformation into information proteins could give a new basis for discussion of the following phenomena: action of steroid hormones and of many drugs, enzyme induction, adaption and acquired resistence against toxic substances.

Some features of the coded electric transmission are discussed. It seems that an active reduction of the flow of information towards the inner organs is possible and necessary for their protection. Of special importance in this connection are the wall ganglia of the organs (autonomic or intramural nerve system).

The stimuli from the outside, in whatever form of energy they arrive, lead to intermolecular interactions within the nerve receptors. While in macrophysics one can distinguish clearly between mechanical, electrical and chemical processes, the sharp differences disappear in the molecular dimensions. It is therefore not surprising that in the receptor membrane generator potentials may be created by physical as well as by chemical stimuli.

6. Die Bedeutung der «Chemie» für die Stabilität der gespeicherten biologischen Information (Die Eigenschaften der chemischen Codes)

In den vorangegangenen Ausführungen[1] wurde anhand experimenteller Resultate aus verschiedenen Forschungsgebieten zu zeigen versucht, daß mit Hilfe einer elektrischen Transformation einerseits genetische Information und anderseits Umweltinformation im ganzen Organismus zur Wirkung kommen kann. Es tritt daher die Frage nach der Stabilität des genetischen Code auf. Ist der vorgeschlagene Mechanismus der Eincodierung exogener Information in ein Cytoplasma-RNS damit vereinbar? Da treten zunächst Fragen quantitativer Natur auf: Läßt sich z.B. die Stabilität der genetischen Information in Zahlen fassen, etwa nach der Zahl der über geologische Zeiträume stabilen Erbmerkmale bzw. Gene? Wie groß sind diese Zeiträume, über die sich die Stabilität der Gene erstreckt? Selbst wenn man diese Fragen beantworten kann, bleibt immer noch offen, in welcher Beziehung ein makroskopisch sichtbares Erbmerkmal mit der Zahl der Nukleotide und ihrer Sequenzvariabilität steht. Dazu kommt noch, daß die Humangenetik sogenannte umweltlabile Merkmale kennt, die die Schwierigkeit quantitativer Aussagen erhöht. Ein weiterer Fragenkomplex sind die zum Teil noch unbekannten Beziehungen der verschiedenen Ribonukleinsäuren des Cytoplasmas zur DNS und RNS des Kernes und des Nukleolus. Man kann daher die Frage aufwerfen (wahrscheinlich ist sie auch schon gestellt worden), ob man von einer Konstanz der Nukleotidsequenz in der DNS z.B. beim Menschen über mehrere Generationen hinweg überhaupt sprechen kann (über den Begriff der zufälligen Mutation vgl. Kapitel 12).

[1] 1. Teil: *Chimia 20* (1966) 197–207.

Bei den nun folgenden Ausführungen geht es aber vorläufig nicht um die Kontamination oder sinnvolle Änderung der genetischen Information in der DNS durch die exogene Information. Es geht vielmehr um das Problem, wie die von der DNS abgenommene genetische Information, z.B. in den Peptidhormonen, über ein Menschenalter «rein» erhalten bleibt. Dieses Problem tritt deshalb auf, weil die Information für das Peptidhormon aus dem Kern in das Cytoplasma gelangt, in welches auch gemäß der vorliegenden Theorie die exogene Information eingeschleust wird. Es wird nun versucht, einerseits von der rein chemischen Seite und anderseits von den Besonderheiten der neuralen Übertragung (Nervensystem) her die «Gewichte» der genetischen Information und der Umweltinformation relativ zueinander zu bestimmen.

a) Die drei biologischen Codes und ihre Transformation ineinander

Das Charakteristische der biologischen Information (als Summe genetischer und Umweltinformation) ist ihr Vorliegen in verschiedenen Codesystemen.

I. *Der Nukleotidcode,* welcher Informationen in ganz bestimmten Nukleotidsequenzen enthält und weitergibt.
II. *Der Aminosäurecode,* welcher die von der RNS erhaltenen Informationen in Form von Aminosäuresequenzen in Peptiden und Proteinen enthält.
III. *Der elektrische Code,* welcher Informationen aus der Umwelt und aus dem Innern des Körpers in Form frequenzmodulierter Stromimpulse an die Erfolgsorgane weitergibt (vgl. hiezu Kapitel 4 und Tabelle 1 und Kapitel 8).

Die materiellen Träger dieser drei Codes sind:

I. *Desoxyribonukleinsäure* (DNS) und *Ribonukleinsäuren* (RNS).
II. *Proteine* (Informationspeptide, -proteine und Enzyme).
III. *Nervensystem* bzw. Lipoproteid-Membransysteme (Zellmembranen, Zellkernmembranen, endoplasmatisches Retikulum, Golgi-Apparat).

Schematisch kann die Reihenfolge der Überführung der Information in die drei Codes in Abb. 7 dargestellt werden.

Zahlreiche Versuchsergebnisse aus den verschiedensten Gebieten und namentlich die Ähnlichkeit der verschiedenen Membransysteme in ihrem chemisch-strukturellen Aufbau führen zu dem Schluß, daß dieses Informationsübertragungsschema für den ganzen Organismus zu gelten hat, nämlich *intrazellulär, transzellulär* (von Zelle zur Nachbarzelle) und *transsomatisch* (von Organ zu Organ). Eine weitere sehr wichtige Eigenschaft zeichnet sich aus dem Schema Abb. 7 ab. Es ist bisher nicht gelungen, zu zeigen, daß die in Proteinen

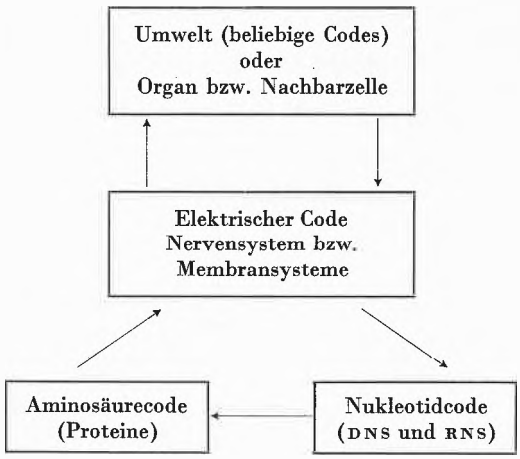


Abb. 7. Informationsübertragung aus einem Code in den andern

vorliegende Information chemisch in eine RNS zurückübersetzt werden kann, obwohl viele Hinweise dafür sprechen. Faßt man verschiedene Ergebnisse der Nervenphysiologie, Biochemie und Biologie unter dem Gesichtspunkt der vorliegenden Theorie zusammen, so findet man, daß es tatsächlich eine solche Rückübersetzung geben muß, und zwar auf dem elektrischen Wege (vgl. auch Kapitel 4 und 5). Es besteht also die Wahrscheinlichkeit, daß die *elektrische Übertragung der Information von einem Protein in eine* RNS *den von einigen Biochemikern langgesuchten inversen Informationsübertragungsmechanismus* darstellt.

Es zeichnen sich also zwei wichtige Funktionen der Informationsproteine ab: die Übertragung ihrer Information über elektrische Impulse in Muskelbewegungen und die Übertragung in beliebige andere Zellen zwecks Weitergabe der Information an eine RNS. Es kommt also einzig auf die Empfängerzelle an, ob sie die Einrichtung besitzt, die elektrisch codierte Information über eine RNS in Proteine des Phänotypus, in Muskelbewegungen, in neue Enzyme oder in modifizierte organtypische Proteine zu übersetzen (Kapitel 4 und besonders Tabelle 1).

In bezug auf die Übersetzungsorte der Information in und aus dem elektrischen Code kann vorläufig nur wahrscheinlich gemacht werden, daß die Informationsproteine in den Zellmembranen elektrisch übersetzt werden und daß der Ort der Transformation der elektrischen Impulse in eine RNS in der Gegend des endoplasmatischen Retikulums liegen muß. Für diese Annahme sprechen elektronenmikroskopische Untersuchungen, wonach stark proteinsynthetisierende Zellen (Drüsen wie Nerven- und Pankreaszellen und Muskelzellen) ein mächtig entwickeltes endoplasmatisches Retikulum besitzen (23). An diesen ribosomenreichen Orten findet bekanntlich auch die Proteinsynthese an der RNS-Matrize statt. Bezüglich der Bedeutung dieses Membrannetzes (endoplasmatisches Retikulum) und der RNS-Synthese siehe die Abschnitte 6b und 6d.

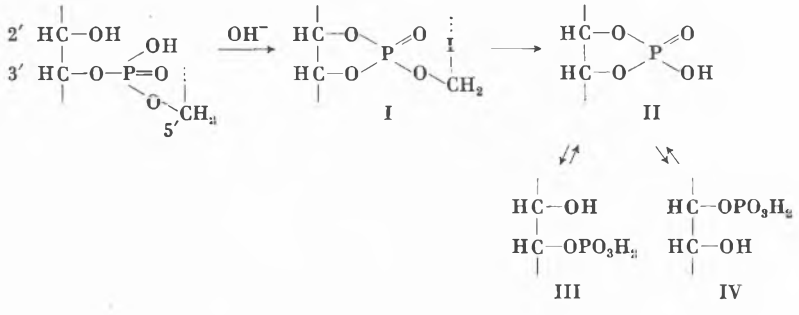
Die chemische Struktur der Proteine mit ihren lipophylen Seitenketten und elektrophysiologische Ergebnisse machen es wahrscheinlich, daß die Transformation der sequenzbedingten Konformation der Proteine in elektrische Impulse an den Zellmembranen stattfindet (vgl. hiezu besonders Kapitel 9 «transzelluläre Informationsübertragung»). Zu den bereits erwähnten Membranen wäre noch die Zellkernmembran und diejenige des Golgi-Apparates und der Mitochondrien zu erwähnen. All diese Membransysteme machen zusammen 60% (22) des gesamten Zellmaterials aus. Ihre Bedeutung ist noch keineswegs geklärt.

b) Die chemischen Eigenschaften[2] der beiden Nukleotidcodes (DNS und RNS)

Die große Stabilität der genetischen Information liegt einmal darin, daß die DNS als Doppelhelix innerhalb eines Histonmantels liegt. Von ihr sind in einer ausdifferenzierten Zelle höchstens 1% aktiv, während 99% für immer blockiert sind. Ferner fehlt der DNS die OH-Gruppe in 2-Stellung der Ribose. Dadurch ist sie z.B. gegen verdünntes Alkali stabiler als die RNS.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei der Ribonukleinsäure. Von den verschiedenen im Cytoplasma vorliegenden Ribonukleinsäuren wird nur auf die *m*-RNS als Matrize für die Proteinsynthese eingegangen. Die genetische Information wird bekanntlich von der DNS des Kernes auf eine *m*-RNS (Messenger-RNS) übertragen. An dieser vollzieht sich mit Hilfe der Ribosomen in noch nicht ganz geklärter Weise die Synthese der Proteine.

Bei der RNS sind alle chemischen Voraussetzungen für einen Nukleotidaustausch, wie er für die Eincodierung exogener Information postuliert wurde, gegeben. Die RNS ist stets einsträngig und ohne Proteinmantel. Die freie OH-Gruppe in 2′-Stellung des Nukleotids bzw. 2-Stellung der Ribose gibt die Möglichkeit zur Triesterbildung mit Phosphorsäure. Solche Triester werden leicht gebildet und sind ebenso leicht verseifbar, im Gegensatz zu den offenen Diestern. Diese Reaktionen sind verantwortlich für die Alkalilabilität der RNS (Unterschied zur DNS).



Die Hydrolyse wird durch Bildung eines zyklischen Triesters (I) eingeleitet. Dieser zerfällt sofort in einen zyklischen Diester (II) unter Lösung der Esterbindung zum nächsten Nukleotid. Auch dieser zyklische Ester ist nicht stabil und hydrolysiert leicht zu den stabilen Monoestern (III) und (IV). Diese Reaktionen, welche als Nachbargruppeneffekte in der organischen Chemie große Bedeutung haben, verlaufen mit großen Reaktionsgeschwindigkeiten. Ihre Aktivierungsenergien sind sehr klein. Die Triesterbildung ist außerdem aus sterischen Gründen stark begünstigt, denn beide OH-Gruppen in 2′- und 3′-Stellung sind durch die furanoide Struktur der Ribose in *cis*-Stellung fixiert.

Die ausführliche Diskussion dieses Reaktionsverhaltens der RNS soll auf die Wahrscheinlichkeit hinweisen, daß auf dem Wege über Umesterungen oder Neusynthesen durch elektrochemische Milieuänderungen im Cytoplasma Ribonukleinsäuren mit Nukleotidsequenzen entstehen könnten, welche neben genetischer Information noch exogene Information enthalten. Auf diese Weise könnten auch Oligonukleotide durch «crossing-over»-ähnliche Vorgänge ausgetauscht werden. Von der Phagen- oder Drosophila-Genetik her kennt man das sogenannte «Micro-crossing-over», d.h. den Austausch bis in einzelne Nukleotidpaare, also bis in molekulare Dimensionen hinunter. Es müssen also in einem Lebewesen mit fortschreitendem Alter Ribonukleinsäuren entstehen, in welchen Nukleotidsequenzen der genetischen Information durch solche der Umweltinformation ausgetauscht wurden. In vielzelligen Organismen würde dies durch das Nervensystem für den ganzen Organismus gleichmäßig geschehen, abhängig natürlich vom unterschiedlichen Informationsfluß in die einzelnen Organe (vgl. Kapitel 7). Dieser Prozeß müßte – da er für den ganzen Organismus gleichmäßig erfolgt – etwas mit dem Alternsprozeß eines Individuums (2) zu tun haben. Forcierte oder Dauerreize würden für bestimmte Organe diesen Prozeß beschleunigen, wodurch solche Zellen maligne entarten können (2).

Die beschriebenen chemischen Eigenschaften der DNS und RNS decken sich mit dem Befund über die Stoffwechselrate von RNS und DNS in Leberkernzellen. Das Verhältnis Umsatz RNS zu Umsatz DNS liegt bei 60:1.

c) Der Aminosäurecode und die Stabilität der gespeicherten Information

Im Gegensatz zur Labilität der RNS und im verminderten Sinne auch der DNS liegt in der Säureamidbindung der Peptide und Proteine eine gegen Austausch sehr stabile Bindung der einzelnen Aminosäuren untereinander vor. Ihre Stabilität geht auf eine Resonanzhybridisierung der Amidbindung zurück. Tatsächlich bestätigt die Biochemie, daß bisher nie ein Austauch von

[2] Allgemeine Literatur über DNS und RNS vgl. die Monographien und Übersichten (24).

Aminosäuren oder kleineren Peptiden beobachtet wurde. Proteine entstehen stets *de novo* an einer *m*-RNS-Matrize. Durch Wasserstoffbrücken können bestimmte Konformationen stark stabilisiert werden (α-Helix usw.). Ohne auf die höheren Strukturen der Proteine einzugehen[3], ist vom Standpunkt der biologischen Information maßgebend, daß für eine Übersetzung in den elektrischen Code die Primärstruktur, d.h. die Aminosäuresequenz, das stärkste Gewicht hat, vermitteln doch schon die einfachsten Peptidhormone ganz spezifische Informationen. Ohne die Stabilität des Aminosäurecode wären die Grundvorgänge der Lernprozesse nicht möglich.

d) Der biologische Impulssatz[4] *und Lernprozesse*[5]

Die Summe aus genetischer und exogener Information schlechthin wurde als biologische Information bezeichnet (vgl. Abb. 6). Im Kapitel 4 wurde gezeigt, daß die Bewegungen des Säuglings wahrscheinlich noch durch rein endogene Informationsproteine verursacht werden. Die tägliche Auseinandersetzung mit der Umwelt im Laufe des Lebens stellt einen ununterbrochenen Lernprozeß dar. Der Mensch kann sich der ständigen Informationsaufnahme durch die Umwelt nicht entziehen. Ein Mangel an einzelnen normalen Umweltreizen würde aber ebenso schädlich sein wie ein Zuviel einseitiger, im Sinne gleichartiger Reize. So sind z.B. die atrophischen Erscheinungen an Muskeln und Organen auf den Wegfall der Informationsaufnahme beim Nichtgebrauch zurückzuführen. Umgekehrt führen starke wiederholte gleichartige Reize, wie Röntgenstrahlen, kanzerogene Verbindungen usw., zu maligner Entartung, weil durch sie eine ununterbrochene Informationsspeicherung in befallbare Organe eintritt.

Die einzige Möglichkeit des Menschen, Information nach außen abzugeben, besteht nur im Gebrauch der Muskeln. Die in Form mechanischer Impulse aufgenommene Information wird ergänzt durch weitere Aufnahme von Reizen als Steuerenergie durch die Sinnesorgane. Mit andern Worten: Unbewußte oder bewußte Kontrolle der Bewegungen führt zu einer ständigen Verbesserung der erlernten Fertigkeit. Daß ein Kind schneller als ein anderes gehen lernt, hängt von der ererbten Fähigkeit bestimmter Neuronengruppen ab, rasch und leicht zusammenzuarbeiten. Hingegen muß es sich beim Vorgang des «Gehenlernens» selbst um die Eincodierung exogener Information in Bereiche des Neocortex, des Zwischenhirns und der Motoneuronen des Rückenmarks handeln. Die ständig sich verändernden Lebensverhältnisse durch Wachstum, sportliche Tätigkeit, späterer Beruf (z.B. Seemann), zunehmendes Alter, verändertes Körpergewicht usw. erfordern eine ständige Anpassung des Ganges (Seemannsgang) an die neuen Verhältnisse. Die Informationen von außen müssen daher gespeichert werden.

Ein Lernprozeß setzt bekanntlich einen Speicherprozeß voraus. Für die Anpassungsvorgänge müssen deshalb die verantwortlichen Informationsproteine in ihrem Informationsgehalt ständig verbessert werden. Chemisch ausgedrückt, bedeutet dies, daß die einlaufenden Informationen in den entsprechenden Neuronengruppen über die beschriebenen Mechanismen die Synthese von Proteinen steuern, deren Aminosäuresequenzen über den Nukleotidaustausch einer RNS fortwährend modifiziert werden. *Je geringer über große Zeiträume die Umweltänderungen sind, um so ähnlicher müssen die aufeinanderfolgenden Sequenzen der Informationsproteine bei wiederholten Umläufen gemäß Abb. 7 sein.* Extrem liegen die Verhältnisse bei einem Lernvorgang bis zur Perfektion. Je vollkommener man eine erlernte Bewegung beherrscht, um so «reiner» und «spezifischer» muß diese RNS und das an ihr produzierte Protein sein. Die schlechthin unvorstellbare Exaktheit und Zielsicherheit jeder einzelnen Muskelbewegung der Fingertechnik eines MENUHIN oder OISTRACH kann nur durch die molekular exakt und stabil gespeicherte Information erklärt werden. Während der zeitlichen Aufeinanderfolge der Lernschritte werden sequenzisomere Informationsproteine erzeugt. Die Sequenzunterschiede müssen sich mit zunehmender Perfektion des Geigenspiels (= Umwelt) allmählich soweit verringern, daß die stets mit jedem Informationsumlauf (nach Abb. 7) neu synthetisierten Proteine theoretisch identisch werden. Die chemische Stabilität einer auf diese Weise zustande gekommenen Aminosäuresequenz und damit die Stabilität der gespeicherten Information wird durch die besonderen Eigenschaften des elektrischen Übertragungsmechanismus unterstützt. Nicht jeder von den Nervenrezeptoren aufgenommene Reiz in Form von Licht-, Schall-, Wärme- oder mechanischer Energie wird zum fortgeleiteten Aktionspotential. Wie später ausgeführt wird, bedarf es sogenannter überschwelliger Reize, damit ein Neuron diese über sein Axon weiterleitet. Dieses Alles-oder-Nichts-Prinzip der Nervenphysiologie gewährleistet also zusätzlich die Stabilität der einmal gespeicherten Information.

Nach diesem Prinzip der Code-Molekül-verbrauchenden Informationsabgabe (Muskel) unter gleichzeitiger erneuter Speicherung frisch aufgenommener Information nach Abb. 7 könnten auch die Proteohormone synthetisiert werden. Danach würde z.B. die Insulinabgabe einem Verbrauch des Codemoleküls gleichzusetzen sein, welches, in elektrische Impulse übersetzt, neben seiner spezifischen Wirkung sofort wieder seine eigene Speicherung verursacht. Durch ein übermäßiges Kohlehydratangebot kann, wie man weiß, eine Er-

[3] Die Proteinliteratur ist unübersehbar groß und bedarf einer sorgfältigen Sichtung. Dann wird man vielleicht vom Standpunkt der vorliegenden Theorie mehr über die Übersetzungsmöglichkeiten in den elektrischen Code aussagen können.

[4] Hierüber wird im Zusammenhang mit der physikalischen Deutung des Begriffes biologische Information später diskutiert.

[5] Mathematische Ansätze zur Theorie der Lernprozesse siehe z.B. bei BEIER (27). Die darin aufgeführten Theorien haben allerdings keine Beziehung zu dem hier abgehandelten Thema. Sie betreffen in erster Linie rein geistige Vorgänge.

schöpfung der Insulinproduktion eintreten. Es scheinen sich offenbar ähnliche Vorgänge wie bei der Muskelerschöpfung abzuspielen. Der Nervenphysiologie spricht dann von «müden Neuronen». Diese Erscheinungen decken sich mit den experimentellen Ergebnissen von KULENKAMFF an schwimmenden Mäusen (vgl. Teil 1) und jenen der Versuche von HYDÉN am erschöpften Barracuda (vgl. 1. Teil). Es sind noch zahlreiche ähnliche Experimente gemacht worden (19). Diese Erschöpfungszustände könnten mit der unterschiedlichen Synthesegeschwindigkeit der Code-Moleküle (RNS und Proteine) zusammenhängen. Nach Zahlen, wie sie von EIGEN (22) für die Bildungsgeschwindigkeit kovalenter Bindungen der Nukleotid- und Aminosäureverknüpfung angegeben werden (Synthese von RNS 10^4 Nukleotide/sec und Proteine mit 10^2 Aminosäuren/sec), sind die beschriebenen Erscheinungen in dem Sinne deutbar, daß die Informationsproteine («Steuerproteine» in den Motoneuronen und dem Insulin in den Pankreaszellen) schneller verbraucht werden, als sie nachsynthetisiert werden können (vgl. auch Abschnitt 5c, Teil 1). Außerdem könnte für die erneute RNS-Synthese bzw. ihre Steuerung die Überschreitung von gewissen Schwellenwerten bei der elektrischen Übertragung notwendig sein.

Für den angedeuteten Mechanismus der Proteohormonsynthese nach dem Impulssatz unter Kontrolle durch die DNS spricht auch die viel größere und schnellere Anpassungsfähigkeit dieser Informationsübertragung als eine Synthese ausschließlich durch bzw. über die DNS. Für eine elektrische Codierung der Insulin-RNS spricht auch das stark entwickelte endoplasmatische Retikulum in den Pankreaszellen. Auch in solchen proteinproduzierenden Drüsen sind je nach Beanspruchung hypertrophische Erscheinungen bekannt, wobei sich das endoplasmatische Retikulum mächtig entwickeln kann (vgl. auch z. B. die Ausführungen über das Sportherz Abschnitt 5h). Die Kontrolle über die Erhaltung der «Reinheit» der Information durch die DNS müßte ebenfalls auf elektrischem Wege möglich sein.

Im übrigen wäre es interessant, zu untersuchen, ob die Aminosäuresequenz in den Peptidhormonen über das ganze Leben eines Menschen unverändert bleibt, d. h. ob nicht alte Menschen (Tiere wären der geringeren Entwicklung ihrer Großhirnrinde wegen weniger geeignet) geringfügige Sequenzänderungen ihrer Hormone aufweisen, wie sie auch phylogenetisch ältere und jüngere Tiere zeigen.

Im Abschnitt 4c, 5d und 5h wurde die Herztätigkeit als Informationsabgabe gedeutet. Der Verbrauch an Codemolekülen (Informationsproteine) wird durch positive Rückkoppelung wieder kompensiert (Impulssatz). Auch hier kann die «Reinheit der Information» nach dem beschriebenen Mechanismus gewährleistet werden, wobei die Steuerung des Bedarfs bei erhöhter Dauerleistung über den Impulssatz geht und die Sequenzkontrolle durch die genetische Information geschehen kann.

e) Exogene Informationsproteine und genetisch bedingte Enzyme

Im Abschnitt 5f (Teil 1) wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, daß es durch Aufnahme von Umweltinformation auch in allen Organen zur Informationsspeicherung kommen kann. Bleibt die Aufnahme von Umweltreizen während eines ganzen Lebens in physiologischen Grenzen und findet die Speicherung in allen Organen gleichmäßig statt, so läßt sich ein allmähliches Überhandnehmen von Informationsproteinen denken, welche neben genetischer Information exogene Information enthalten. Diese muß gegen das Alter hin in allen Organen entsprechend dem jeweiligen Informationsfluß ständig zunehmen (vgl. Kapitel 7).

Es läßt sich denken, daß durch die allmähliche Abnahme der genetischen Information die Proteine ihren organtypischen Charakter verlieren. Mit Zunahme der exogenen Information müssen Schwierigkeiten der intrazellulären Informationsübertragung entstehen, etwa in dem Sinne, daß der mit der Erzeugung der Codemoleküle enggekoppelte energieliefernde Apparat (Mitochondrien) störanfällig wird. Eine weitere Folge des Zunehmens der exogenen Information in Form von organfremden Proteinen könnte in der Störung der Wechselwirkung mit den genetisch determinierten Enzymen liegen. Die Störung durch die exogenen Informationsproteine könnte auf einer Schwächung der Substrat-Enzym-Bindung beruhen, in dem Sinne, daß die Konformation (Geometrie, Gestalt) vom Wirkungsort des Enzyms mit derjenigen des Substrates einander nicht mehr entsprechen. Alle diese Möglichkeiten der Störungen der energieverbrauchenden Informationsübertragung können mit dem normalen Alterungsprozeß des Organismus zu tun haben (vgl. transsomatische Informationsübertragung).

Die hohe Diskordanzrate bei Nichtinfektionskrankheiten (Magen, Darm, Herz, Kreislauf, sowie Krebs) bei eineiigen Zwillingen (vgl. Abschnitt 5a) muß schließlich ihre Ursache in der Speicherung exogener Information in den meist exponierten Organen haben. Es können z. B. stets gleichartige Reize unmerklich über viele Jahre gespeichert und daher summiert werden.

f) Organismusfremde chemische Verbindungen und das biologische Informationsprinzip

Wie im Kapitel 8 näher ausgeführt wird, läßt sich eine Zelle primär als Informationssystem betrachten. Von diesem Gesichtspunkt sind auch alle bekannten energieliefernden Prozesse zu diskutieren. Mit andern Worten: *Die ganze Zelle weist einen so hohen Ordnungsgrad auf, daß keine Reaktion (im Stoffwechsel) ablaufen kann, ohne durch einen Informationsübertragungsvorgang verursacht zu sein.* Es sind daher nur zwei Arten *direkter* Einwirkung von Substanzen auf eine Zelle möglich; Substanzen, welche grobe Eingriffe in den Chemismus darstellen, wie unphysiologisches *p*H und unphysiologische Redoxreaktionen usw. Diese Arten von Reaktionen werden

hier von der Diskussion ausgeschlossen. Die zweite Art der direkten Einwirkung auf das Zellgeschehen sind nur durch Substanzen möglich, welche chemisch mit Zellbestandteilen, also mit organismuskonformen Verbindungen, verwandt sind. Hierher gehören alle Stoffe, welche z. B. kompetitive Hemmungen verursachen oder sonstwie in eine Energiekette eingreifen, dank der strukturellen Ähnlichkeit des fremden Substrates mit Gliedern der verschiedenen Zyklen. Auch diese Gruppe von Stoffen wird hier nicht diskutiert.

Nach dem biologischen Informationsprinzip wären daher zahlreiche Pharmaka, deren Struktur in keiner Weise mit organismuskonformen Verbindungen verwandt sind, *nicht direkt* auf die Zelle wirksam, sondern könnten ihre Wirkung nur entfalten, wenn sie vom Organismus als exogene Information (vgl. Kapitel 1) aufgenommen und via Nervensystem in einen organismuskonformen Code übersetzt worden sind. Es gibt eine Reihe von Beispielen aus der Literatur (25), welche zeigen, daß solche chemischen Verbindungen in gewissen Neuronenbezirken eine RNS- und Proteinsynthese hervorrufen.

Es wurde schon an verschiedenen Orten dieser Arbeit (1. Teil) angedeutet, daß das Nervensystem nicht nur als Reizleitungssystem aufzufassen ist, sondern als Übersetzungsapparat des Organismus für die Übertragung exogener Information letzten Endes in den Aminosäurecode (über eine mögliche weitere Aufgabe des Nervensystems siehe Kapitel 10: die «transsomatische Informationsübertragung»). Nach dem biologischen Informationsprinzip müßten körperfremde Stoffe via Chemorezeptoren elektrische Erregerimpulse erzeugen. Es ist sehr wohl möglich, daß außer den Chemorezeptoren der Geruchs- und Geschmacksorgane solche analoger Funktionen im ganzen Organismus (Haut, Hohlorgane usw.) vorhanden sind. Die an solchen Rezeptoren aufgenommenen Reize stellen im allgemeinen sehr kleine Energiemengen dar. So beträgt die Reizenergie für eine Schallfrequenz von 435 Hertz $2{,}8 \cdot 10^{-24}$ Erg. Für den Sehsinn genügen wenige Lichtquanten. Geruchswahrnehmungen gehen bis in den Bereich einiger Moleküle hinunter. Zur Erzeugung der Aktionspotentiale wirkt der Rezeptor als Verstärker der Reizenergie. Je nach Lage der angesprochenen Rezeptoren und des erzeugten Informationsflusses (elektrischer Code) ergeben sich verschiedene Erfolgsorte im Körper.

Von den wasserunlöslichen chemisch weitgehend indifferenten lipoidlöslichen Verbindungen sind die Steroide (2) und die karzinogenen Verbindungen (2) von besonderem Interesse. Viele Befunde der biochemischen Steroidforschung lassen sich nach dem genannten Prinzip besser erklären. So ist z. B. die wirksame Steroidhormonkonzentration mit 10^{-8} bis 10^{-12} molar sehr klein. Ihre Wirkkonzentration ist vergleichbar mit derjenigen von moschus- und urinartig riechenden Steroiden.

Die sich oft überlagernden Wirkungen von Steroiden, sowie ihre Wirkungsvariabilität je nach Stoffwechsellage im Organismus, ist mit einer elektrischen Übersetzung im Nervensystem am besten deutbar. Zusammenhänge mit Streß, wie Trauma, Hunger, psychische Spannungen usw., oder die oft simultane und ubiquitäre Wirkung von Steroidhormonen läßt sich über die Kombination von Informationen zu abgewandelten elektrischen Signalfolgen im Nervennetz am besten verstehen. Was die Versuche zur Erforschung des Wirkungsmechanismus angeht, so müßten die Untersuchungen mit Hilfe der Tracertechnik nach der vorliegenden Hypothese der elektrischen Transformation zu irreführenden Schlüssen Anlaß geben, weil damit nur die Metaboliten des Hormons erfaßt würden, nicht aber der Wirkungsort und die eigentliche Wirksubstanz. Man wird bei der Testung von Steroiden an isolierten Organen nach Chemorezeptoren und intramuralen Ganglien suchen müssen (vgl. Kapitel 7).

Aufgrund des biologischen Informationsprinzipes ergeben sich auch für die Wirkung kanzerogener Verbindungen neue Gesichtspunkte. Danach ist es für eine Zelle als streng determiniertes Informationssystem unmöglich, die Information «Kanzerogen» direkt zu lesen. Abgesehen von einzelnen groben unspezifischen chemischen Reaktionen auf bestimmte Zellorte stellen solche Verbindungen als chemische Substanz für den Informationsfluß einer Zelle bzw. die zahlreichen Informationsübertragungsvorgänge weder eine «lesbare Information» noch ein sinnvolles Glied der energieliefernden Zyklen dar (2). Nach dem biologischen Informationsprinzip müssen solche Stoffe zuerst in einen organismuskonformen Code übergeführt werden, das bedeutet, daß an bestimmten Strukturen, z. B. den Nervenrezeptoren, die Molekülkonformation von Benzpyren usw. zuerst in elektrisch codierte Information übersetzt werden muß. Das Charakteristische an den Experimenten mit kanzerogenen Stoffen, z. B. auf die Haut, ist der unaufhörliche Informationsfluß, der über den bereits früher beschriebenen Mechanismus die Entstehung von organfremden Proteinen verursacht. Nur über einen solchen Mechanismus sind die quantitativ faßbaren Zusammenhänge zwischen Dosis und Zeitpunkt des Auftretens des Tumors möglich. Über die Möglichkeit der Kanzerisierung von Zellen in Kulturen vgl. Kapitel 9.

Zum Schluß dieses Abschnittes muß noch kurz auf die Enzyminduktion eingegangen werden. Darunter versteht man in der Enzymologie die Auslösung und Steigerung der Enzymsynthese durch sogenannte spezifische Induktoren. Diese sind im allgemeinen die Substrate dieser Enzyme. Die Bildung oder Anhäufung von Substrat steigert über die Enzymvermehrung die Überführung von Substrat in Metabolit. Man erklärt diese Erscheinung der Enzyminduktion nach dem Modell von JACOB und MANOD, das hier nicht näher erörtert werden soll. Seit längerer Zeit werden immer mehr lipoidlösliche, organismusfremde Stoffe, z. B. Pharmaka, bekannt, welche ihren eigenen Abbau durch Induktion hervorrufen. Man spricht von einer mikrosomalen Enzymsynthese,

die beim Säugetier und Mensch auf Leberuntersuchungen beschränkt ist.

Nach dem Prinzip der biologischen Information sind alle diese körperfremden Stoffe Information der Umwelt. Die Induktion der entsprechenden Enzyme in der Leber könnte auf elektrischem Wege geschehen, d.h. die lipophilen Pharmaka werden an Nervenrezeptoren in elektrische Impulse übersetzt, welche im endoplasmatischen Retikulum (vgl. früher) eine RNS-Synthese und letzten Endes eine Proteinsynthese in den «Mikrosomen» bewirkt. Eine solche Proteinsynthese wurde stets nachgewiesen, gleichzeitig damit beobachtet man eine Proliferation des endoplasmatischen Retikulum. Es wird geradezu als Träger der «drug enzymes» bezeichnet. Bekanntlich läßt sich die Enzyminduktion nur im intakten Tierorganismus einleiten. Anschließend lassen sich dann die induzierten Enzyme in der mikrosomalen Fraktion nachweisen durch den spezifischen Abbau des verabreichten Arzneimittels. Mit andern Worten: Die Enzyminduktion funktioniert nur *in vivo*. Alle diese und zahlreiche andere Beobachtungen deuten aber darauf hin, daß die Enzymsynthese elektrisch über die entsprechenden Neuronen gesteuert wird (intramuraler Plexus), ebenso auch die Tatsache, daß diese Enzyme beim Fötus und beim Neugeborenen fehlen. Sie erscheinen alle erst *post partum*. Auch die großen Speziesdifferenzen und die beobachteten Stammesunterschiede weisen in die gleiche Richtung, nämlich der Induktion solcher Enzyme via Nervensystem auf elektrischem Wege. Bei den Resistenzerscheinungen der Insekten, z.B. gegen die sogenannten Kontaktgifte, muß neben den bisher diskutierten auch ein solcher Mechanismus in Betracht gezogen werden. Auf die Resistenzerscheinungen von Einzellern wird im Kapitel 8 näher eingegangen.

Auf eine besondere Gruppe artfremder biologischer Makromoleküle (artfremde Proteine, Bakterientrümmer) und Informationssysteme (Bakterien) wird im Kapitel 11 kurz eingegangen.

7. Der elektrische Code und der Informationsfluß im Organismus

Im Kapitel 4 wurde die Möglichkeit erörtert, die Proteine könnten die Ursache der internen Erregerimpulse im Organismus sein. *Der Aminosäurecode stellt den internen Universalcode dar*, denn nach den bisherigen Ermittlungen müssen die in ihm codierten Informationen von jeder beliebigen Zellmembran (Nervenzelle, Organzellen, Muskelzellen) in den elektrischen Code übertragen werden können. Umweltinformation in Form beliebiger physikalischer oder chemischer Signalfolgen (elektromagnetische Strahlungen, mechanische und chemische Einwirkungen) werden hingegen nur von speziellen Nervenrezeptoren in den elektrischen Code übertragen. Außer den Exterorezeptoren kennt der Physiologe noch Interorezeptoren, welche zwei Gruppen bilden: die Propriorezeptoren, welche Meldungen über den Spannungszustand von Muskeln und Sehnen, über die Füllung der Lunge bei der Atmung usw. aufnehmen und weitergeben; die Viscerorezeptoren, welche Reize aus Darm, Herz, Blutgefäßen, Blase usw. aufnehmen (4). Die Rezeptoren zeigen eine äußerst feine Abstufung bezüglich der Wahrnehmung der Intensität des Reizes. In den Rezeptoren findet eine Transformation der Stärke (Intensität) des Reizes in die Zahl der Impulse/sec statt, wobei in gewissen Grenzen Proportionalität herrscht (4).

Das Prinzip der Transformationen der verschiedensten Reize bzw. deren Energien in elektrische Impulse geht auf den Umstand zurück, daß alle Effekte *im molekularen Bereich* an hoch organisierten Strukturen stattfinden, d.h. an Lipoidmembranen mit Dimensionen von etwa 10^{-5} cm. In diesem Bereich der zwischenmolekularen Wechselwirkung zwischen Reiz in Form chemisch-physikalischer oder mechanischer Energie und den Molekülen *des Rezeptors verschwinden die scharfen Unterschiede zwischen mechanischen, elektrischen und chemischen Veränderungen*. Im Gegensatz zu den normalen chemischen Bindungen sind die *zwischenmolekularen Kräfte* (van der Waalssche Molekularattraktion) zwischen zwei oder mehreren beliebigen Molekülen *nicht absättigbar*. Man hat also im Prinzip das gleiche Verhalten vor sich wie bei der Schwerkraft (EUCKEN). Im üblichen (makroskopischen) Maßstab stellen elektrische, chemische und mechanische Prozesse Alternativen dar, zwischen denen strenge Unterscheidungen aufrechterhalten werden können. Im Molekularbereich der Nervenmembran verschmelzen diese Effekte mehr oder weniger (v. NEUMANN). Aus diesen Darlegungen ergeben sich gewisse Folgerungen über die *Ursache des sogenannten «Lerntriebes»*, auf die im Kapitel 8 kurz eingegangen wird.

Der Funktion des Nervensystems liegt das «Alles-oder-Nichts»-Gesetz der elektrischen Erregung der Nervenzellmembran zugrunde. Es besagt, daß die Zustandsveränderung auf einen Reiz entweder ganz oder gar nicht eintritt, daß sich also ein gequantelter Vorgang abspielt, der beim Vorliegen verschiedener Elemente mit unterschiedlicher Reizschwelle zwar abstufbar ist, aber immer nur in festgelegten Quanten einzelner «Alles-oder-Nichts»-Antworten (v. MURALT, 4). Ein Reiz ist also unter- oder überschwellig. Die Stromstärke, von der ab eine fortgeleitete Erregung ausgelöst wird, ist die Schwellenstromstärke. Sie ist ein relatives Maß für die Erregbarkeit des Neurons. Die Schwelle wechselt unter verschiedenen Bedingungen. Sie ist das Resultat eines labilen Gleichgewichtszustandes an der Membran. Die Phänomene der «Alles-oder-Nichts»-Regel, der Refraktärphase des Schwellenwertes usw., die Verstärkung zum Aktionspotential haben als Grundlage die Ionentheorie der Erregung (3), (4), (5).

Die Folge dieser Regel ist die frequenzmodulierte Impulsfolge. Der mehr oder weniger starke Erregungszustand des Neurons äußert sich daher nur in einer mehr oder weniger raschen Folge der Impulse. Die Frequenz-

modulation ist die unmittelbare Ursache für die Stabilität der Informationsübertragung im elektrischen Code. Im Falle einer Amplitudenmodulation würde die geringste Störung auf die Nervenleitung zur Veränderung der Nachricht führen (v. MURALT, 4). Beim «Alles-oder-Nichts»-Prinzip ist eine Amplitudenmodulation gar nicht möglich. Da ferner erst das Erreichen eines gewissen Schwellenwertes die Fortleitung von Aktionspotential garantiert, ergibt sich, daß nicht alle auf ein Neuron auftreffenden Impulse weitergeleitet werden. Die Folge davon ist eine starke Einengung des Informationsflusses von der Peripherie nach dem Innern des Körpers.

Die Verstärkung des Generatorpotentials zum fortgeleiteten Aktionspotential, die Synthese der Codemoleküle (RNS und Proteine), wie überhaupt alle Informationsübertragungsvorgänge sind energetisch sehr aufwendig. Der Energieverbrauch im Nervensystem ist deshalb ein direktes Maß für den Informationsfluß. Das Gehirn zeigt die höchste Atmungsintensität von allen Organen. Der Sauerstoffverbrauch der Nervenfasern ist viel geringer. Das 1400 g schwere Gehirn eines ruhenden Menschen (70 kg) verbraucht 18–21% des gesamten Sauerstoffes des Organismus und 16% des Herzminutenvolumens, während z. B. das ständig arbeitende Herz nur 10% verbraucht. Der Sauerstoff und die Durchblutung nimmt um 15% zu beim Übergang vom entspannten Zustand zur angespannten Aufmerksamkeit und um 30% bei Schreck und Angst.

Alle Untersuchungen zeigen, daß die Aufrechterhaltung des Bewußtseins mit einem sehr hohen Energieverbrauch des Gehirns verbunden ist. Aufrechterhaltung des Bewußtseins ist aber gleichbedeutend mit Aufrechterhaltung des Informationsflusses. Eine Unterbrechung der Blutzufuhr zum Gehirn von 8 bis 12 Sekunden führt beim Menschen bereits zum Schwinden des Bewußtseins (31). Eine 3- bis 5minütige Unterbrechung der Sauerstoffzufuhr hingegen ruft eine irreversible Zerstörung der Nervenzellen im Gehirn hervor.

Im Gegensatz dazu ist dies bei den peripheren Ganglienzellen nicht der Fall. So hat man die Halsganglien einer Katze nach einstündiger Unterbrechung der arteriellen Blutzufuhr wieder in Funktion setzen können. Trotz des reichen und dichten Blutgefäßnetzes scheint bei diesen Ganglien eine viel geringere Empfindlichkeit auf Sauerstoffmangel vorzuliegen (32). Wie weit die intramuralen Netze auf die Sauerstoffversorgung angewie-

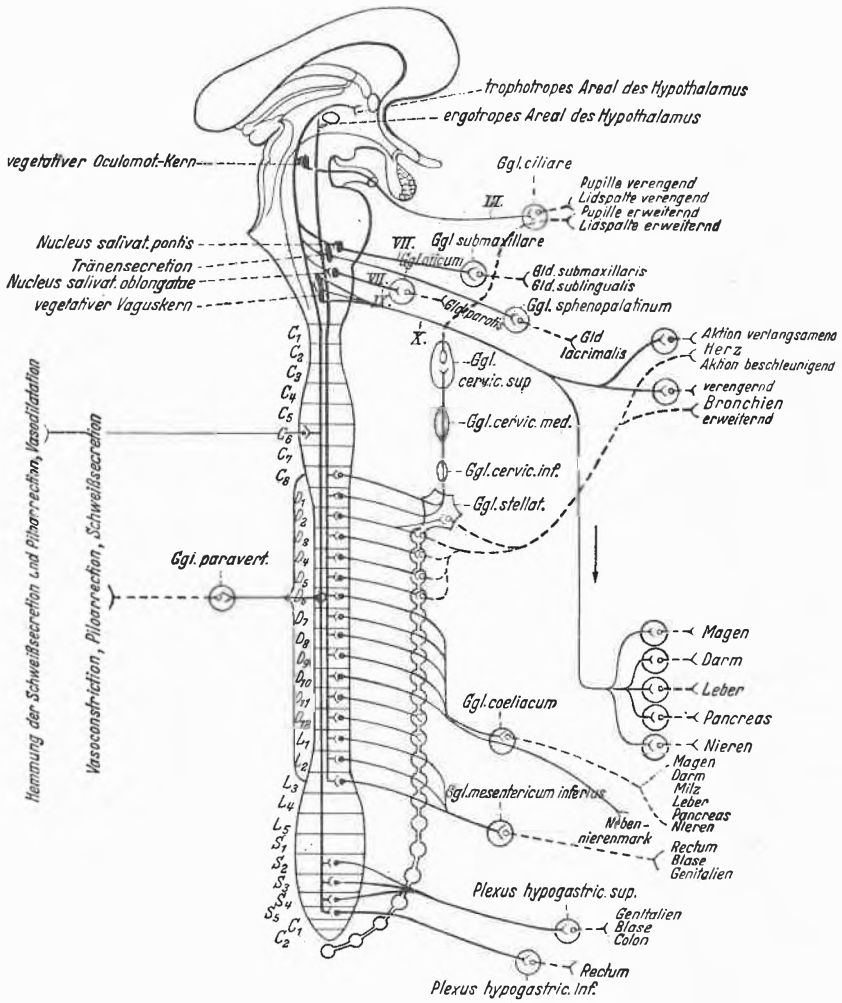


Abb. 8. Das vegetative Nervensystem und seine Leitungen in die einzelnen Organe (nach GAGEL, 33). Das Schema soll die Möglichkeiten der Informationsausbreitung vom Zentralnervensystem nach den innern Organen hin veranschaulichen. Die kleinen Kreise symbolisieren die Organe mit der parasympathischen Innervation. Sie bilden zusammen mit den sympathischen Leitungen in die doppelt aufführten Organe die intramurale Innervation. Als Informationsspeicher ist am Kopf des Bildes als große «Haube» das Großhirn mit der Hirnrinde zu denken. Rezeptoren befinden sich sowohl an der Peripherie wie auch im Innern des Körpers, so daß die Organe von außen und von innen gleichzeitig Reize empfangen

sen sind, konnte aus der Literatur nicht ermittelt werden. Aus Versuchen *in vitro* geht hervor, daß die Gewebsatmung im Rückenmark beim Hund nur etwa ein Drittel derjenigen gewisser Hirnteile beträgt (31).

Diese wenigen Hinweise lassen den Schluß zu, daß vom Gehirn über das Rückenmark zu den peripheren Ganglien die Synthesetätigkeit der Neuronen abnimmt (hier müßte man systematische Versuche über die Abhängigkeit der RNS- und Proteinsynthese von der Stimulation und von der Entfernung von den Rezeptoren bzw. der Großhirnspäre vornehmen können). Es ist dabei aber auch möglich, daß Information in Form überschwelliger Impulse von den einzelnen Schaltneuronen direkt in den Organzellen zu einer RNS- und Proteinsynthese führt. Damit deutet sich eine weitere Möglichkeit zur Informationseinengung an: Es müssen zahlreiche synaptische Übertragungen von anderen Nervenzellen praktisch simultan wirksam sein, damit der Erregungsfocus überschwellig wird und ein fortgeleitetes Potential am postsynaptischen Neuron entsteht. An einem kortikalen Neuron eines Wirbeltieres kann man bis zu 30000 Synapsen zählen. Ihre Zahl müßte eigentlich gegen die peripheren Ganglien hin abnehmen, so daß schon dadurch eine gewisse Einengung des Informationsflusses eintritt.

Das in Abb. 8 dargestellte Schema zeigt eine Übersicht über die vegetative Innervation (33). Oben am Kopf des Bildes muß man sich noch als Haube das Endhirn mit der Hirnrinde vorstellen. Von diesem bzw. von allen peripheren Rezeptoren her (wie Sinnesorgane, Extero- und Interorezeptoren) wird der Informationsstrom gegen die inneren Organe geleitet. Diese sind doppelt aufgeführt, um die doppelte Innervation durch den Sympathikus und den Parasympathikus besser zeigen zu können. Das Schema zeigt auch die verschiedenen Schaltstationen, die auch «Mischfunktion» haben müssen. Von diesen zahlreichen zwischengeschalteten Ganglienknoten führen sympathische Fasern in die einzelnen Organe. Die kleinen Kreise stellen die Organe mit den parasympathischen Leitungen dar. Diese und die gestrichelten Bahnen von den sympathischen Ganglien (Ggl.) zu den nur mit Namen symbolisierten Organen bilden zusammen das intramurale Nervengeflecht. Abb. 9 stellt eine Vergrößerung des Schemas der vegetativen Leitungen zum intramuralen System des Magens oder des Darmes dar. Es soll in diesem Rahmen nicht auf die einzelnen Arten der Zuführungen eingegangen werden. Die Schemata mögen lediglich die innige gegenseitige nervöse Verflechtung und Abhängigkeit der Organe voneinander durch einen überall gegenwärtigen Informationsfluß zeigen, welcher letzten Endes auch zur Speicherung von Information in den Organen führen kann.

An der Innenwand der Hohlorgane sind dann noch zahlreiche Viscerorezeptoren zu denken, welche Reize aus dem Innern, z.B. durch Nahrungsbestandteile ausgelöste, aufnehmen.

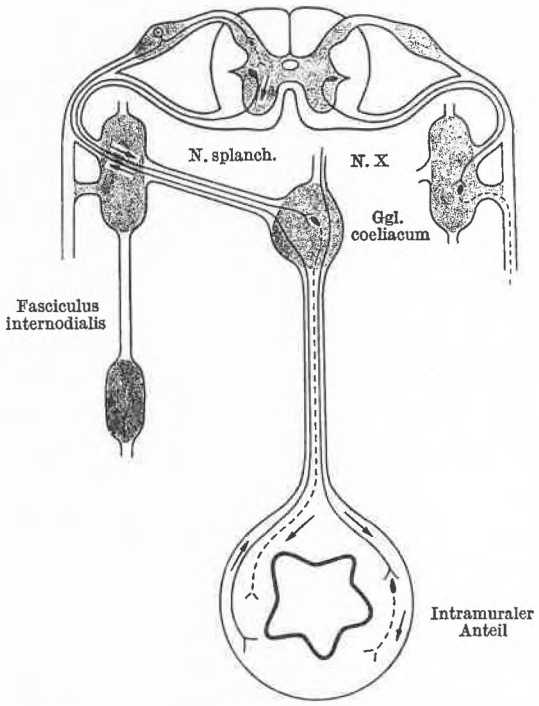


Abb. 9. Innervationsschema des Magen-Darm-Kanals (nach GAGEL, 33). Die sensiblen Fasern beginnen in der Organwand und enden im Hinterhorn des Rückenmarks (Pfeil aufwärts). Die vegetative sympathische Faser beginnt im Seitenhorn des Rückenmarkes, wird im Ganglion coeliacum umgeschaltet und endet in der Organwand (Pfeil abwärts). Die parasympathische Faser kommt direkt vom X. Gehirnnerv (Vagus) und endet auf dem intramuralen Neuron, das seine Faser in die Organwand erstreckt (Pfeil abwärts). Die Pfeile wurden vom Autor eingefügt

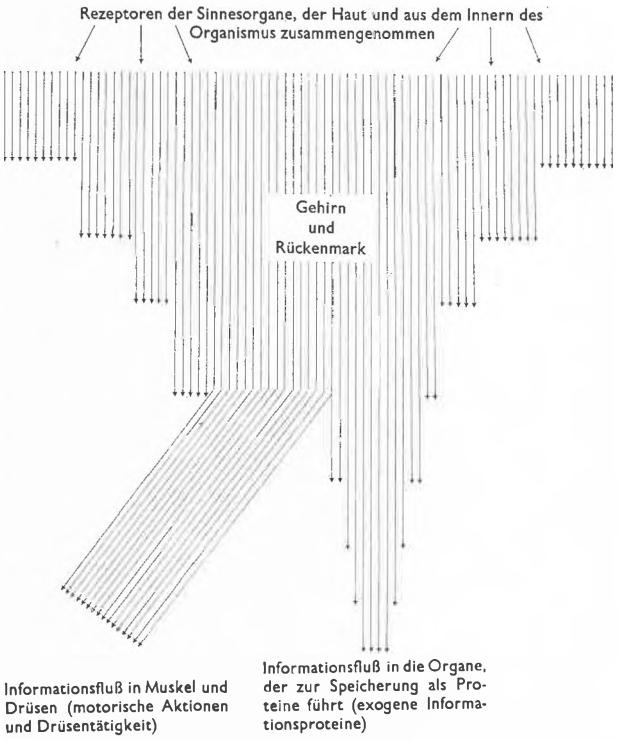


Abb. 10. Informationsfluß im menschlichen Organismus. Starke Abnahme der speicherbaren Information von den Rezeptoren her gegen die inneren Organe

Die geschilderte Situation der starken Verflechtung zwischen Organ und seinem intramuralen Plexus (autonome Ganglien) mögen illustrieren, wie schwer es unter Umständen sein könnte, zu zeigen, daß die Krebsursache unmittelbar mit dem Nervensystem zusammenhängt. Es sind hauptsächlich zwei Umstände, welche schuld sein mögen, daß z.B. der postulierte Zusammenhang zwischen Nervensystem und Krebs bis heute unbemerkt blieb: 1. die Allgegenwart der Nerven, selbst in isolierten Organen; daher stammt ja der Begriff autonome Ganglien für das vegetative und speziell für das intramurale Nervensystem; 2. die Möglichkeit, Zellkulturen anzulegen und Krebszellen weiterzuzüchten. Der erste Umstand ist wohl auch schuld daran, daß man nicht daran dachte, die Wirkung über das Nervensystem bei Arzneimitteln und bei Steroidhormonen zu diskutieren.

Abb. 10 veranschaulicht in einfacher Schematisierung, wie der Informationsfluß von den Rezeptoren gegen die inneren Organe dort eine Informationsspeicherung auslöst. Ein viel größerer Fluß geht aber zur Muskulatur und zu den Drüsen (breiter schräger Balken). Die Dicke der Pfeilbalken soll die Stärke des Informationsflusses für den Normalfall andeuten. Hat einmal in einem späteren Lebensalter in irgendein Organ der Reizfluß so stark zugenommen – z.B. durch ständige psychische und/oder physische Belastung –, so könnte sich durch den vermehrten Proteinaustausch (exogene gegen endogene) allmählich Krebs entwickeln.

Literaturverzeichnis

23. G. Ch. Hirsch in *Handbuch der Biologie*, Band I, Heft 15/16, S. 398.
24. E. Chargaff und J. N. Davidson, *The Nucleic Acids*, Bände I und II, Academic Press, 1955.
J. N. Davidson, *The Biochemistry of the Nucleic Acids*, 5. Auflage Methuen's Monographs, 1965.
25. H. Hydén, *Recent Advances in Biological Psychiatry*, Vol. VI, S. 31–54, Herausgeber: J. Wortis, Plenum Press, New York 1964.
26. H. Netter, *Theoretische Biochemie*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1959, S. 395.
27. W. Beier, *Einführung in die theoretische Biophysik*, Verlag Fischer, Stuttgart 1965.
28. E. G. Gray, *Endeavour 23* (1964) 61.
29. Privatmitteilung von Professor E. Lüscher und Dr. K. Brunner.
30. Privatmitteilung von PD Dr. v. Hahn.
31. Verschiedene Autoren im Artikel C. G. Schmidt, Gehirn und Nerven, in B. Flaschenträger und E. Lehnartz, *Physiologische Chemie* II/2a, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956, S. 613–864.
32. E. Herzog, Periphere Regulationssysteme, Handbuchartikel in M. Monnier, *Physiologie und Pathophysiologie des vegetativen Nervensystems*, 2 Bände, Hippokrates-Verlag, Stuttgart 1963, Band 1, S. 1.
33. O. Gagel, Vegetatives System, Handbuchartikel im *Handbuch der Inneren Medizin*, 5. Band, 1. Teil: *Neurologie* I, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1953, S. 453–703.

KURZE MITTEILUNGEN

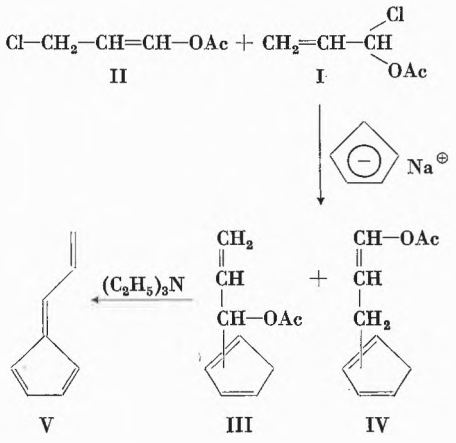
Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

Eine neue Fulvensynthese*

2. vorläufige Mitteilung[1]

Kürzlich berichteten wir[1] über eine einfache Synthese von Fulven, das durch Einwirkung von Triäthylamin auf Acetoxymethylcyclopentadien in guter Ausbeute dargestellt werden konnte. Auf demselben Weg ließ sich nun auch 6-Vinylfulven V[2] gewinnen.

Die Ausgangsverbindung 3-Acetoxy-3-chloroprop-1-en (I)[3] erhielt man nach Kirrmann[4] aus Acetylchlorid und



* Eingegangen am 20. Juni 1966.

[1] 1. Mitteilung: H. Schaltegger, M. Neuenschwander und Doris Meuche, *Helv. Chim. Acta 48* (1965) 955.

[2] Über zwei andere Darstellungsmethoden vgl. M. Neuenschwander, Doris Meuche und H. Schaltegger, *Helv. Chim. Acta 46* (1963) 1760.

[3] Zusätzlich zu den beiden Verbindungen I und II entsteht ein Aldehyd, dessen Konstitution später aufgeklärt werden soll.

Acrolein neben 1-Acetoxy-3-chloroprop-1-en (II)[4,5] (wobei I durch fraktionierte Destillation leicht von II abgetrennt werden konnte). Beim Umsatz von I mit Cyclopentadienylnatrium entstanden – vermutlich infolge einer teilweisen Isomerisierung von I in II während der Reaktion – 1′-Acetoxy-prop-2′-enyl-cyclopentadien (III) und 3′-Acetoxy-prop-2′-enyl-cyclopentadien (IV). Bisher konnte nur IV in reiner Form isoliert werden. III ließ sich mit tertiären Aminen zu 6-Vinylfulven (V) umsetzen, dessen IR-, UV- und NMR-Spektrum mit den Spektren des früher auf anderem Wege bereiteten 6-Vinylfulvens[2] übereinstimmten.

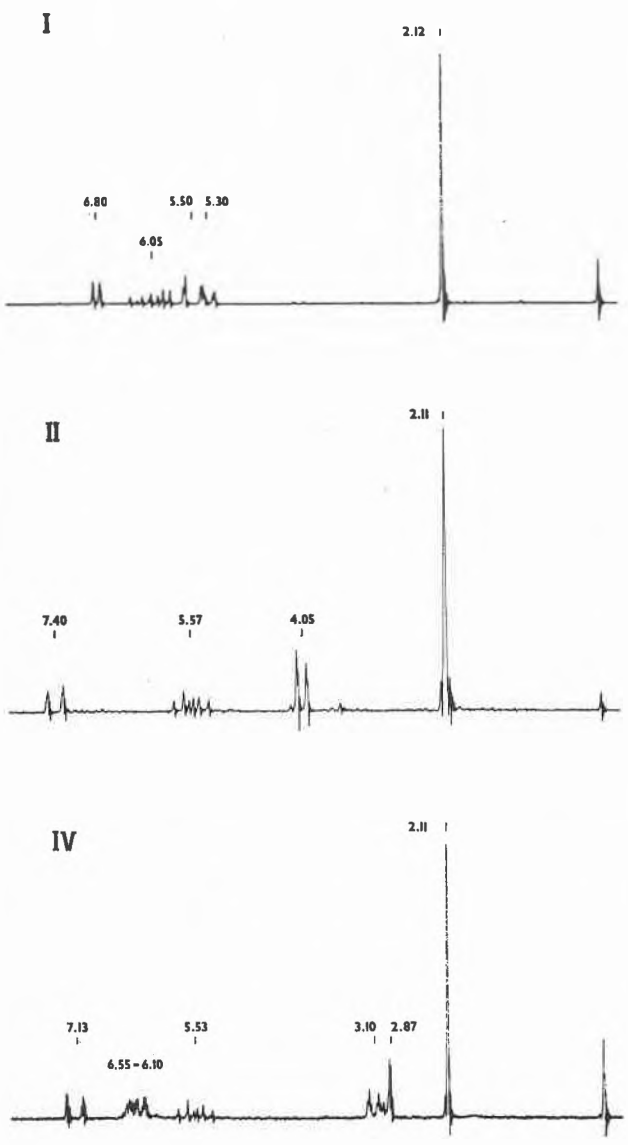


Abb. 1. NMR-Spektren von 3-Acetoxy-3-chloroprop-1-en (I) (oben), 1-Acetoxy-3-chloroprop-1-en (II) und 3′-Acetoxy-prop-2′-enyl-cyclopentadien (IV)[8] (unten). δ-Werte in p.p.m.

[4] A. KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim. France 5* (1938) 256, 915.

[5] Im NMR-Spektrum sind die Signale von I schon nach kurzer Reaktionsdauer nachweisbar, während die Signale von II erst nach mindestens zweistündiger Reaktion bei 40 bis 45° bemerkbar werden.

Das NMR-Spektrum von 3-Acetoxy-3-chloroprop-1-en (I) (Abb. 1) weist bei 6,80 p.p.m. (1 H) ein Dublett auf, welches infolge seiner Lage und Aufspaltung H_3 zuzuordnen ist. Das bei etwa 6,05 p.p.m. (1 H) liegende Multiplett weist in erster Näherung 8 Linien auf und entspricht H_2, welches mit H_3 sowie den beiden Vinylprotonen an C_1 koppelt. Die Schwerpunkte der überlappenden Signale der beiden geminalen Vinylprotonen liegen bei 5,50 p.p.m. ($H_{1\,trans}$ zu H_2) und 5,30 p.p.m. ($H_{1\,cis}$ zu H_2) und entsprechen total 2 Protonen. Die Methylgruppe des Essigsäurerestes erscheint als Singulett bei 2,12 p.p.m. (3 H).

Das NMR-Spektrum von 1-Acetoxy-3-chloroprop-1-en (II) (Abb. 1) weist bei 7,40 p.p.m. (1 H) ein Dublett auf, welches infolge seiner Lage und Aufspaltung H_1 zuzuordnen ist. Die beiden Linien des Dubletts sind infolge einer Allylkopplung mit den beiden Protonen an C_3 in Tripletts aufgespalten. Aus der Größe der Kopplung mit H_2 ($J_{1,2}$ etwa 12,5 Hz) kann nicht mit Sicherheit geschlossen werden, ob H_1 zu H_2 in *cis*- oder *trans*-Stellung steht[6]. Das Multiplett bei 5,57 p.p.m. (1 H) entspricht H_2, welches mit H_1 und den beiden Protonen an C_3 koppelt. Das Dublett bei 4,05 p.p.m. (2 H) entspricht der Methylengruppe (C_3). Die beiden Linien des Dubletts sind infolge der Allylkopplung mit H_1 in Dubletts aufgespalten ($J_{1,3}$ etwa 1 Hz). Die Methylgruppe des Essigsäurerestes erscheint als Singulett bei 2,11 p.p.m.[7]

Das NMR-Spektrum des isolierten 3′-Acetoxy-prop-2′-enyl-cyclopentadiens (IV) weist Multipletts bei 7,13 p.p.m. (1 H), 6,55 bis 6,1 p.p.m. (3 H), 5,53 p.p.m. (1 H), 3,10 p.p.m. (2 H) und 2,87 p.p.m. (2 H) und ein Singulett bei 2,11 p.p.m. (Acetoxygruppe, 3 H) auf. Die Vinylprotonen des Fünfrings bilden ein kompliziertes Multiplett im Bereich von 6,55 bis 6,1 p.p.m., die Methylengruppe des Fünfrings ein relativ schmales Multiplett bei 2,87 p.p.m. Die Signale der Fünfringprotonen stimmen in ihrer Lage mit ähnlichen Cyclopentadienverbindungen[1] überein, während aus den relativen Intensitäten geschlossen werden kann, daß die Seitenkette an den Doppelbindungen des Fünfrings substituiert ist. Das Dublett mit Feinaufspaltung bei 3,10 p.p.m. läßt sich auf Grund seiner Lage[1] und relativen Intensität nur mit einer an $C_{1'}$ befindlichen Methylengruppe vereinbaren. Da diese eine Kopplung von etwa 7,7 Hz aufweist, muß sich die Acetoxygruppe an $C_{3'}$ befinden. Das Multiplett bei 5,53 p.p.m. besteht in erster Näherung aus zwei Tripletts und entspricht $H_{2'}$, das mit der Methylengruppe an $C_{1'}$ und $H_{3'}$ koppelt. $H_{3'}$ erscheint als Dublett bei 7,13 p.p.m., wobei jede Linie infolge der Allylkopplung mit der Methylengruppe in ein Triplett

[6] Das *trans*-Isomere ist wahrscheinlicher, da anzunehmen ist, daß der Wert der Kopplungskonstanten wegen der elektronegativen Acetoxygruppe kleiner ist als der der entsprechenden unsubstituierten Verbindung.

[7] Zusätzliche schwächere Signale in diesem Bereich sind Verunreinigungen zuzuschreiben.

[8] Aufgenommen auf einem Varian-A-60-A-Gerät in CCl_4 (I, II) bzw. $CDCl_3$ (IV) mit Tetramethylsilan als interner Referenz.

aufgespalten wird. Aus der Größe der Kopplungskonstanten $J_{2',3'}$ von etwa 12,5 Hz kann nicht mit Sicherheit ausgesagt werden, ob das *cis*- oder *trans*-Isomere vorliegt[6].

Das UV-Spektrum von IV weist bei 250,5 nm ein Maximum auf, womit bestätigt wird, daß sich die Doppelbindung der Seitenkette nicht in Konjugation mit den Doppelbindungen des Fünfrings befindet.

H. Schaltegger, H. Brändli und M. Neuenschwander[9]

Institut für organische Chemie der Universität Bern

[9] Gegenwärtige Adresse: Institut für organische Chemie, Technische Hochschule, Darmstadt.

Eine einfache Methode zur Bestimmung der Farbreproduktion*

Abstract

A convenient method of determining colour reproduction has been evolved and tried out on Polacolor, Kodacolor Negative-Ektacolor Positive, Agfacolor CN and Agfacolor MCN. The method consists of photographing a selected range of patches from the DIN Colour Charts. The colour of the patches in the photograph was determined by direct comparison with the original patches. The difference between the original and the reproduced colours was so great that this visual assessment was adequate. It was tried to present the results in simple and meaningful plots.

Üblicherweise prüft man die Farbreproduktion, indem man einige ausgewählte, möglichst gesättigte Farbtäfelchen bekannten Farbortes photographiert und die Farborte der reproduzierten Täfelchen farbmetrisch bestimmt. Wenn eine detailliertere Kenntnis erwünscht ist, muß von im ganzen Farbraum verteilten Originalfarben ausgegangen werden; die farbmetrische Erfassung so vieler Daten bedeutet aber einen großen Aufwand an Arbeit, der allerdings mit modernen Spektralphotometern und elektronischen Rechenmaschinen durchaus zu bewältigen ist. Dies ist bis jetzt unseres Wissens nicht geschehen. Ein einfacherer Weg bietet sich durch Verwendung von farbmetrisch geeichten Farbtafeln, wie die Munsell Charts oder der DIN-Farbatlas (DIN 6164).

Geeignete Täfelchen aus diesen Sammlungen können photographiert und die Farborte der resultierenden Farben visuell mit den Täfelchen der Sammlung verglichen werden. Es hat sich gezeigt, daß dieses Vorgehen Resultate genügender Genauigkeit sehr schnell zu erhalten gestattet, so daß ein Programm wie das geschilderte sich in nützlicher Frist an einer Reihe von Materialien durchführen läßt.

Der Anstoß zu der vorliegenden Arbeit war eine Anregung von W. D. Wright, daß eine Korrelation bestehen könnte zwischen subjektiver Qualität eines Farbbildes und dem Verlauf von Kurven, in denen Sättigung der Reproduktion als Funktion der Originalsättigung aufgetragen ist. Die hier beschriebene Methode mag eine Grundlage für die Untersuchung dieser Frage liefern.

* Der Text ist die Zusammenfassung eines Kolloquiumsvortrags, gehalten am Photographischen Institut der ETH, und berichtet über eine Arbeit von W. F. Berg und A. Spühler. Vorläufige Mitteilung.

Experimentelles

Für die Versuche wurde der DIN-Farbatlas benutzt, einmal weil die matten Täfelchen die visuelle Auswertung vereinfachen, und weiter, weil hier die Farben farbtongleicher Wellenlänge und nicht etwa die farbtongleich empfundenen Farben in verschiedenen Sättigungs- und Dunkelstufen vorhanden sind; dadurch ist es möglich, verschiedene Dunkelstufen im Original durch Veränderung der Belichtung zu simulieren. Aus dem Atlas wurden die Täfelchen der Dunkelstufe 3 (entspricht der Helligkeit eines hellen Grau) zu zwei Tafeln zusammengestellt; bei dieser Stufe ist der Bereich der verfügbaren Sättigungsstufen am größten. Von den 24 verfügbaren Farbtönen wurden jeder zweite sowie die Grautäfelchen verwendet. Die Gesamtheit der Farborte der verwendeten Farbtäfelchen ist in Abb. 1 gezeigt. Alle Aufnahmen wurden mit einem Reprogerät Polaroid MP3 aufgenommen, das mit Xenon-Blitzröhren und einer 35-mm-Kassette ausgerüstet wurde.

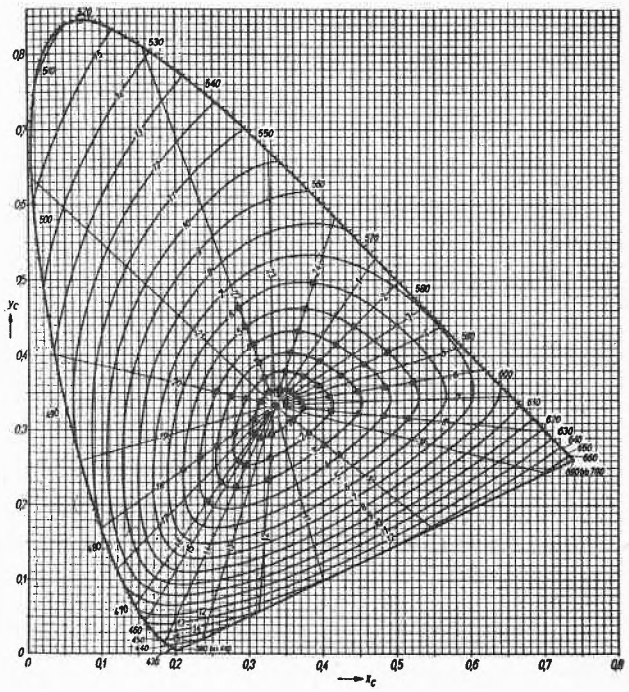


Abb. 1. Farborte der verwendeten Originaltäfelchen

Die Belichtungen wurden für ein Umkehrmaterial wie Polacolor mittels Korrekturfilter und geeigneter Blendeneinstellung so gewählt, daß das Neutralgrautäfelchen der Dunkelstufe 3 (—:0:3) im Original und in der Photographie identisch erschienen (Symbol —:0:3 ⇒ —:0:3). Andere Dunkelwerte der Farben hätten durch Auswahl der entsprechenden Täfelchen erhalten werden können; einfacher war es aber, die Belichtung durch Blendenverstellung zu verändern, bis die Dunkelstufe —:0:3 in der Reproduktion gleich aussah wie eine andere Dunkelstufe in der ursprünglichen Aufnahme (Symbol —:0:3 → —:0:D, mit verschiedenen Werten von D). Dieses Vorgehen entspricht genau der Photographie eines bunten Sujets, das an verschiedenen Stellen verschieden hell angestrahlt wird.

Das Verfahren für Negativ-Positiv-Bilder war ähnlich. Die Negativbelichtung ist nicht kritisch; das Abgleichen nach Neutralität und Dunkelstufe des Grautons —:0:3 geschah beim Kopieren.

Die Auswertung wurde an einem Fenster im Tageslicht bei bedecktem Himmel vorgenommen. Weder die DIN-Farben noch die photographisch entstandenen sind so metamer, daß eine Änderung der Lichtqualität, wie z.B. Glühlampenlicht, einen über die gewöhnlichen Fehlergrenzen hinausgehenden Fehler hervorgerufen hätte.

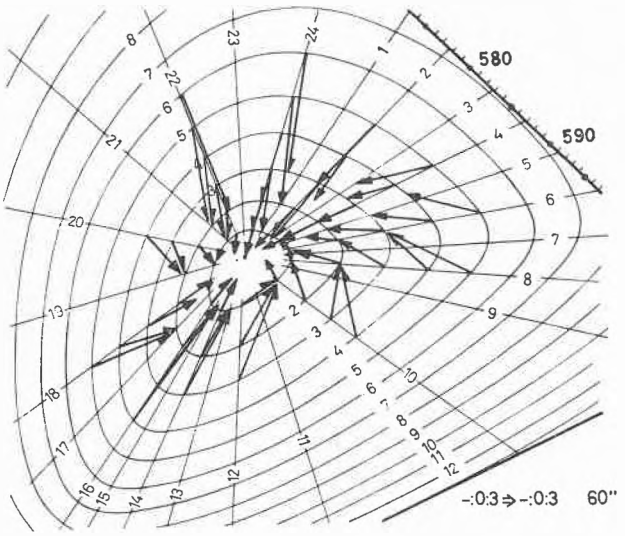
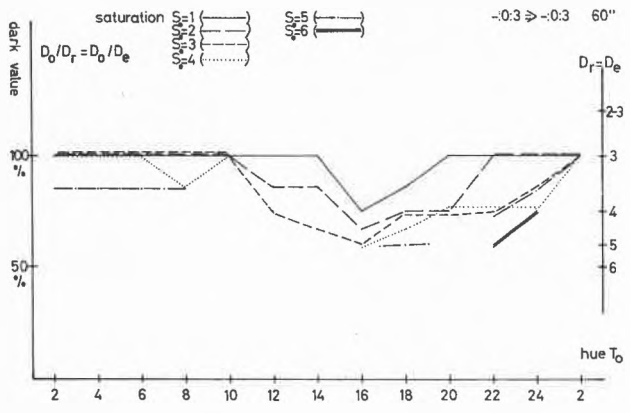


Abb. 2. a) Farbton- und Sättigungsverschiebungen bei der Wiedergabe der Originalfarben



b) Helligkeitsverschiebung bei der Wiedergabe der Originalfarben

Resultate

Es wurden Versuche gemacht mit Polacolor, Kodacolor Negative-Ektacolor Positive, Agfacolor CN und dem neuen maskierten Agfacolor MCN. Da es hier nur um die Methodik gehen soll, werden im folgenden nur einige an Polacolor erhaltenen Resultate über die Wiedergabe von Originalfarben der Dunkelstufe 3 angeführt (mittelhelle Farben).

Abb. 2a zeigt die Verschiebung von Farbton und Sättigung bei Wiedergabe der in Abb. 1 dargestellten Originalfarben mit Dunkelstufe 3. Zur Orientierung sei vermerkt, daß Farbton 1 etwa einem gelben, Farbton 11 ungefähr einem purpurnen und Farbton 17–18 einem blaugrünen Schichtfarbstoff entspricht.

Abb. 2b zeigt die Helligkeitsverschiebung für verschieden gesättigte Originalfarben T_0. Bei getreuer Helligkeitsreproduktion sollten alle Kurven horizontal durch 100% bzw. $D_r = 3$ verlaufen. Ein starker Helligkeitsverlust tritt bei blauen Farbtönen auf, was auf hohe Nebenfarbdichten des blaugrünen und des purpurnen Schichtfarbstoffes zurückzuführen ist.

Darstellungen, wie sie Abb. 2. zeigt, können in gewissen Grenzen eine recht gute Beschreibung der Farbreproduktion geben; im folgenden wird der Versuch gemacht, die Resultate zu systematisieren und empfindungsmetrisch darzustellen. Insbesondere werden Daten als Funktion der Sättigung des Originals S_0 aufgetragen.

Empfindungsmetrisch sind Abweichungen vom Original für Dunkelstufe, Sättigung und Farbton von verschiedener Wichtigkeit. Für *kleine* Abweichungen soll nach DIN 6164 die folgende Formel gelten:

$$\Delta E = \sqrt{\left(\frac{S_r}{6}\cdot\frac{10-D_r}{9}\Delta T_r\right)^2 + \left(\frac{10-D_r}{9}\Delta S_r\right)^2 + (\Delta D_r)^2}$$

$$\Delta T_e = \frac{S_r}{6}\cdot\frac{10-D_r}{9}\Delta T_r$$

$$\Delta S_e = \frac{10-D_r}{9}\Delta S_r$$

$$\Delta D_e = \Delta D_r$$

Die durch den visuellen Vergleich erhaltenen Abweichungen (ΔD_r, ΔS_r, ΔT_r) wurden empfindungsmetrisch umgerechnet zu ΔD_e, ΔS_e, ΔT_e.

Abb. 3 zeigt für 6 ausgewählte Originalfarbtöne T_0 (Dunkelstufe 3) die Dunkelstufe der Reproduktion $D_r = D_e$ als Funktion der Originalsättigung S_0. Bei getreuer Helligkeitsreproduktion sollten alle Kurven horizontal durch $D_e = 3$ verlaufen.

In Abb. 4 wird für dieselben Originalfarben die Sättigung der Reproduktion S_e als Funktion von S_0 aufge-

tragen. Im Idealfall sollten sich 45°-Geraden durch den Nullpunkt ergeben.

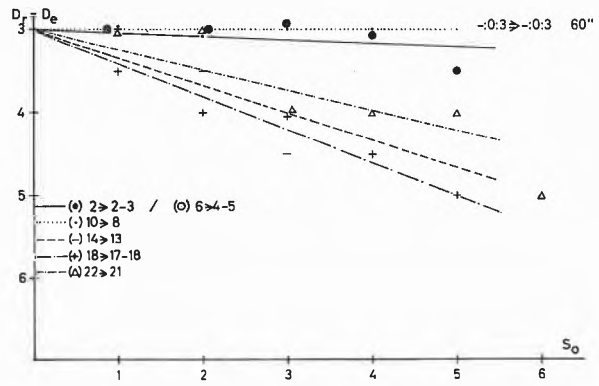


Abb. 3. Wiedergegebene Helligkeit als Funktion der Originalsättigung

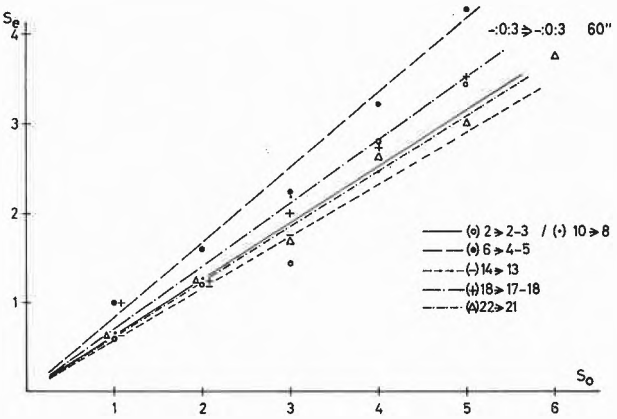


Abb. 4. Wiedergegebene Sättigung als Funktion der Originalsättigung

Die Farbtonverschiebungen ΔT_r sind laut Abb. 2a im wesentlichen proportional zu S_0. Auch ΔT_e läßt sich am besten als Gerade gegen S_0 auftragen (Abb. 5). Diese linearen Beziehungen lassen sich durch

$$S_0\left(\frac{dD_e}{dS_0}\right)+Q_D,\ S_0\left(\frac{dS_e}{dS_0}-1\right)+Q_S,\ S_0\left(-\frac{d\Delta T_e}{dS_0}\right)+Q_T$$

darstellen. Q_T ist immer null; die andern beiden Q-Werte sind die Helligkeits- und Sättigungsverschiebungen eines wiedergegebenen Neutralgraus mit derselben Helligkeit (Dunkelstufe) wie die jeweiligen Originalfarben. Alle hier aufgeführten Figuren beziehen sich auf Originalfarben mit Dunkelstufe 3, womit Q_D und Q_S ebenfalls null sind, da ja auf dieses entsprechende Neutralgrau abgestimmt wurde.

Die in den Klammern stehenden Ausdrücke und die ebenfalls empfindungsmetrische Totalverschiebung ΔE sind in Abb. 6 gegen die Originalfarbtöne aufgetragen. Zusammen mit den analogen Diagrammen für die andern Dunkelstufen (hellere und dunklere Farben) erhält man eine einfache und übersichtliche Darstellung der Reproduktion einer großen Anzahl von Originalfarben.

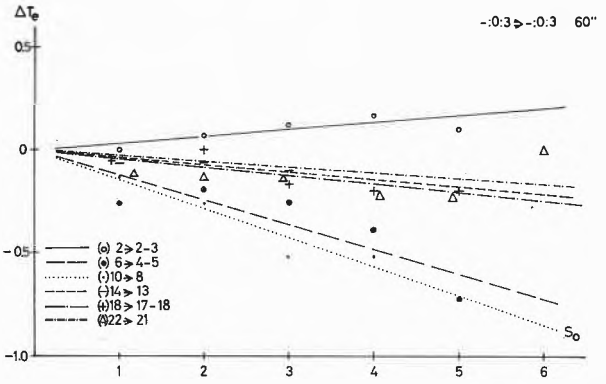


Abb. 5. Farbtonverschiebung als Funktion der Originalsättigung

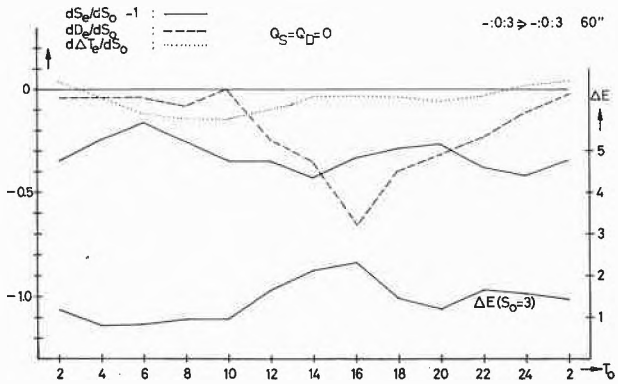


Abb. 6. Empfindungsmetrische Verschiebung von Farbton, Sättigung und Helligkeit als Funktion des Originalfarbtones

Es ist natürlich nicht sicher, daß die hier beschriebenen linearen Beziehungen auch bei andern Prozessen auftreten; sie sind auch hier sicherlich nur eine erste Annäherung, die aber die Darstellung vereinfacht.

A. Spühler*

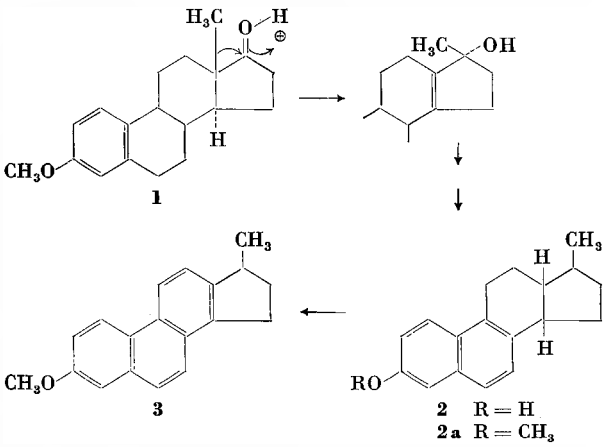
Photographisches Institut der
Eidgenössischen Technischen
Hochschule in Zürich

* Derzeitige Adresse des Autors: Ciba Photochemie AG, Fribourg.

Rearrangement in the Estrone Series*

The classical method of cleavage of estrone methyl ether to estrone consists in fusion with pyridine hydrochloride[1] at *ca.* 200 °C. Excellent yields of estrone have been reported, in fact, by this procedure.[2] In our experience with this method 70–75% yields of estrone were obtained together with 20–25% of a by-product. Cleavage of 8-*iso*-estrone, on the other hand, afforded essentially equal amounts of 8-iso-estrone and the new by-product. It is noteworthy, moreover, that if the duration of the cleavage reaction was extended from the usual 40 minutes to several hours, the by-product then became the predominant species formed in the reaction.

This new substance, $C_{18}H_{20}O$, m.p. 126–128 °C, M. Wt. 252 (Mass Spec.) (found: C, 85.30; H, 7.83) exhibited no carbonyl group in its infrared spectrum and possessed essentially the same U.V. absorption as equilenin with $\lambda_{max}^{CH_3OH}$ 339 mμ (E, 2,380), 326 mμ (E, 2,016), 288 mμ (E, 3,780), 278 mμ (E, 5,520), 268 mμ (E, 5,115), 258 mμ (E, 3,855), 228 mμ (E, 68,240). Further, the NMR spectrum exhibited a methyl doublet at 8.87 and 8.94 τ $\left(CH_3-\underset{|}{C}-H\right)$ as well as the requisite number of aromatic protons corresponding to the equilenin AB ring system. These data permit assignment of structure **2** (3-hydroxy-17-methyl-18-nor-14-isoequilinane), to this by-product from the ether cleavage reaction. The structure of **2** was confirmed by dehydrogenation of its methyl ether **2a** (m.p. 73–77°, found: C, 85.85; H, 8.24), prepared by diazomethane treatment of **2**, with palladium on charcoal in good yield to give 7-methoxy-3′-methyl-1,2-cyclopentanophenanthrene **3** (m.p. 142–145°, found: C, 86.87; H, 6.68; s-trinitrobenzene complex, m.p. 134–135°).[3a] The U.V., I.R. and NMR spectra of **3** were in complete conformity with its structure as well as with reported values for same.[3b] Formation of **2** apparently results from rearrangement of the angular methyl group at C_{13} to the protonated C_{17}-carbonyl function followed by dehydration and double-bond retrogression to the naphthaleneoid system.[4] This sequence of transitions with its implicit racemization through double-bond formation at all optically active centers is supported by the zero optical rotation of **2** derived from d-estrone methyl ether. The stereochemistry represented in **3** would be expected assuming thermodynamic control in the restoration of tetrahedral centers.



R. D. Hoffsommer, D. Taub and N. L. Wendler

Merck Sharp & Dohme Research Laboratories
Division Merck & Co., Inc., Rahway (N.J./U.S.A.)

* Received July 15, 1966.

1 V. Prey, *Ber. dtsch. chem. Ges. 74* (1941) 1219, *75* (1942) 350; A. L. Wilds and W. McCormack, *J. Amer. Chem. Soc. 70* (1948) 4127.

2 W. S. Johnson, D. K. Banerjee, W. P. Schneider, C. D. Gutsche, W. E. Shelberg and L. J. Chinn, *ibid. 74* (1952) 2832.

3 (a) A. Cohen, J. W. Cook and C. L. Hewett, *J. Chem. Soc. 1935*, 445. (b) M. M. Coombs, *ibid. 1966*, 963.

4 T. Miki, K. Hiraga and T. Asako, *Chem. & Pharm. Bull. 13* (1965) 1285, have reported a related rearrangement in a synthetic series.

Chronique Chronik Cronaca

100 Jahre Nestlé S.A. Die Nestlé Alimenta S.A. kann dieses Jahr auf ihr hundertjähriges Bestehen zurückblicken. Aus bescheidenen Anfängen hat sich die Nestlé zu einem Unternehmen von Weltgeltung emporgearbeitet. Auf der Liste der größten Firmen (ohne die Amerikaner) steht sie heute an elfter Stelle.

Preis für Ernährungsforschung. Die Schweizerische Gesellschaft für Ernährungsforschung hat PD Dr. Günther Ritzel, Hauptschularzt, Basel, für seine im Rahmen ihres Preisausschreibens eingereichte Arbeit über Stoffwechselwirkungen von Antibiotika in nutritiver Dosis mit einem ersten Preis ausgezeichnet.

Heyn-Denkmünze. C. S. Barrett, Professor für Metallkunde an der Universität Chicago (USA), wurde in Anerkennung seiner grundlegenden röntgenographischen Arbeiten zur Deutung metallkundlicher Probleme von der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde die Heyn-Denkmünze verliehen.

Universität Genf. Der Staatsrat ernannte Jean Trochet zum außerordentlichen Professor für propädeutische organische Chemie.

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat hat auf den 1. Oktober 1966 Dr. sc. math. Hans Bühlmann, Mathematiker bei der Schweizerischen Rückversicherungsgesellschaft, Zürich, und Privatdozent an der Universität Zürich,

zum ordentlichen Professor für Mathematik gewählt. – Auf Beginn des Wintersemesters haben sich als Privatdozenten habilitiert: Dr. sc. nat. ALFRED BAUDER für das Gebiet der Physikalischen Chemie, Dr. sc. math. RENZO CAIROLI für das Gebiet der Mathematik, Dr. WILLI GRÜEBLER, dipl. phys., für das Gebiet der Physik, insbesondere der Kernphysik, und Dr. sc. nat. JÜRG LANG für das Gebiet der Experimentalphysik.

† *Direktor Alfred Müller.* In Bern ist im 82. Lebensjahr Ing. ALFRED MÜLLER, ehemaliger Direktor der Lonza AG, gestorben. Während vier Jahrzehnten hat der Verstorbene seine ganze Arbeitskraft erfolgreich in den Dienst des Unternehmens gestellt.

† *Georg von Hevesy.* Der schwedische Biochemiker und Nobelpreisträger Prof. Dr. GEORG VON HEVESY ist in Freiburg im Breisgau im Alter von 80 Jahren gestorben. Mit dem Namen des in Budapest geborenen Forschers verbinden sich die Forschungsmethoden der Isotopentechnik. HEVESY entwickelte schon 1913 zusammen mit andern Wissenschaftern ein Verfahren zur Verwendung radioaktiver Isotopen als Indikatoren für den Ablauf chemischer, biochemischer und biologischer Prozesse. 1943 erhielt er für seine Aufklärung chemischer Vorgänge mit Hilfe von radioaktiven Isotopen den Nobelpreis für Chemie.

Informations Informationen Notizie

Verfügung des Eidgenössischen Volkswirtschaftsdepartements betreffend den Titel für die Absolventen der Ausbildungsrichtung «Chemie» der höheren technischen Lehranstalten. Das Eidgenössische Volkswirtschaftsdepartement, gestützt auf Artikel 32 der Verordnung vom 30. März 1965 zum Bundesgesetz über die Berufsbildung, verfügt: Artikel 1: Wer die Abschlußprüfung an einer vom Bund anerkannten höheren technischen Lehranstalt in der Ausbildungsrichtung Chemie bestanden hat, ist berechtigt, sich «Chemiker HTL» zu nennen und diese Bezeichnung öffentlich zu führen. – Artikel 2: Diese Verfügung tritt am 1. Juni 1966 in Kraft.

Nuclex 66. In den Hallen der Mustermesse Basel gelangen vom 8. bis 14. September 1966 die erste Internationale Fachmesse und Fachtagungen für die kerntechnische Industrie zur Durchführung. Die Nuclex 66 wird eine umfassende Schau der Leistungen von Forschung und Industrie auf dem Gebiet der Kerntechnik und Kernenergie bieten und ein klares Bild der wirtschaftlichen Möglichkeiten der Kerntechnik vermitteln. Die Themen der Fachtagungen lauten: Rohmaterialien für Kernbrennstoffe und Brennstoffzyklen – Technologie der Kernbrennstoffe – In Betrieb stehende Leistungsreaktoren – Fortgeschrittene Leistungsreaktoren – Forschungsreaktoren – Reaktorkomponenten und Sekundäranlagen – Instrumentierung, Steuerung, Regelung und Überwachung – Aufbereitung bestrahlter Kernbrennstoffe und Behandlung radioaktiver Abfälle – Radioisotopen und Bestrahlungseinrichtungen – Gesamtplanung von Kernkraftwerken und nukleare Bautechnik – Spezielle Anwendungsgebiete der Kernenergie. Am 13. September findet eine Paneldiskussion über Sicherheitsfragen bei Nuklearanlagen statt. Das detaillierte Programm und die Unterlagen für die Anmeldung sind zu beziehen beim Sekretariat Nuclex 66, 4000 Basel 21.

Einführung in die Grundlagen der chromatographischen Methoden und ihre Anwendung auf Probleme der Textilchemie (speziell Technologie der Textilveredlung). Am Technisch-Chemischen Laboratorium der ETH in Zürich wird am 26./27. September 1966 ein Fortbildungskurs für Chemiker zu diesem Thema durchgeführt. Kursleiter ist Prof. Dr. H. ZOLLINGER. Das Kursgeld beträgt Fr. 70.–. Anmeldungen sind bis zum 31. August 1966 an das Praktikantenamt der ETH, Clausiusstraße 1, 8006 Zürich, zu richten.

Textilchemiker-Repetitorium. Wegen der großen Nachfrage hat der Vorstand des Vereins der Chemiker-Coloristen (SVCC) beschlossen, das Textilchemiker-Repetitorium, das vom 5. bis 7. Mai 1966 in Hurden stattfand, am 13. bis 15. Oktober 1966 zu wiederholen. Der unter der Leitung von Dipl. Ing. Chem. F. OEHME, Forschungsleiter der Polymetron AG, Glattbrugg, stehende Kurs befaßte sich dieses Jahr mit den Möglichkeiten der elektrochemischen Analysentechnik im Labor und in der Betriebskontrolle. Anmeldungen sind bis zum 5. September 1966 an den Schweizerischen Verein der Chemiker-Coloristen, Sekretariat, Postfach, 4002 Basel, zu richten.

Internationale Herbstmesse in Utrecht. Die internationale Herbstmesse 1966 findet vom 5. bis 13. September 1966 in den Vredenburggebäuden in Utrecht statt.

Organische Geochemie. Die dritte internationale Tagung über organische Geochemie findet vom 26. bis 28. September 1966 am Imperial College of Science and Technology in London statt. Veranstalter ist die European Branch der Organic Geochemistry Division der Geochemical Society. Das Programm enthält Vorträge über Petroleum, Kohle, Torf und Huminsäuren; organische Stoffe in Präkambriumgesteinen und Meteoriten; organische Stoffe in jungen Sedimenten und über Aspekte der Ozeanographie, die mit organischer Geochemie in Verbindung stehen. Auskunft erteilt Dr. G. D. HOBSON, Geology Department, Imperial College of Science and Technology, London S.W. 7.

II. Internationaler Kongreß für Stereologie. Die Internationale Gesellschaft für Stereologie organisiert den II. Stereologie-Kongreß, der vom 8. bis 13. April 1967 in Chicago stattfinden wird. Probleme der Stereologie, d.h. der quantitativen Analyse räumlicher Gebilde mittels Schnittpräparaten, treten in allen morphologischen Wissenschaften, wie in der Biologie, der Geologie, der Materialkunde und der Astronomie, auf. Es sollen deshalb Forscher aus allen Wissenschaftszweigen zusammenkommen, die der Aufgabe gegenüberstehen, Schnittbilder durch unbekannte Strukturen räumlich zu interpretieren. Das Tagungsprogramm umfaßt die folgenden Themen: Quantitative Auswertung von Schnittpräparaten, Meßapparaturen, Formbestimmungen, Größenverteilung, Zahl von Strukturelementen, Stichprobenerhebung und Statistik, Strukturorientierung, Stereologie und Topologie. Das Schwergewicht wird auf der Methodik liegen; doch werden auch Anwendungsbeispiele vorgeführt. Jedes Thema wird von einem Übersichtsreferat eingeleitet, das von freien Mitteilungen gefolgt ist. Im Anschluß an den Kongreß findet ein praktischer Kurs (*workshop*) in Stereologie mit beschränkter Teilnehmerzahl statt. Referate müssen bis zum 1. Dezember 1966 angemeldet sein. Weitere Auskunft erteilt das Organisationskomitee: International Society for Stereology, 2020 W. Ogden Avenue, Chicago (Illinois, USA), oder das Sekretariat der Internationalen Gesellschaft für Stereologie, Anatomisches Institut, Bühlstraße 26, Bern.

18. Kongreß des Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques (CITCE). In der Zeit vom 24. bis 29. April 1967 wird die 18. CITCE-Tagung in Zusammenarbeit mit der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie auf Schloß Elmau bei Garmisch-Partenkirchen (Oberbayern) stattfinden. Das Tagungsthema lautet: Zusammenhänge zwischen elektrochemischen Reaktionen und den Ener-

giezuständen der Elektronen. Dieses Thema schließt folgende Untertitel ein: Elektronenaustausch und Redoxreaktionen in Lösung; Redoxreaktionen an Metallen und Halbleitern; Elektrochemische Reaktionen von Halbleitern; Elektrodenreaktionen unter Belichtung; Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und Elektrodenreaktionen. Die Teilnehmerzahl muß wegen der begrenzten Unterbringungsmöglichkeiten auf etwa 180 Personen beschränkt werden. Anfragen und Vortragsanmeldungen sind an Prof. Dr. H. GERISCHER, Physikalisch-Chemisches und Elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule, 8 München 2, Arcisstraße 21, oder an Dr. M. FLEISCHMANN, Department of Physical Chemistry, University of Newcastle upon Tyne, Newcastle upon Tyne 1 (England), einzureichen. Die Zusammenfassungen der Manuskripte müssen bis 1. Oktober 1966, ausführlichere Auszüge bis zum 1. Dezember 1966 vorliegen. Anmeldungsformulare sind bereits verfügbar.

Internationales Kolloquium über die festen Mineralphosphate. Die festen Mineralphosphate sind Forschungsobjekt auf sehr verschiedenen Gebieten, wie der Phosphatsäuredüngemittelindustrie, der Elektroindustrie, der Medizin und Biologie, der Wasserbehandlungstechnik, der Mineralogie, der Landwirtschaftsforschung sowie der Physik und Chemie fester Stoffe. Der Zweck dieses Kolloquiums, das vom 16. bis 20. Mai 1967 in Toulouse (Frankreich) stattfindet, ist das Zusammentreffen von Spezialisten dieser verschiedenen Gebiete, die oft gemeinsame Ziele haben. Das Programm umfaßt folgende Themen: Naturphosphate; Struktur der Phosphate; Ionenaustauscherphosphate; Phosphate als Katalysatoren; Einfluß der Oligo-Elemente auf die Struktur und die Eigenschaften der Phosphate; Lumineszierende Phosphate; Phosphatierung; Phosphorsäure in den Düngemitteln und Zementen; Phosphate in der Landwirtschaft. Die Unterlagen für die Anmeldung und weitere Auskünfte sind erhältlich beim Secrétariat du Colloque International sur les Phosphates Minéraux Solides, Departement de Chimie Inorganique, Faculté des Sciences, 38, rue des Trente-Six-Ponts, F-31 Toulouse (France).

VI. Internationaler Pflanzenschutzkongreß. In Wien wird vom 30. August bis 6. September 1967 der VI. Internationale Pflanzenschutzkongreß stattfinden. Im Rahmen des wissenschaftlichen Programms sind vier Symposien über folgende Themen vorgesehen: Gaschromatographie; Dünnschicht- und Papierchromatographie; Resistenz; Integrierter Pflanzenschutz. Im übrigen gliedert sich die Veranstaltung in sieben Sektionen. Näheres ist zu erfahren beim Sekretariat des Kongreßes, c/o Wiener Medizinische Akademie, Alserstraße 4, A-1090 Wien 9 (Österreich).

Neue sowjetische Chemie-Zeitschriften in englischer Übersetzung. Faraday Press publiziert neuerdings regelmäßig *cover-to-cover*-Übersetzungen von 29 sowjetischen Zeitschriften, darunter eine größere Zahl hochspezieller chemischer Zeitschriften wie *Theoretical and Experimental Chemistry, Chemistry of Heterocyclic Compounds, Chemistry of Natural Compounds, Applied Biochemistry and Microbiology, Mendeleev Chemistry Journal, Soviet Progress in Chemistry, Journal of Applied Spectroscopy, Soviet Fluid Mechanics, Applied Solar Energy, Polymer Mechanics, Moscow University Chemistry Bulletin, Combustion, Explosion and Shock Waves, Journal of Engineering Physics, Soviet Genetics.* Ein vollständiger Katalog mit Abonnementspreisangaben kann bezogen werden bei Faraday Press, Inc., 84 Fifth Avenue, New York (New York 10011, USA).

Zusammenarbeit Ciba–Hoechst. Die Frankfurter Farbwerke Hoechst und die Ciba AG, Basel, haben eine Zusammenarbeit in der Grundlagenforschung für die Bekämpfung der Arteriosklerose beschlossen.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Communications de l'Association Suisse des Chimistes
Comunicazioni dell'Associazione Svizzera dei Chimici

Neue Mitglieder

Kubli Heinrich Dr., dipl. Ing. ETH, Mohrhaldenstraße 185a, 4125 Riehen
Landolt Paul H., Dr. chem., Oeschgerstraße 8, 8702 Zollikon
Stoll Hansruedi, lic., Alte Bernstraße 41, 3075 Rüfenacht
Zaugg Hans, lic. phil. II, Eigerstraße 20, 3000 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

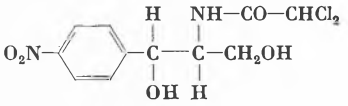
Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 2. Juni 1966

P. SCHMIDT und M. WILHELM (CIBA AG, Basel), *Die Chemie des Ambilhar*

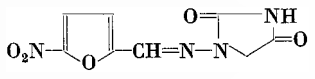
Ein Forschungschemiker, dem die Aufgabe gestellt ist, ein neues Heilmittel zu suchen, wählt seine Ziele in der Regel nicht blindlings, sondern er läßt sich teils von Naturprodukten, teils von schon bekannten synthetischen Heilmitteln inspirieren. In vielen Fällen entwickelt er auch eine ihm oder dem Unternehmen bekannte chemische Richtung weiter, in der schon genügend *know how* vorhanden ist.

Bei der Entwicklung des Ambilhar waren alle drei Gesichtspunkte involviert. Auf der Suche nach einem Chemotherapeutikum mit antibakteriellen oder antiparasitären Eigenschaften waren vor allem Nitroverbindungen von Interesse, da bei Beginn unserer Arbeiten die Struktur eines Pilzextrakts mit antibakteriellen und antiparasitären Eigenschaften, des Antibiotikums «Chloromycetin»,

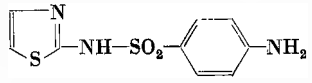


als einfache Nitroverbindung aufgeklärt wurde.

Im speziellen wurden die Nitroheterozyklen bearbeitet, weil in der Reihe der synthetischen Heilmittel die Nitrofuran-Derivate durch ihre chemotherapeutischen Eigenschaften hervorstechen, darunter vor allem das Furadantin®, ein bekanntes harndesinfizierendes Heilmittel.



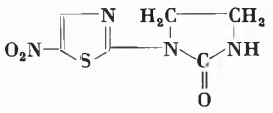
Mit der Thiazol-Chemie hat man sich in der CIBA schon seit vielen Jahren beschäftigt. Ist doch schon das Cibazol®, eines der ersten Sulfonamide auf dem Markte, ein Thiazol-Derivat:



Als vor ungefähr fünfzehn Jahren mit der Herstellung von Nitro-heterozyklischen Derivaten begonnen wurde, konzentrierte man sich zuerst auf die Nitrofuran-Verbindungen. Es wurden auch einige Vertreter mit interessanten chemotherapeutischen Eigenschaften gefunden. Keiner war aber gut genug, daß er die letzte Hürde der Einführung übersprungen hätte. Trotzdem wurde dieses Vorhaben noch nicht aufgegeben, und weitere heterozyklische Systeme wurden in diese Untersuchungen einbezogen. So führte man z.B. Arbeiten in der Nitrothiophen-, Nitropyrazol-, Nitroimidazol-, Nitropyridin- und Nitropyrimidin-Reihe durch.

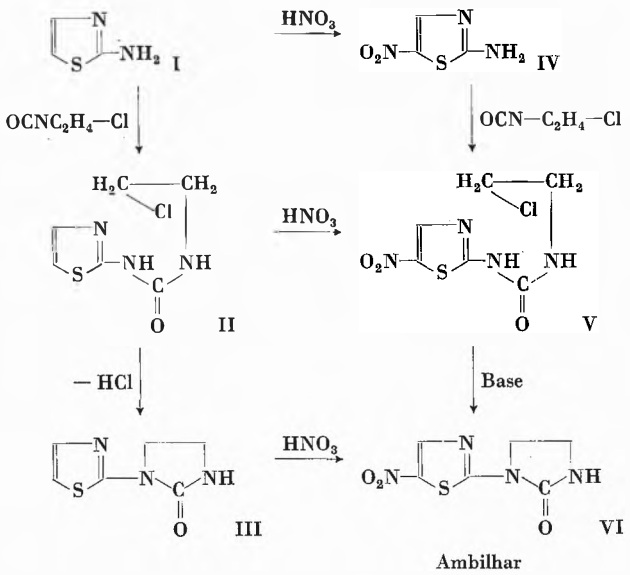
Seit sechs Jahren wurden auch Nitro-Derivate der Thiazol-Reihe bereitet. Schon eine der ersten neuen Nitro-thiazol-Verbindungen zeigte interessante antiparasitäre Eigenschaften, und deshalb wurde dieses Gebiet gründlich weiter erforscht. Es wurden über zweihundert Verbindungen hergestellt, unter denen nur wenige eine schistosomizide Wirkung *in vivo* aufwiesen.

Das interessanteste Derivat ist das 1-(5-Nitro-2-thiazolyl)-2-imidazolidinon, das Ambilhar®[1]:



Es besteht aus zwei Ringen, dem Thiazolring, der die Nitro-Gruppe trägt, und dem Imidazolidinring. Beide Ringe sind für die schistosomizide Wirkung von Bedeutung.

Ambilhar® kann auf verschiedene Art aufgebaut werden[2]. Als Ausgangsmaterial wird das 2-Amino-thiazol (I), das schon als Ausgangsstoff zur Herstellung des Cibazol® diente, verwendet. Dieses wird mit Chloräthylisocyanat zum entsprechenden Harnstoff (II) kondensiert, welcher unter neutralen oder basischen Bedingungen zum Imidazolidinon (III) ringgeschlossen wird. Die Einführung der Nitro-Gruppen kann bei allen drei Stufen erfolgen (IV, V, VI).



[1] C.R.Lambert, M.Wilhelm, H.Striebel, F.Kradolfer und P.Schmidt, *Experientia 20* (1964) 452.

[2] M.Wilhelm, F.H.Marquardt, Kd.Meier und P.Schmidt, *Helv. Chim. Acta* (im Druck).

Die Herstellung von Derivaten des Ambilhar-Ringzyklus, wie z.B. schon die Reduktion, bereitet Schwierigkeiten. Unter gewissen, vor allem basischen Bedingungen entstehen interessante Spaltprodukte[3].

Über den Metabolismus des Ambilhar im menschlichen Organismus sind die Arbeiten noch nicht abgeschlossen. Bis jetzt wurde festgestellt, daß die Schistosomen eine spezielle Affinität für Ambilhar aufweisen. Mit Hilfe von radioaktivem Ambilhar kann die Anreicherung in den Schistosomen gezeigt werden[4].

Da das Ambilhar im menschlichen Organismus in einer reduzierten, nicht mehr aktiven Form ausgeschieden wird, nehmen wir an, daß seine Wirkung über ein für die Schistosomen lebenswichtiges Redoxferment erfolgt.

[3] A.O.Ilvespää, *Helv. Chim. Acta* (im Druck).

[4] R.Hess, J.W.Faigle und C.R.Lambert, *Nature 210* (1966) 964–5.

Autoreferat

Schweizerische Vereinigung von Färbereifachleuten (SVF)

Vliesstoffe – ihre Herstellung und wirtschaftliche Bedeutung

SVF-Sommertagung vom 11. Juni 1966 in Zürich

Dr. C.L.Nottebohm (Carl Freudenberg, Viledon-Werk, Weinheim/Bergstraße), *Textilverbundstoffe und ihre wirtschaftliche Bedeutung*

Der Anteil der Vliesstoffe innerhalb der gesamten Textilproduktion ist zwar noch gering – der dafür aufgewendete Faserverbrauch liegt noch unter 1% –, doch haben sie sich für Zubehörstoffe, Wegwerfartikel u.a.m. bereits ihren festen Markt geschaffen. In den meisten Industrieländern der Welt werden nichtgewobene Stoffe hergestellt. Auch wenn das Interesse an Vliesen stetig im Wachsen begriffen ist, würden gewobene Artikel nicht verdrängt, sondern durch die Verbundstoffe ergänzt werden. Anhand einer interessanten Mustersammlung ging der Referent auf die Nomenklatur, Herstellung und Verwendbarkeit der Vliesstoffe ein: Spritzvliesstoffe werden aus Lösungen oder Schmelzen von Kunststoffen durch Spritzen gewonnen, Schmelzspinnverbundstoffe erhält man in einem Arbeitsgang mit dem Spinnen der Fasern aus der Schmelze thermoplastischer Kunststoffe. Strangpreßverbundstoffe werden auf Extrudcranlagen, Fadenverbundstoffe durch Verfestigen von Fäden oder Fadenlagen hergestellt. Nadel- und Nähwirkverbundstoffe schließlich sind durch die besondere Art ihrer Verfestigung gekennzeichnet. Bei der Vliesbildung unterscheidet man die beiden Hauptgruppen der Naß- und Trockenverfahren; für letztere werden eine oder mehrere hintereinander installierte Krempel oder Karden verwendet. Besondere Krempelvorrichtungen liefern sogenannte Wirrvliese mit etwa 75% längsgerichteten und 25% quergerichteten Fasern. Eine weitere Entwicklung auf dem maschinentechnischen Sektor stellt die pneumatische Vliesbildung dar.

Die Eigenschaften und Einsatzgebiete der Vliesstoffe werden von der Art ihrer Verfestigung zu einem wesentlichen Grad beeinflußt. Aus der Vielzahl der Techniken und Bindemittel seien die Verwendung angequollener synthetischer Fasern, das Aufdrucken der Bindemittel in Stäbchenform, die Schaumimprägnierung sowie – für die Produktion von Lochvliesen – die Ausnutzung der Kraft von Luft- oder Wasserstrahlen erwähnt.

Dr. K. A. Weber (Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen), *Der Einsatz von Bindemitteln bei der Herstellung von Vliesstoffen*

Der Referent erwähnte zunächst die unterschiedlichen Verhältnisse in der Struktur von Vliesstoffen und Geweben. Während bei den letzteren die Haftreibung, die den Zusammenhang im Garn bzw. Gewebe bedingt, im Vordergrund steht, ist es bei den Vliesen die direkte Verbindung der Fasern durch das Bin-

demittel. Mit ihrem äußeren Aspekt, gegeben durch das Fasermaterial, den Binder und dessen Verteilung, haben die Verbundstoffe den der Gewebe noch nicht erreicht, da die Fasern im Vlies die Tendenz zeigen, in ihre ursprüngliche Lage zurückzukehren, während sie im Falle der Gewebe in ihrer Lage verharren. Als Ausgangsmaterial werden immer mehr Synthetika verwendet, wobei Polyester- und Polyamidfasern reißfestere Gebilde ergeben als Polyacrylnitrilfasern. Stapel und Titer des Materials spielen indessen auch in dieser Hinsicht eine wichtige Rolle. Bei der Verteilung des Binders ist nur jener Anteil von Bedeutung, der an den Kreuzungsstellen der Fasern abgelagert ist. Seine Eigenschaften beeinflussen das fertige Vlies in großem Maße; so wirkt sich z. B. die Polymerisationsführung auf den Berstdruck der Vliese aus. An Bindertypen bietet sich eine Vielzahl von Produkten, angefangen bei den in Wasser oder Alkalien löslichen bis zu den wasserunlöslichen, aber in wäßrigen Medien emulgierbaren bzw. dispergierbaren Bindern. Sie alle besitzen charakteristische Eigenschaften, wie Licht-, Naß- und Reinigungsbeständigkeit, Vernetzbarkeit, Haftung, Elastizität usw. Auch in Lösungsmitteln gelöste Binder setzen sich langsam durch, und selbst ohne Binder hergestellte Vliesstoffe sind bekannt.

Ing. J. JÜNGLING (Spezialmaschinenfabrik Dr. E. Fehrer, Linz), *Neuartige Fertigungsstraße für textile Flächengebilde*

Die Tatsache, daß sich Krempelanlagen in ihrer ursprünglichen Form nicht für alle Gegebenheiten bei der Vliesstoffherstellung einsetzen ließen und deshalb den verschiedensten Abwandlungen unterworfen wurden, hat zur Konstruktion einer neuartigen Fertigungsstraße geführt, die, unter der Bezeichnung Vlies- und Nadelfilzanlage N 6 im Handel, bereits in größerer Zahl im Einsatz steht. Die Maschine ist sowohl für Hart- als auch für Weichfasern geeignet, bildet reine Wirrvliese und erlaubt Arbeitsbreiten bis zu 5,4 m. Als besonderes Merkmal fällt auf, daß der Beschickungsteil im rechten Winkel zur eigentlichen Vliesanlage angeordnet ist. Das Textilgut wird zunächst – durch einen Mengenregler genau portioniert – zum schmalen Vorvlies aufgeblasen, dann der Vliesmaschine V 6 zugeführt, wobei die Länge des Vorvlieses der Breite des Endvlieses entspricht. Nachdem der breite Zustand hergestellt ist, durchläuft das Material den Feinvliesbildner. Auf einer zusätzlichen Saugtrommel lassen sich sehr feine Gebilde herstellen. Eine Nadelfilzmaschine dient der mechanischen Verfestigung.

Die Veröffentlichung der Originalmanuskripte erfolgt im Septemberheft der *Textilveredlung*.

Berner Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 22. Juni 1966

S. Y. TYREE jr. (Professor of Chemistry, University of North Carolina, and The Office of Naval Research, London), *Aqueous Inorganic Aggregation*

The phenomenon of isopolyanion formation is familiar to all students of chemistry. The phenomenon is even more general, i. e. isopolycations are common also, resulting from the hydrolysis of certain solute metal cations. The generality of isopolyion formation is expressed generically by equations (1) and (2).

$$p\mathrm{MeO}_y^{n-2y} + (py-q)\,\mathrm{H}^+ = \mathrm{Me}_p\mathrm{O}_q^{pn-2q} + (py-q)\,\mathrm{H_2O} \quad (1)$$

$$p\mathrm{Me}^{n+} + q\mathrm{HOH} = \mathrm{Me}_p(\mathrm{OH})_q^{pn-q} + q\mathrm{H}^+ \quad (2)$$

The most simple way to convince oneself that isopolyions result from some metal ion hydrolysis reaction is to analyze the results of *p*H titrations of a metal ion over a wide range of *p*H and total metal ion concentration according to the methods of SILLÉN and coworkers in Stockholm.

Experimental methods used to elucidate the solute species are:

diffusion coefficient measurement[1]
partition chromatography[2]
structure determination[3]
spectrophotometry[4]
potentiometric titration[5]
cryoscopy[6]
nuclear magnetic resonance[7]
coagulation effects[8]
intrinsic viscosity, ultracentrifugation, and light-scattering[9]

Our knowledge of specific systems is adequate in some cases, but in others we find that the systems are far more complicated than was realized at first. For example, up to $\bar{n} = 1.33$ for Pb(II) in perchlorate supporting electrolyte four of the above methods agree that the most important solute cations are Pb^{2+}, $[Pb_4(OH)_4]^{4+}$, and $[Pb_6(OH)_8]^{4+}$, and that equilibrium is approached rapidly.[10,11,12] On the other hand it is extremely difficult to make certain that the solutions studied are at equilibrium in many cases. In a recent study of tungstate hydrolysis it was discovered that solutions of normal tungstate, acidified to the «paratungstate» stage with strong acid, take *very* long times to reach equilibrium at room temperature.[13] Metastable solute species larger than dodecamers persist in the solution.

The light-scattering technique is an excellent technique to follow slow changes in solution. Evidence is available to indicate that very slow reactions take place among solute species of salts of zirconium, hafnium, aluminum, and gallium, as well as tungsten. The rate at which some hydrolysis aggregation reactions take place varies with the nature of the supporting electrolyte, and in one case even with the order and rate of addition of reagents in preparing solutions.

It is now obvious that many of the species reported by authors studying hydrolytic equilibria are real, but metastable, with very long half-lives. Thus it is now at least as important to study the kinetics involved in hydrolysis reactions and catalytic effects thereon. Indeed, it may be just as important to know the history of a solution as to know the true equilibrium constants relating the hydrolysis solute products.

[1] J. S. ANDERSON and K. SADDINGTON, *J. Chem. Soc. 1949*, 5381–6.
[2] D. A. EVEREST and J. E. SALMON, *ibid. 1954*, 2438–43.
[3] H. A. LEVY, M. D. DANFORD and P. A. AGRON, *J. Chem. Physics 31* (1959) 1458.
[4] R. M. MILBURN and W. C. VOSBURGH, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 1352–5.
[5] A. OLIN, *Acta Chem. Scand. 11* (1957) 1445.
[6] P. SOUCHAY, *Research* (London) *4* (1951) 11–5.
[7] J. A. JACKSON and H. TAUBE, *J. Physic. Chem. 69* (1965) 1844.
[8] E. MATIJEVIC, G. E. JANAUER and M. KERKER, *J. Colloid Sci. 19* (1964) 333–46.
[9] F. G. R. GIMBLETT, *Inorganic Polymer Chemistry*, Butterworths, London 1963.
[10] A. OLIN, *Acta Chem. Scand. 14* (1960) 126.
[11] F. C. HENTZ and S. Y. TYREE, *Inorg. Chem. 3* (1964) 844.
[12] E. O. ESVAL, Phil. dissertation, University of North Carolina, 1964.
[13] H. R. CRAIG and S. Y. TYREE, *Inorg. Chem. 4* (1965) 997.

Summarized by the author

Sitzung vom 1. Juli 1966

T. REICHSTEIN (Institut für Organische Chemie der Universität Basel), nach Versuchen mit J. v. EUW (Basel), M. ROTHSCHILD (Ashton, England), J. PARSONS (London), L. P. BROWER (Amherst, USA) und L. FISHELSON (Tel Aviv), *Cardenolide als Abwehrstoffe bei Insekten*

Viele Tiere verwenden Gifte als chemische Waffe für Angriff und Abwehr. Relativ häufig finden sie sich bei Reptilien, Skorpionen, Spinnen und Insekten. Solche Gifte gehören chemisch

zu ganz verschiedenen Stoffklassen, von einfachen Atemgiften, wie Blausäure, bis zu hochmolekularen toxischen Proteinen. – In den meisten Fällen handelt es sich um Stoffe, die vom Tier selbst produziert werden. Hier wird über einen anderen Mechanismus berichtet, den eine Anzahl von Insekten entwickelt hat. Diese Tiere sind fähig, Gifte aus der Nahrung aufzunehmen, zu speichern und zu ihrer Verteidigung einzusetzen.

Als erstes Beispiel wird die Untersuchung einer Heuschrecke, *Poekilocerus bufonius* KLUG beschrieben. Das Tier lebt in Wüsten und Halbwüsten in Ägypten, im Sudan, in Israel und im Vorderen Orient praktisch ausschließlich auf Asclepiadaceen, vor allem auf *Calotropis procera* L. und *Pergularia tomentosa* L. Das Tier besitzt eine Giftdrüse. Wird es gereizt, so vermag die Larve das farblose oder milchig trübe, giftige Sekret gezielt bis etwa 50 cm weit zu spritzen, während es beim erwachsenen Tier als Schaum ausgestoßen den Körper bedeckt. Die Wirkung ist sehr eindrucksvoll. Skorpione, Mäuse, Eidechsen und insektenfressende Vögel greifen *Poekilocerus bufonius* in Laboratoriumsversuchen höchstens einmal an und fliehen dann vor ihm. Warnfarben (gelbe Flecken und orange oder rote Flügel) der Tiere sowie abstoßender Geruch des Sekrets sind bei der Schutzwirkung beteiligt. Die chemische Untersuchung zeigte, daß das Sekret als Hauptwirkstoffe etwa 1% Histamin sowie zwei Cardenolide (digitalisartige Stoffe) enthält, die in Kristallen isoliert und mit den bekannten Stoffen Calactin ($C_{29}H_{40}O_9$) und dem isomeren Calotropin ($C_{29}H_{40}O_9$) identifiziert werden konnten. Nach HESSE und Mitarbeitern enthalten der Milchsaft sowie die Blätter von *Calotropis procera* insgesamt sechs nahe verwandte Cardenolide, darunter auch Calactin und Calotropin. – *Poekilocerus bufonius* läßt sich in Gefangenschaft auch auf giftfreiem Futter aufziehen. Die Drüse enthält dann nur wenig Cardenolide, und es scheint, daß diese kleine Menge aus den Eiern stammt und sorgsam konserviert wird. Die Eier sind nämlich sehr reich an den zwei genannten Stoffen. Die bisherigen Versuche machen es sehr wahrscheinlich, daß *Poekilocerus* die Cardenolide seines Sekretes aus der Nahrung bezieht.

Ganz ähnliche Verhältnisse scheinen bei einigen anderen Heuschrecken vorzuliegen, von denen wir bisher ein Exemplar der Gattung *Phymateus* aus Südwestafrika untersuchen konnten. Die papierchromatographische Prüfung zeigte, daß das Sekret auch reichliche Mengen von zwei Cardenoliden enthielt, die aber mit Calactin und Calotropin sicher nicht identisch sind. Auch dieses Tier lebt auf Giftpflanzen, es steht ihm aber keine *Calotropis procera* zur Verfügung.

Ein weiteres Beispiel ist der Monarch-Schmetterling *(Danaus plexippus)*, der in den USA und in Kanada lebt und durch seine großen Wanderzüge bekannt ist sowie durch sein plötzliches Auftreten in Massen. Die Larven leben ausschließlich auf Asclepiadaceen. Raupen, Puppen und erwachsene Tiere werden von Insektenfressern gemieden und sind giftig. Die chemische Untersuchung ist etwas erschwert, weil diese Tiere keine spezielle Giftdrüse besitzen. Das Gift ist in der Hämolymphe enthalten und daher im ganzen Körper verteilt. Wir untersuchten Imagines, weil diese zum Unterschied zu den Raupen nur von ungiftigem Nektar leben und daher keine giftigen Speisereste im Verdauungstrakt enthalten. Die Analyse zeigte, daß auch diese Tiere reichlich Cardenolide enthalten, und zwar wiederum Calactin und Calotropin, daneben noch etwas andere Cardenolide.

Unter den relativ zahlreichen Insekten, deren Larven (teilweise auch die ausgewachsenen Tiere) auf giftigen Asclepiadaceen und Apocynaceen leben, dürfte es noch eine ganze Anzahl geben, die es verstehen, das Gift zu speichern und zu ihrem eigenen Schutz wirksam einzusetzen. Außerdem gibt es besonders bei Schmetterlingen eine Anzahl «Mimics», deren Larven nicht auf giftigen Pflanzen leben, die selbst wenig oder gar nicht giftig sind und die ihre giftigen Vorbilder in Form und Farbe täuschend nachahmen und dadurch auch teilweise vor Verfolgern geschützt sind.

Autoreferat

Schweizerische Studiengesellschaft für Motorbetriebsstoffe (SSM)

Schweizerischer Verband für die Metallprüfungen der Technik (SVMT)

Vortragstagung vom 24. Juni 1966
im Verkehrshaus der Schweiz, Luzern

W. NEIDHART (Zürich), *Beitrag zur Bewertung von Hypoidgetriebeölen*

Die Hypoidgetriebe sind mechanisch sehr schwierig zu beherrschen und stellen besonders infolge des großen Gleitanteils sehr hohe Anforderungen an das Schmieröl. Als Grundlage für die Schmierung der Hypoidgetriebe gelten vor allem die beiden militärischen Spezifikationen MIL-L-2105 und MIL-L-2105 B, die für sämtliche Getriebeöle in Automobilen eine zuverlässige Schmierung gewährleisten sollen. Daneben existieren die API-Service-Bezeichnungen GL-1 bis GL-5.

In der Praxis haben die Öle gemäß der alten Spezifikation MIL-L-2105 nicht immer befriedigt, weshalb die neue Spezifikation MIL-L-2105 B entwickelt worden ist. Dabei ist man leider sehr einseitig vorgegangen, so daß auch die neue Spezifikation infolge ungenügender thermischer Stabilität, größerer Anfälligkeit gegen Korrosion und ungünstigerem Verhalten gegenüber Dichtungsmaterialien nicht zu befriedigen vermag. Da die militärischen und zivilen Anforderungen stark voneinander abweichen, erscheint es wenig sinnvoll, militärische Spezifikationen als Grundlage für den zivilen Gebrauch von Hypoidgetriebeölen einzusetzen. Eine kürzlich auf dem amerikanischen Markt vorgenommene Übersicht zeigt, daß auch heute noch die Getriebeschmiermittel des Typs GL-4 (MIL-L-2105) weiter verbreitet sind als GL-5 (MIL-L-2105 B).

Bei ungenügender Schmierung kann es besonders beim Einlauf der Personenwagen- und Lastwagen-Hinterachsen zu Zahnflankenschäden kommen, die zwar meistens mechanische Ursachen haben, jedoch teilweise auch auf das Öl zurückgeführt werden können. Dabei ist aber die Frage zu stellen, inwieweit solche Zahnflankenschäden den Wirkungsgrad der Hypoidachsen beeinträchtigen, da in der Literatur hierüber keine Angaben existieren.

Bereits jetzt werden bei den meisten Personenwagen die Hinterachsöle überhaupt nicht mehr gewechselt, so daß sich in Zukunft der Markt für *Weiterlaufgetriebeöle* vor allem bei Lastwagen konzentrieren wird. Die Anforderungen an Hypoidgetriebeöle und an die Prüfmethoden, insbesondere in bezug auf thermische Stabilität, Verhalten bezüglich Korrosion, Dichtungsmaterialien, Reibungswerte, Lagerverschleiß usw., werden diskutiert, besonders unter dem Gesichtspunkt, wie die Prüfmethoden praxisnäher gestaltet werden können. Dabei wird der Wunsch geäußert, daß die Konstrukteure schon von Beginn der Konstruktion an größeres Gewicht auf die Schmiermittel legen, und es werden hiefür Beispiele näher besprochen. Ölprüfmaschinen haben in Getriebeölspezifikationen keinen Platz mehr, da sie die Öle nicht nach ihrer Eignung in Hypoidgetrieben einstufen können.

Die Prüfung und Entwicklung von Hypoidgetriebeölen ist zeitraubend, komplex und aufwendig. Der Einsatz von Hypoidgetriebeölen sollte deshalb vermehrt aufgrund der tatsächlichen Anforderungen der Praxis erfolgen und nicht auf Basis von militärischen Spezifikationen, die nicht voll befriedigen können.

Autoreferat

H. RUF (Sektionschef an der EMPA, Dübendorf), *Wie entsteht der moderne, klopffeste Automobiltreibstoff?*

Das Referat ging aus von der enormen Entwicklung des Automobilverkehrs weltweit wie auch in Westeuropa und in

unserem Land und die damit gepaart gehende stark gestiegene Nachfrage nach Autobenzin, das zudem immer höheren Ansprüchen, vor allem hinsichtlich Klopffestigkeit, zu genügen hat.

Es wurde dann auf die Methoden eingegangen, nach welchen heute in den Raffinerien Automobiltreibstoff-Komponenten hergestellt werden, und gezeigt, wie die früher vorzüglich angewandten Methoden der physikalischen Trennung der Kohlenwasserstoffe des Roherdöls (in diesem Zusammenhang vor allem die fraktionierte Destillation) immer mehr von chemischen Methoden, die in die Struktur der Kohlenwasserstoffe eingreifen, verdrängt werden.

Dem thermischen Cracken und Reformen folgten den gleichen Zweck dienende katalytische Verfahren, die u.a. in den USA, wo aus dem Roherdöl ein ganz besonders hoher Prozentsatz (48%) an Benzin hergestellt werden muß, als die eigentlichen «Arbeitspferde» der Treibstoffbereitung bezeichnet werden. Diese bessere Ausbeuten und eine qualitativ hochwertigere Ware liefernden Prozesse haben unterdessen nun auch die älteren thermischen ähnlichen Typs weitgehend ersetzt. Das katalytische Cracken wurde in letzter Zeit noch durch eine hydrierende Variante, das «Hydrocracken», ergänzt, das sich als besonders flexibel erweist und gestattet, die Ausbeuten besser den stark schwankenden Bedürfnissen der Märkte anzupassen.

Daneben finden heute in zunehmendem Maße aber auch noch eine ganze Reihe weiterer Veredelungsverfahren, sei es zur Erhöhung der Benzinausbeute schlechthin (z.B. durch Polymerisation leichter, gasförmiger Crackprodukte), der Herstellung besonders klopffester, leichtsiedender Anteile (stereoselektive Adsorption, extrahierende Kristallisation, Isomerisierung) oder aber von klopffesten Komponenten geringer «Sensitivity» (Alkylierung) vermehrte Anwendung. Auch werden manchmal Nebenprodukte von Verfahren zur Herstellung des olefinischen Ausgangsmaterials erdölchemischer Verfahren (Steam cracked Naphtha) dem Autobenzin einverleibt. Katalytische Reformate lassen sich, so nötig, durch eine extraktive Anreicherung der Aromaten bezüglich Klopffestigkeit weiter aufwerten (Rexformen, Iso-Plus-Verfahren).

So entstehen in den Raffinerien schließlich Kohlenwasserstoffgemische des Benzinsiedebereiches, die nur noch zum geringsten Teil «Straightrun»-Destillate sind. Die chemische Natur dieser Produkte kann vielmehr vorwiegend isoparaffinisch (Alkylat), ausgesprochen olefinisch (Polymerisat) oder auch stark aromatisch (Rexformat) sein.

Den meisten Autobenzinen wird weiter eine geringe Dosis einer Klopfbremse zugesetzt. Als solche kommen hauptsächlich organische Bleiverbindungen, das bekannte Bleitetraäthyl und neuerdings auch das flüchtigere Bleitetramethyl, zur Anwendung.

Die Formulierung des Automobiltreibstoffs ist schließlich, auch bei ähnlichen Anforderungen des Marktes, von Raffinerie zu Raffinerie recht verschieden und hängt vom verarbeiteten Rohöltyp, vor allem aber den verfügbaren Aufarbeitungsverfahren ab. Es darf dabei nicht nur auf die auch dem Durchschnittsautomobilisten bekannte Research-Oktanzahl abgestellt werden. Ein auch in kleineren handgeschalteten Wagentypen befriedigender Treibstoff muß daneben ein nicht zu großes «Delta R» aufweisen, d.h. auch seine leichtsiedenden Anteile allein müssen genügend klopffest sein. Daneben muß zur Vermeidung von Hochtemperatur-Klopfen auch auf eine nicht zu große «Sensitivity», d.h. Differenz zwischen ROZ und MOZ, geachtet werden.

Die fertige Mischung ist ein Kompromiß und wird von verantwortungsbewußten Firmen so formuliert, daß sie einen möglichst großen Prozentsatz des in Frage kommenden Wagenparks befriedigt.

Autoreferat

J.R. POST (Projekt-Ingenieur, Caltex-Zentrallaboratorium, Rotterdam-Pernis [Holland]), *Beziehungen zwischen Laboroktanzahl und Straßenoktanzahl. Die Distribution-Oktanzahl als brauchbares Hilfsmittel für die Vorhersage der Klopffestigkeit auf der Straße*

Die in Oktanzahlen angegebene Klopffestigkeit eines Treibstoffes wird bestimmt, um eine Voraussage bezüglich des klopffreien Verhaltens des betreffenden Treibstoffes unter wirklichen Betriebsbedingungen eines Motors machen zu können. Die Research-Methode und die Motor-Methode sind die bekanntesten und am weitesten verbreiteten Labormethoden für die Bestimmung von Oktanzahlen. Man ist jedoch heute der Ansicht, daß diese beiden Methoden nicht geeignet sind, das Klopffestigkeitsverhalten eines Treibstoffes in europäischen Automodellen mit handgeschalteten Getrieben mit genügender Genauigkeit vorauszusagen. Der Grund liegt in der Erscheinung, daß die Treibstoffverteilung auf die Zylinder eines Motors nicht homogen erfolgt, sondern daß vielmehr im Ansaugsystem eine gewisse Trennung der leicht- und schwerflüchtigen Anteile stattfindet. Da die leichtflüchtigen Anteile in mehreren europäischen Markentreibstoffen eine geringere Klopffestigkeit als die schwerflüchtigen Anteile aufweisen, tritt eine ungleichmäßige «Oktanzahlverteilung» auf die Zylinder eines Motors ein. Diese ungleichmäßige Oktanzahlverteilung ist besonders zu beobachten, wenn bei Mehrzylindermotoren, die mit handgeschalteten Getrieben ausgerüstet sind, eine Vollgasbeschleunigung aus niedrigem Drehzahlbereich erfolgt. Aufgrund dieser Tatsachen kann mit der Straßenoktanzahl am genauesten eine Aussage über die Klopffestigkeit eines Treibstoffes unter wirklichen Betriebsbedingungen gemacht werden. Während auf der einen Seite die Straßenoktanzahl am zuverlässigsten die Klopffestigkeit unter wirklichen Betriebsbedingungen beschreibt, liegen auf der anderen Seite Zeitaufwand und Kosten am höchsten, so daß die Mehrzahl der Oktanzahlbestimmungen in Laboratorien durchgeführt werden. Diese Tatsache trifft besonders für tägliche Kontrolluntersuchungen im Raffineriebetrieb zu. Da jedoch die Klopffestigkeit unter wirklichen Betriebsbedingungen interessiert, liegt es auf der Hand, daß relativ einfache Labormethoden entwickelt werden mußten, mit deren Hilfe die Straßenoktanzahl mit ausreichender Genauigkeit vorhergesagt bzw. berechnet werden kann.

Verschiedene Labormethoden sind entwickelt worden, um die ungleichmäßige Oktanzahlverteilung, wie sie in den Ansaugsystemen von Mehrzylindermotoren auftritt, nachzuahmen. Beim «Labor-Destillationsverfahren» wird der Treibstoff bis zu einer gewissen Temperatur oder bis zu einem gewissen Volumenanteil destilliert, und anschließend wird vom Destillat die Oktanzahl im CFR-Motor bestimmt. Beim «Motor-Destillationsverfahren» wird durch ein mit einem wassergekühlten Mantel umgebenes Manifold, das zwischen Vergaser und Einlaßkanal des CFR-Motors montiert ist, eine gewisse Treibstofffraktion abgetrennt, und von den durchgehenden Anteilen wird gleichzeitig die Oktanzahl bestimmt.

Aus den in diesem Bericht zusammengestellten Daten kann ersehen werden, daß Oktanzahlbestimmungen nach den Labor-Destillationsverfahren (z.B. die Destillation bis 75 Vol.-% oder die Destillation bis 100°C) von verschiedenen Faktoren beeinflußt werden. Die Zusammensetzung des Kraftstoffes und die Art des verwendeten Antiklopfmittels spielen dabei die größte Rolle. Daher kann durch diese Methoden für Automobile mit handgeschalteten Getrieben keine zufriedenstellende Aussage über die Straßenoktanzahl gemacht werden. In diesem Bericht wird für die Vorhersage der Straßenoktanzahl die Brauchbarkeit einer neuen Motor-Destillationsmethode, der sogenannten Distribution-Oktanzahl-Methode (DON-Methode), beschrieben. Es wird gezeigt, daß diese einfache Methode für Spezifikationszwecke, Kontrollanalysen im Raffineriebetrieb usw. gut geeignet ist als Hilfsmittel für die zufrieden-

stellende Vorhersage der wirklichen Treibstoff-Klopffestigkeit auf der Straße in europäischen Automodellen mit handgeschalteten Getrieben. *Autoreferat*

Biochemische Vereinigung Bern

1. Juli 1966

HJ. STAUDINGER und V. ULLRICH (Physiologisch-Chemisches Institut der Justus-Liebig-Universität, Gießen, DBR), *Untersuchungen zum Mechanismus der mischfunktionellen Oxygenasen* *

Die Reduktion des Sauerstoffmoleküls zu Wasser stellt die wichtigste energetische Grundlage des Lebens dar. So gut auch einzelne Redoxreaktionen in der Atmungskette untersucht sind, so wenig weiß man über den eigentlichen Mechanismus der enzymatischen Übertragung der vier Elektronen von den terminalen Oxydasen auf den Sauerstoff. Einige Vorstellungen hierzu werden einleitend in dem Vortrag diskutiert.

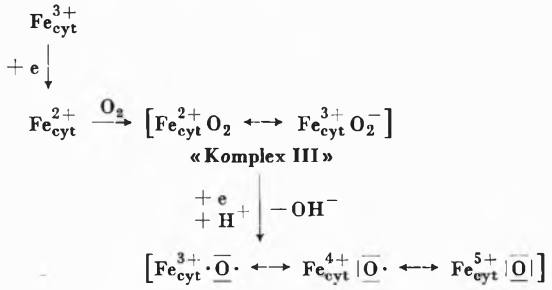
Seit etwa zehn Jahren sind durch Isotopenversuche Enzyme bekannt, die mit zwei Elektronen nur ein Atom des O_2-Moleküls zu Wasser reduzieren, während das zweite Atom in ein organisches Substrat eingebaut wird. Wegen dieser gemischten Funktion hat man diese Enzyme unter dem Begriff «mischfunktionelle Oxygenasen» zusammengefaßt. Zu ihnen zählen die Hydroxylasen für Steroide und Aminosäuren und die unspezifischen Enzyme zur oxydativen Entgiftung von Fremdstoffen in der Leber. Genau wie die Atmungskette stellen die meisten von ihnen Multienzymsysteme dar, die ebenso wie die Atmungskette reduziertes Pyridinnukleotid, Flavin und Schwermetalle benötigen und durch CO hemmbar sind. H_2O_2 ist als Zwischenprodukt der Sauerstoffreduktion nicht nachweisbar. Der Mechanismus der Aktivierung des Sauerstoffs ist auch bei den mischfunktionellen Oxygenasen weitgehend unbekannt.

Zur Klärung dieser Frage untersuchten wir den Mechanismus der Hydroxylierung organischer Verbindungen mit molekularem Sauerstoff in Modellsystemen. Diesen Systemen ist gemeinsam, daß das O_2-Molekül mit Einelektronendonatoren, z.B. mit Schwermetallionen (Fe^{2+}, Cu^{+}, Ti^{3+}, Sn^{2+}), oder auch mit organischen Reduktionsmitteln (reduziertes Methylenblau, Flavin, Dihydroxyfumarat-Radikal) schrittweise reduziert wird. Durch die qualitative und quantitative Analyse der Hydroxylierungsprodukte einiger organischer Verbindungen (Acetanilid, Anisol, Phenacetin, Naphthalin, Cyclohexan) läßt sich nachweisen, daß bei der Reduktion von molekularem Sauerstoff zwei verschiedene Hydroxylierungsmechanismen nebeneinander auftreten können. Einer der Mechanismen konnte durch sein elektrophiles Verhalten als eine Addition von OH-Radikalen an Doppelbindungen aufgeklärt werden. Bei dem zweiten Mechanismus wird dagegen die C—H-Bindung direkt hydroxyliert. Es läßt sich zeigen, daß diese Hydroxylierungen sehr wahrscheinlich durch ein Sauerstoffatom erfolgen. Wegen der Ähnlichkeit mit den Carben-Reaktionen wird der Begriff «Oxen-Hydroxylierung» vorgeschlagen. Das Sauerstoffatom kann in Übereinstimmung mit thermodynamischen Berechnungen von GEORGE durch Reduktion des O_2H-Radikals entstehen:

$$O_2H + e \rightarrow O + OH^- \quad \Delta G_0 = -3{,}1 \text{ kcal}$$

Damit ist ein Weg der Sauerstoffreduktion auch ohne H_2O_2 als Zwischenprodukt möglich. Die folgende Hydroxylierung einer C—H-Bindung mit einem O-Atom ist mit einem ΔG_0 von etwa — 36 kcal stark exergonisch.

Im zweiten Teil des Vortrages wird auf die Bedeutung dieser Befunde für die enzymatische Hydroxylierung eingegangen. Die unspezifischen mikrosomalen Hydroxylierungen stimmen weitgehend mit den Oxen-Hydroxylierungen der Modellsysteme überein (z.B. Dihydrodiolbildung aus Naphthalin, Desalkylierung von Phenacetin, Hydroxylierung von Aliphaten). Dagegen werden aromatische Verbindungen ähnlich wie mit OH-Radikalen elektrophil hydroxyliert. Da bekannt ist, daß die O_2-Reduktion in Mikrosomen am Cytochrom P 450 abläuft, wird eine Stabilisierung des Sauerstoffatoms am dreiwertigen Eisen angenommen. Dieser Komplex reagiert als Monoradikal und könnte die elektrophilen Eigenschaften bei der Aromaten-Hydroxylierung in Mikrosomen erklären. Aus den Modelluntersuchungen ergibt sich damit folgender Weg zur enzymatischen Reduktion und Aktivierung des Sauerstoffs:



* Vorgetragen durch HJ. STAUDINGER.

Autoreferat

Economie Wirtschaft Economia

Portugal

Portugal hat mit Wirkung ab 1. Juli 1966 für alle Sendungen nach Portugal und nach den überseeischen Provinzen die Konsulatsfakturen abgeschafft. Gemäß den neuen Vorschriften sind ab 1. Juli 1966 für alle Sendungen nur noch Handelsrechnungen erforderlich, welche die handelsüblichen Angaben enthalten müssen. Nach den vorliegenden Informationen sind keine konsularischen Legalisierungen oder Handelskammerbeglaubigungen mehr erforderlich. Dagegen sind die bisherigen Konsulatsursprungszeugnisse nach wie vor notwendig, deren Gebühren unverändert geblieben sind.

Jugoslawien

Seit dem 1. Juli 1966 verfügt Jugoslawien außer in Rijeka und Koper nun auch im Belgrader Donauhafen über eine Zollfreizone.

Malawi

Wie dem belgischen Staatsblatt zu entnehmen ist, hat Malawi am 6. Juni 1966 die Beitrittsurkunde zum Abkommen von Brüssel vom 15. Dezember 1950 über die Gründung eines Rates für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Zollwesens hinterlegt. Damit ist die Zahl der Mitgliedstaaten des Brüsseler Zollrats auf 48 angestiegen.

Libanon

Das libanesische Wirtschaftsministerium hat neue Bestimmungen für Einfuhrlizenzen veröffentlicht. Darnach müssen Antragsteller, deren Einfuhranträge genehmigt wurden, innert drei Monaten in vorgeschriebener Form die Ausfertigung einer Einfuhrlizenz beantragen. Nach dieser Frist eingereichte Anträge verfallen.

Liberia

In Liberia ist im April 1966 ein neuer Zolltarif in Kraft getreten. Die meisten Zollpositionen weisen nur noch einen Zollsatz auf, der sich aus den bisherigen Zöllen, dem 15prozentigen Zusatzzoll, der Luxussteuer und der Straßenbauabgabe von 5% zusammensetzt. Einzelne Zollsätze wurden erhöht.

Elfenbeinküste

Die Regierung hat die Einfuhr einiger Waren, soweit sie aus den EWG-Ländern importiert werden, liberalisiert, so u.a. ätherische Öle und Resinoide sowie Riech-, Körperpflege- und Schönheitsmittel.

Jordanien

Das jordanische Wirtschaftsministerium hat einige neue Einfuhrbeschränkungen verfügt, die am 16. März 1966 in Kraft getreten sind. Darnach wurde die Einfuhr u.a. gesperrt für Saccharin, Dulzin, Pektin, Detergentien und Superphosphate. Ferner bedarf die Einfuhr von pharmazeutischen und veterinärmedizinischen Erzeugnissen einer besonderen Genehmigung des Wirtschaftsministeriums.

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Mai 1966, kumulativ für Januar – Mai 1966, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Mai 1966	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Mai 1966	Mai 1965	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Mai 1965
Maschinen und Apparate	260 511	22,6	1 237 489	232 899	22,3	1 096 259
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	70 289	6,1	323 271	65 343	6,3	292 420
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	50 868	4,4	233 042	44 281	4,2	211 684
Diverse Fahrzeuge	6 693	0,6	38 571	4 834	0,5	25 505
Diverse Metalle	73 344	6,4	363 704	66 227	6,3	307 158
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	41 452	3,6	205 784	41 262	4,0	192 219
Uhren	161 391	14,0	750 279	145 272	13,9	650 024
Chemische Erzeugnisse	232 758	20,2	1 165 383	221 235	21,2	1 046 920
Textilien*	103 119	9,0	566 853	96 864	9,3	531 805
Erzeugnisse übriger Industrien	150 595	13,1	690 079	124 785	12,0	613 873
Total	1 151 020	100,0	5 574 455	1 043 002	100,0	4 967 867
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 10,4 %		+ 12,2 %			

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Mai 1966	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Mai 1966	Mai 1965	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Mai 1965
Maschinen und Apparate	148 078	10,5	740 845	143 500	10,8	684 597
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	63 310	4,5	311 936	58 719	4,4	287 200
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	71 199	5,0	185 229	25 214	1,9	126 627
Diverse Fahrzeuge	141 916	10,0	682 928	138 383	10,5	643 712
Diverse Metalle	156 519	11,1	793 585	155 609	11,8	830 539
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	42 662	3,0	219 121	40 186	3,0	205 641
Uhren	7 229	0,5	34 143	7 598	0,6	30 289
Chemische Erzeugnisse	142 089	10,0	708 084	147 581	11,2	699 872
Textilien*	109 627	7,7	635 475	111 997	8,5	632 510
Erzeugnisse übriger Industrien	533 879	37,7	2 520 681	493 324	37,3	2 337 058
Total	1 416 508	100,0	6 832 027	1 322 111	100,0	6 478 045
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 7,1 %		+ 5,5 %			

* Ohne Position 5910.01

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Mai 1966, verglichen mit Mai des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung		Export				Import			
		Beträge in 1000 Franken							
	Kapitel	Mai 1966	Total Jan.-Mai 1966	Mai 1965	Total Jan.-Mai 1965	Mai 1966	Total Jan.-Mai 1966	Mai 1965	Total Jan.-Mai 1965
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	4025	18021	3340	15692	14534	69458	16231	74649
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	70600	365923	67785	324118	43567	220729	43839	225243
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	49113	254574	48597	220415	7372	44294	7279	37572
Düngemittel	*31a*	169	1521	86	935	4633	16715	5390	16969
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	57104	274056	52913	264314	10095	48033	12065	57721
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	10628	48699	11836	49797	5429	30346	5751	25973
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	4973	26216	4557	23180	3717	18161	3552	17542
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	609	2987	600	2692	1519	7867	1206	6829
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	237	1178	215	1227	380	1680	361	1717
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	*37c*	29	137	15	94	492	2635	356	1967
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	18390	90850	15199	70402	8251	49471	8679	39493
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	12940	63776	12913	57229	25510	124870	24324	116474
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div.*e*	3941	17445	3179	16825	16590	73825	18548	77723
Total		232758	1165383	221235	1046920	142089	708084	147581	699872
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:		+ 5,2 %	+ 11,3 %			− 3,7 %	+ 1,2 %		

Zur Beachtung. Die Ergebnisse der Monatsstatistik, die noch Abänderungen erfahren können, sind als provisorisch zu betrachten. Die endgültigen Resultate erfolgen in der Jahresstatistik.

a Ohne Position 3101. – *b* Ohne Position 3607.10 – *c* Nur Position 3708.01. – *d* Ohne Position 3907. – *e* 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* 2705.01, 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – *40* 4006.10/20/30. – *48* 4812.01. – *59* 5910.01.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Transition Metal Chemistry. A Series of Advances, Vol. 1. Herausgegeben von R. L. CARLIN. XII + 307 Seiten. Verlag Dekker, New York 1965. Gebunden $ 12.75. – Der vorliegende Band enthält die ersten vier Beiträge einer größeren Serie von Fortschrittsberichten, mit denen der Herausgeber sich zum Ziele setzt, den heutigen Stand der Chemie der Übergangselemente in umfassender Weise darzustellen. Ein solches Werk ist sowohl für die Forschung als auch für den Unterricht von unschätzbarer Bedeutung. Den großen Umfang an Information, die es den auf diesen Spezialgebieten tätigen Forschern vermittelt, vermag keine andere bis heute erschienene Publikation ähnlicher Art zu bieten. Wie die vier Monographien des ersten Bandes belegen, bemühen sich die Verfasser, nicht bloß einen Literaturbericht zu schreiben, sondern das bisher Publizierte kritisch darzustellen und auch das Problematische hervorzuheben. – Im ersten Beitrag, vom Herausgeber selbst verfaßt, wird die Elektronenstruktur und die Stereochemie von Kobalt(II) behandelt. Das Schwergewicht liegt hierbei auf einer Diskussion der optischen Absorptionsspektren auf der Basis der Ligandfeldtheorie. Magnetische Eigenschaften und ESR-Spektren werden kurz gestreift. Das zweite Kapitel von J. E. EARLEY und R. D. CANNON beschreibt die Chemie des Chrom(III) in wäßriger Lösung. Nach einer kurzen Erörterung der Lösungsstabilität von koordinierten Chrom(III)-Partikeln konzentrieren sich die Verfasser auf eine ausführliche Abhandlung des Reaktionsmechanismus von Ligandenaustauschreaktionen. Das große bisher bekannte, kinetische Zahlenmaterial ist übersichtlich dargestellt. Das über 100 Seiten zählende Kapitel über Hydrid-Komplexe der Übergangsmetalle von A. P. GINSBERG befaßt sich eingehend mit der Darstellung und den chemischen Eigenschaften dieser Verbin-

dungen und schließt mit einem Abschnitt über Strukturfragen und mit einer kurzen Zusammenfassung der spektroskopischen Eigenschaften. Leider fehlt hier eine Würdigung der hochinteressanten katalytischen Eigenschaften der Hydridkomplexe. Das von H. B. GRAY verfaßte Schlußkapitel behandelt die Elektronenstruktur von quadratisch planaren Metallkomplexen. Den folgenden bereits angekündigten Bänden darf mit Spannung entgegengesehen werden. U.a. enthalten sie Beiträge zur Chemie der Metallenzyme, zur Elektronenstruktur metallorganischer Verbindungen und zu einer zusammenfassenden Studie über ESR bei Übergangsmetallkomplexen.

S. Fallab

Reaction Mechanisms in Organic Chemistry. Von B. TCHOUBAR. 197 Seiten. Iliffe Books Ltd., London, und American Elsevier, New York 1966. Gebunden 45 s. – Dieses Buch soll als Einführung in die Reaktionsmechanismen der organischen Chemie dienen. Die dabei ausgewählten Reaktionstypen erstrecken sich auf Beispiele, die bereits in einigen andern Lehrbüchern dieser Art (z.B. SYKES, *A Guidebook to Mechanisms in Organic Chemistry)* behandelt werden. Zu diesen «Standard-Reaktionen» für die Demonstration der Nützlichkeit der sogenannten elektronentheoretischen Deutung des Reaktionsverlaufes gehören z.B. Pinakol-Umlagerung, Allyl-Umlagerung, der Verlauf von Eliminierungsreaktionen (Hofmann- und Saytzeff-Regel), Acetal-Bildung aus Carbonylverbindungen, Michael-Additionen, elektrophile und nukleophile aromatische Substitutionsreaktionen. Diesen Kapiteln ist ein Abschnitt vorangestellt, in welchem die Theorie der chemischen Bindung, die Polarisierbarkeit von Bindungen und Mesomerie- und Konjugationseffekte besprochen werden. Die Darstellung des Stoffes ist klar und verständlich. Störend empfunden werden die zahlreichen Druckfehler im Text; solche sind enthalten auf folgenden Seiten: 9, 16, 34, 38, 50, 55, 63, 73, 81, 89, 93, 97, 98, 101 (2 ×), 141, 143, 153, 163, 165, 182, 186, 189. Im Interesse der Exaktheit wäre außerdem erwünscht, daß der Vorname der Autorin auf dem Schutzumschlag und auf der Innenseite des Buches gleich geschrieben wird. Sollte hingegen die Schreibweise im *Bull. Soc. Chim. France* maßgebend sein, dann müssen beide abgeändert werden. *O. Schindler*

The Structure of Atoms and Molecules. Von V. KONDRATYEV, übersetzt aus dem Russischen von G. YANKOVSKY. 530 Seiten. Dover Publications, New York 1965. Steif geheftet $ 2.50. – Bücher über dieses Gebiet werden vom Chemiker meist zuerst in bezug auf ihre mathematischen Anforderungen hin überprüft. Das vorliegende Buch ist in dieser Beziehung einfach gehalten. Außer in einer Einführung in die Mathematik der Schrödinger-Quantenmechanik werden keine mathematischen Methoden entwickelt. Ansätze, Resultate und wichtige Formeln sind ohne mathematische Behandlung angegeben und werden vielfach im Text anhand von Figuren erklärt. – Das Buch kann als Einführung in das Gebiet und besonders dem Chemiestudenten als Ergänzung zu den Vorlesungen gute Dienste leisten. Es ist ein breit angelegtes Werk über das ganze Gebiet der Atome und Moleküle. So enthält es nach einem einführenden Kapitel über Elektronen und Quanten eine Darlegung der Kernphysik. In systematischem Aufbau folgen Bau und Spektroskopie der Atome. Dem ausführlichen Kapitel über Molekülspektren ist eine Übersicht über die wichtigsten Theorien der chemischen Bindung vorangestellt. Sehr lesenswert sind die beiden, 100 Seiten umfassenden Schlußkapitel über «Electrical and Magnetic Properties of Atoms and Moleculs» und «Molecular Constants». – Die vielen, im Text verteilten Daten und Termschemas dienen als Beispiele und sind nicht vollständig, im Sinne eines Nachschlagewerkes. Literaturangaben enthält das Buch nicht. Das gleiche Buch ist bereits schon im Verlag Gordon & Breach, New York, erschienen. *Adalbert Huber*

Dynamics of Chromatography, Vol. I: *Principles and Theory*. Herausgegeben von J.C. GIDDINGS. XII + 323 Seiten. Verlag Dekker, New York 1965. Gebunden $ 11.50. – Es ist eine anspruchsvolle Aufgabe, die theoretischen Grundlagen der verschiedenen chromatographischen Methoden zusammenzufassen und in einer der Denkweise und den Bedürfnissen des Chemikers angepaßten Weise zu erklären und zu kommentieren. Der Autor sagt selbst: "The basis of chromatography is a kaleidoscopic blend of interrupted geometry, ubiquitous diffusion, and erratic flow." Mit dem vorliegenden Buch ist dieses schwierige Ziel in vollkommener Weise erreicht worden. Es werden nicht einfach Theorien in mathematische Formeln umgesetzt, sondern die physikalischen Modelle werden im Hinblick auf die Übertragung der aus ihnen gewonnenen Erkenntnisse in die Praxis diskutiert. Besonderen Wert wird auch auf die Abgrenzung des Gültigkeitsbereiches der einzelnen Modelle gelegt. Die Tatsache, daß die Parallelen zwischen den verschiedenen chromatographischen Methoden wesentlicher sind als die Unterschiede, ist ebenfalls deutlich hervorgehoben. Die folgenden vier Hauptthemen erfahren eine besonders ausführliche Behandlung: Zonenverbreiterung (mit einer hervorragend klaren Darstellung des «random walk»-Modells), physikalische Vorgänge bei der Auftrennung (Diffusion, Kinetik usw.), durch Nichterreichen des Sorptionsgleichgewichtes bedingte Effekte und Wahl der verschiedenen Parameter zum Erreichen einer optimalen Trennung. – Selbst der an der mathematisch-physikalischen Darstellung praktischer Probleme nicht unbedingt interessierte Chemiker wird von der Lektüre dieses Buches enorm profitieren, vor allem weil die Art und Weise, wie die Einsichten in die Theorie vermittelt werden, deren unmittelbare Umsetzung in die Praxis erlaubt. *J.T. Clerc*

La chimie nucléaire. Par M. LEFORT. 509 pages. Dunod, Editeur, Paris 1966. – Dans son avant-propos, le professeur LEFORT précise bien le sens qu'il donne au terme de chimie nucléaire: étude de la structure du noyau, des réactions entre noyaux, des transformations radioactives et des synthèses nucléaires; il la distingue nettement de la physique nucléaire, non point par les méthodes utilisées, de plus en plus semblables au contraire, mais par le but recherché: description globale de la matière nucléaire, qui permet la prévision de diverses propriétés sans pour autant disposer des relations fondamentales d'interaction. A ce titre, la chimie nucléaire peut aborder des problèmes plus complexes que la physique nucléaire, quitte à en dégager des lois moins fondamentales, mais «dont l'incidence est grande sur les expériences futures et les applications». Bien distincte de la radiochimie, la chimie nucléaire envisagée dans ce sens en constitue une des bases importantes. – Le premier chapitre est consacré à la cinétique de la radioactivité, filiations radioactives comprises, et à l'étude de la stabilité des noyaux. Les différents types de désintégration des noyaux sont étudiés au chapitre II, et accompagnés des éléments des théories des émissions β et α, et de la désexcitation γ. L'étude des réactions nucléaires est abordée au chapitre III, où sont introduites les notions de base pour l'étude de la cinématique des réactions; les diffusions coulombienne et nucléaire élastique sont présentées ensuite. Le chapitre IV étudie plus spécialement les réactions nucléaires par noyau composé, les phénomènes de résonance nucléaire et d'évaporation de particules, alors que le chapitre V traite des réactions nucléaires aux grandes énergies. Les divers types de réactions nucléaires de transfert direct de nucléons sont présentées au chapitre suivant. Les chapitres VII et VIII sont consacrés aux réactions de fission, fission asymétrique aux basses énergies d'abord, puis fissions symétriques aux hautes énergies. Plusieurs méthodes expérimentales sont ensuite traitées au chapitre IX: accélérateurs de particules chargées, production et rallentissement des neutrons, étude des particules émises lors des réactions nucléaires, identification des noyaux résiduels au repos, recul des noyaux. Le dernier chapitre passe en revue plusieurs applications de la chimie nucléaire: effet Szilard-Chalmers, effet Mössbauer, synthèses de nouveaux radioéléments, analyse par activation, réacteurs nucléaires, cosmochimie. – L'ouvrage de M. LEFORT constitue un essai de synthèse qui nous paraît particulièrement bien dosé et remarquable à plus d'un titre, par son plan et par sa clarté notamment. Tant l'étudiant avancé que le chercheur, le radiochimiste que l'ingénieur nucléaire, y trouveront un enseignement distingué, doublé d'une mine de renseignements précieuse. Cet ouvrage mérite donc de trouver sa place dans la bibliothèque de tout travailleur en sciences ou techniques nucléaires. *P. Lerch*

Handbuch der experimentellen Pharmakologie. Begründet von A. HEFFTER. Fortgeführt von W. HEUBNER. Ergänzungswerk. Herausgegeben von O. EICHLER und A. FARAH. Band 17: *Ions alcalino-terreux*, Teil 2: *Organismes entiers*. XX + 1068 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1964. Gebunden DM 198,–. – Dieses Werk – wiederum in französischer Sprache verfaßt – stellt die zweite Hälfte des Bandes über Erdalkalimetalle dar. Es befaßt sich mit dem Vorhandensein und den Wirkungen dieser Metalle in und am Gesamtorganismus. Kapitel 1 und 2 stellen die komplizierten Verhältnisse in bezug auf Ca im Blutplasma und die Vorgänge beim An- und Abbau der Knochensubstanz dar. Hier wird in sehr sorgfältiger Weise der Stoffwechsel des Calciums und alle darauf einwirkenden Einflüsse, in vorderster Linie natürlich diejenigen des Parathormons und des Vitamins D, besprochen. Die neueren Vorstellungen über die Rolle des Citrats im Ca-Stoffwechsel werden gründlich gewürdigt. Der Stoffwechsel des Magnesiums ist in einem gesonderten späteren Kapitel enthalten. Die Biologie der Zähne wird ebenfalls von der Knochenphysiologie abgetrennt besprochen. Die Ausscheidung von Mg und Ca durch die Niere erfährt eine besondere Besprechung, wobei auch die Wirkungen der Erdalkalien auf andere Ausscheidungsprozesse in der Niere beachtet werden. – Es folgt ein Kapitel über

Wirkungen von Ca und Mg am Zentralnervensystem. – Der Gehalt an Ca, Mg, Sr und Ba der Milch, der Schweiß- und Verdauungsdrüsen und die Bedeutung dieser Metalle für die Funktion solcher Drüsen wird gewürdigt. Weitere Themen sind die Wirkung der Erdalkalien auf die Durchlässigkeit der Kapillaren und die damit zusammenhängenden pharmakologischen Anwendungen von Ca sowie die Rolle des Calciums bei allergischen Krankheiten. Der Strontiumstoffwechsel wird im besondern Hinblick auf die Gefährlichkeit des Radiostrontiums behandelt. Klugerweise ist die Toxikologie der Erdalkalimetalle in einem eigenen Kapitel übersichtlich dargestellt. Das Buch bietet mit 81 Seiten zitierter Autorennamen eine überwältigende Fülle von Information, nicht nur über den so schwierigen Calcium-Stoffwechsel und die Knochenbiologie, sondern auch über viele speziellere Probleme der biologischen Bedeutung anderer Erdalkalimetalle. *H. J. Schatzmann*

Kunststoff-Handbuch, Band VI: *Polyamide*. Herausgegeben von R. Vieweg und A. Müller. XVI + 698 Seiten. Verlag Hanser, München 1966. Gebunden DM 140,– (Subskription 126,–). – Seit dem Erscheinen des ersten deutschsprachigen Werkes über Polyamide von H. Hopff, A. Müller und F. Wenger hat die Chemie und Technik der Polyamide einen enormen Aufschwung genommen. Es ist aus diesem Grunde sehr zu begrüßen, daß der Verlag Hanser eine Reihe von ausgezeichneten Mitarbeitern für ein neues Werk über Polyamide gewinnen konnte, das in der Serie der Kunststoff-Handbücher als Band VI jetzt vorliegt. Als Herausgeber zeichnen Professor Vieweg und Dr. Müller. Als Mitarbeiter sind Dr. Bittermann, Dr. Foerster, R. Pflüger, Dr. Schneider und Dr. Schwartz aufgeführt. – Nach einer Einleitung über die geschichtliche und wirtschaftliche Entwicklung der Polyamide, die Nomenklatur und den allgemeinen Aufbau werden die Bildung und das Verhalten der Polyamide, die Verarbeitung, die Eigenschaften und schließlich die praktische Anwendung von den einzelnen Spezialisten behandelt. Die Literatur ist bis 1964 berücksichtigt. Das Werk behandelt fast ausschließlich die Polyamide vom Standpunkt ihrer Anwendung als Kunststoffe; ihre Verwendung als Rohstoff für Textilfasern wird nur am Rande gestreift. Die Produkte, die als Übergang zwischen Kunststoff und Textilfaser betrachtet werden können, wie z. B. die Einzelfäden, Drähte und Borsten, werden dagegen ausführlich behandelt. Das Werk stellt das zurzeit wohl ausführlichste Buch über eine wichtige Gruppe von Kunststoffen dar. Es behandelt alles Wesentliche, was nach dem heutigen Stand der Entwicklung sowohl seitens der Rohstoffe, der Herstellung als auch der Eigenschaften ausgesagt werden kann. Sehr zu begrüßen ist auch, daß neben den eigentlichen Polyamiden auch die Polyamide mit Heteroatomen in der Kette, die Polyimide, Polyoxamide und Mischpolyamide, aufgeführt sind. Der Referent vermißt eine etwas ausführlichere Darstellung der Polyalkylenharnstoffe, die strukturmäßig als Polyamide zu betrachten sind und bereits technische Anwendung unter dem Namen «Urylon» in Japan finden. – Die verschiedenen Anwendungen sind durch klare Photographien illustriert. In Anhangstabellen sind die einzelnen Handelsprodukte und ihre Hersteller zusammengefaßt. Im ganzen gesehen kann das Buch jedem Interessenten, der sich über das Gebiet der Polyamide informieren will, auf das wärmste empfohlen werden. *H. Hopff*

Handbuch der Lebensmittelchemie, Band II, 1. Teil: *Analytik der Lebensmittel*. Physikalische und physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden. Herausgegeben von J. Schormüller. XXIV + 944 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1965. Gebunden DM 236,–. – In kurzer Folge nach dem Erscheinen des ersten Bandes des neuen *Handbuches der Lebensmittelchemie* erscheint bereits der 1. Teil des zweiten Bandes, der in 32 Kapiteln eine umfassende Übersicht über die physikalisch-chemischen Methoden vermittelt, die in der Lebensmittelchemie zur Anwendung gelangen. Die auch in der Lebensmittelanalytik zunehmende Bedeutung physikalischer Meßverfahren kommt darin zum Ausdruck, daß der Umfang des Buches gegenüber demjenigen der Auflage von 1933 auf nahezu das Doppelte angewachsen ist. Die Bearbeitung der einzelnen Kapitel ist von schöner und zugleich knapper Ausführlichkeit und berücksichtigt durchwegs die neuesten Erkenntnisse, wobei der Praktiker vielleicht hier und da letzte Entwicklungen deutlicher berücksichtigt wünschte, wie z. B. im Kapitel Papierchromatographie, wo an Stelle der bildlichen Darstellung des Kawerau-Filters, das praktisch wenig Bedeutung erlangt hat, diejenige des Zuschnittes nach Potterat und Sulser als wertvoller Hinweis hätte dienen können, da gerade die Chromatogrammformen dieser Autoren in präziser Weise die Identifizierung von Substanzen praktisch schon an Hand des R_f-Wertes erlauben. Eine etwas eingehendere Behandlung der grundlegenden theoretischen Probleme der Eichung von Meßgefäßen, Aräometern usw. hätte man sich im Kapitel über die Eichung von Meßgeräten gewünscht. Ebenso fehlt dort eine statistisch belegte Begründung der an sich wertvollen Angaben über zulässige Mindergewichte von Lebensmittelverpackungen in Abhängigkeit vom Absolutgewicht derselben. – Von besonderer Aktualität und gegenüber der früheren Ausgabe des Handbuches neu aufgenommen sind die Kapitel: Die Ultrazentrifuge, Polarographie, Elektrophorese, Multiplikative Verteilung, Radionukleide in Lebensmitteln, sowie sämtliche chromatographischen Verfahren, wobei – nebenbei bemerkt – der Vergleich dieses umfangreichen Kapitels mit den Ausführungen über Kapillaranalyse im früheren Werk besonders reizvoll ist. Von unterschiedlichem Ausmaß sind die praktisch in jedem Kapitel angeführten Anwendungsmöglichkeiten der Methoden auf dem Gebiete der Lebensmittelchemie. Besonders reiche Angaben finden sich bei der Lichtabsorption, der Elektrophorese und vor allem bei den chromatographischen Methoden. Ergänzt werden diese Hinweise wie üblich durch zahlreiche Literaturangaben. – Die Aufmachung des Buches ist vorzüglich und lehnt sich im Stil stark an die frühere Ausgabe an. Angenehm berührt die auf den ersten Blick leicht erkennbare Aufteilung der Kapitel in die verschiedenen Unterabschnitte, die auf typographisch geschickte, wenn vielleicht auch etwas konservative Art erreicht wurde. Auf jeden Fall hebt sie sich wohltuend ab von der Gestaltung anderer Werke mit der optisch vielfach völlig unübersichtlichen Dezimalklassifikation. *E. Baumgartner*

Säurekatalytische Reaktionen der organischen Chemie. Kinetik und Mechanismen. Von A. V. Willi. X + 176 Seiten. Verlag Vieweg, Braunschweig 1965. Kartoniert DM 16,80. – Das vorliegende Buch behandelt die Reaktionsmechanismen der wichtigsten säurekatalysierten Reaktionen der organischen Chemie, im speziellen die saure Esterhydrolyse, die Zersetzung von Diazoverbindungen, die Addition von Wasser an Mehrfachbindungen und die aromatische Substitution durch das Wasserstoffion. Dabei werden die Methoden zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen besonders eingehend diskutiert. Es sind dies vor allem kinetische Messungen, doch werden auch die übrigen, zur Ergänzung der aus kinetischen Messungen gewonnenen Erkenntnisse oft notwendigen Methoden angemessen behandelt. Die zum Verständnis des Buches notwendigen Grundkenntnisse in chemischer Thermodynamik werden bei den an diesem Problemkreis interessierten Chemiker zweifellos vorhanden sein. – Es ist dem Verfasser gelungen, in einem leicht lesbaren, nicht zu umfangreichen Band anhand der ausgewählten Beispiele die Denkweise und die Arbeitsmethoden bei der Aufklärung von Reaktionsmechanismen darzulegen, wobei der neueste Stand der Entwicklung voll berücksichtigt ist. Demzufolge eignet sich das vorliegende Buch ausgezeichnet als Einführung in dieses heute wichtige Arbeitsgebiet der organischen Chemie. *J. T. Clerc*

Bau und Eigenschaften der organischen Naturstoffe. Einführung in die organische Rohstofflehre. Von J. Hölzl und E. Bancher. XI + 232 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1965. Gebunden DM 38,–. – Beim vorliegenden Werk handelt es sich um ein kurzes Lehrbuch für Studierende. Die Verfasser haben sich zum Ziel gesetzt, aus der Vielfalt der organischen Naturstoffe einige wichtige Gruppen herauszugreifen, um an diesen eingehend deren Funktionen im Pflanzen- und Tierreich, deren Strukturen und Eigenschaften zu besprechen. Der Student wie auch der Naturwissenschaftler gewinnt mit diesem Werk einen Überblick über Gesamtaspekte der organischen Rohstofflehre. In prägnanter Übersichtsdarstellung werden behandelt: *Protoplasma und Eiweiß:* Mit einer Einführung über Makromoleküle, Faserproteine, Globuläre Proteine. *Vakuoläre Kohlenhydrate:* Carbonsäuren, Zucker, Polyosen. *Plastidische Kohlenhydrate:* Stärke. *Vakuoläre Sekundärstoffe:* Aromaten, Biosynthese der lebenden Pflanze (Zuckerveratmung), Gerbstoffe und Gerbstoffpflanzen. Im Anhang wird eine praktische Übersicht über Leder und Lederbereitung gegeben. Anschließend folgen die wichtigsten Pflanzenalkaloide, wie Kaffee, Tee, Kakao, Kola, Tabak, ein Kapitel über Rauschgifte, Chinin, Indigo, Auxine, Giberelline (Blühhormone). *Plasmatische Fette:* Lipide, Lipoide, Fette und Fettsäuren. Praktische Übersicht der öl- und fettliefernden Pflanzen. *Sekundäre Lipoidstoffe* (Terpene, Terpenoide): Beschreibung der ätherischen Öle, der Terpentine und Harze, Tri- und Tetraterpene, folgt die Behandlung von Kautschuk, Guttapercha und Balata. *Zellwand:* Gerüstsubstanzen, Cellulose, Lignin. Eine knappe Übersicht mit vielen Tabellenwerten orientiert über Holz. Sekundärwandprodukte: Es werden Zellstoff, Papier und Holzfaserplatten behandelt. Von den Grundsubstanzen der Zellwand werden Pektine, Schleime und Gummen, als Anlagerungssubstanzen der Zellwand; Wachse und Kork erwähnt. Das Kapitel «Fasern» behandelt Pflanzen- und tierische Fasern. Hier erhalten wir Auskunft über die Struktur und den Bau der Baumwolle, Verteilung der Pro-

duktion, Übersicht über die wichtigsten Produktionsländer der Welt sowie über die Import- und Exportmengen im Jahre 1960. Behandelt werden noch Kapok, Flachs, Hanf, Ramie und Jute. Die tierischen Fasern sind durch folgende Rohstoffe vertreten: Wolle, Haar, Seide, im Anhang; Kunstfasern oder (wie im Schrifttum auch bezeichnet) als Chemiefasern. – Die Ausführungen sind mit 55 Textabbildungen und fünf Tafeln weiter erläutert. Der Praktiker findet auch die Angaben über Qualitäten und Preise. Eine Literaturaufstellung über wichtigste Nachschlagewerke, Nutzpflanzen, Rohstoffe, Chemie, Mikrochemie, Mikroskopie, Submikroskopie, Statistik beschließt das Werk. – Die Autoren haben es ausgezeichnet verstanden, auf rund 200 Seiten eine Fülle von Material wiederzugeben, das Aufschluß über die technisch und weltwirtschaftlich wichtigsten Vertreter der organischen Rohstoffe gibt. Auch der Spezialist findet hier eine knappe Übersicht. Es liegt natürlich am Umfang dieses kurzen Werkes, daß manches nur angedeutet und eine große Zahl von Stoffen unbehandelt blieb. Wesentlich scheint, daß es den Autoren gelungen ist, in einer knappen Form einen ausgezeichneten Umriß und eine vorzügliche Gesamtsicht zu geben. *H. Suter*

Trace Analysis: Physical Methods. Par G. H. MORRISON. XX + 582 pages. Interscience, a division of Wiley, New York/London/Sydney 1966. Relié 120 s. – Dans une introduction l'auteur propose un certain nombre de définitions et montre les difficultés qu'on rencontre lorsqu'il s'agit d'apprécier telle ou telle méthode de dosage de traces par le fait que les indications fournies par la littérature sont insuffisantes et que des normes précises n'ont pas été établies par les chimistes analystes. L'auteur donne néanmoins, avec les réserves qui s'imposent, un tableau assez complet des sensibilités. Par contre il ne fait pas mention de la nomenclature des méthodes basées sur la quantité d'échantillon prélevé pour l'analyse, et préconisée par l'Union internationale de chimie pure et appliquée. – Les chapitres 2 et 3 ont pour objet le rôle des impuretés dans les sciences physiques et en biologie et montrent avec moultes exemples, l'importance que jouent les traces et microtraces dans ces domaines et le rôle indispensable du chimiste-analyste. – Le chapitre 4 est le plus important; chaque spécialiste sait en effet que dans le dosage de traces, la séparation et la préconcentration, avec la préparation d'étalons, sont les opérations les plus délicates, tant par le fait des contaminations dues aux réactifs utilisés et à l'atmosphère qu'aux pertes par vaporisation et adsorption, qu'il est très difficile d'éviter. – En quelques pages l'auteur donne une idée précise et claire du problème. On y trouve entre autre: les méthodes de purification et de préparation des réactifs de haute pureté, de nettoyage des récipients, la façon d'éviter les pertes par volatilisation lors de la calcination et les diverses méthodes de séparation de traces, avec leurs avantages et leurs inconvénients. – Puis l'auteur a confié à divers spécialistes le soin de traiter les méthodes de dosage. A. K. L. CHENG la spectrophotométrie et la fluorimétrie, à A. J. MITTELDORF la spectroscopie, à R. P. WEBERLING et J. F. COSGROVE la spectrophotométrie de flamme et d'absorption. I. ADLER et H. J. ROSE ont eu la tâche de rédiger le chapitre des rayons X et V. P. GUINN et H. R. LUKENS celui de l'analyse radiochimique. Citons encore les méthodes d'électroanalyse (J. K. TAYLOR et collaborateurs), de spectrométrie de masse (J. ROBOZ) et les méthodes d'analyses des solides. – Evidemment chacune d'elles n'est pas traitée de façon approfondie, les auteurs se sont contentés d'en donner les bases fondamentales, les techniques, la sensibilité et les causes d'erreur. – La bibliographie n'est pas très abondante mais le choix nous en paraît heureux et les références vont en général jusqu'en 1964. – Ce livre soigné, dont chaque exposé est présenté de façon simple et claire, sans détails inutiles, rendra de très appréciables services à ceux qui désirent effectuer des dosages de traces. Il leur montrera toutes les précautions qu'exigent de tels dosages et les erreurs considérables qui peuvent résulter de la moindre fausse manœvre. Seuls des chimistes avertis peuvent effectuer avec une sécurité suffisante de telles déterminations. *D. Monnier*

Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. 5. Herausgegeben von A. R. KATRITZKY. XIV + 395 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden $ 16.00. – Der vorliegende 5. Band (1965) der Fortschritte in heterozyklischer Chemie enthält einige bedeutsame Beiträge. Diese Fortschrittsberichte sind durch die vier vorangehenden Besprechungen genügend eingeführt, so daß wir uns auf kurze Inhaltsangaben beschränken können: R. ZAHRADNIK (Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag) bringt eingangs eine Betrachtung über «Electronic Structure of Heterocyclic Sulfur Compounds», an der bemerkenswert ist, daß er zur Klassifikation die alte ERLENMEYERsche Isosterenregel benützt (—CH=CH— für eine S-Gruppierung). Wertvoll sind die zum Teil ausführlichen Angaben über Atomabstände und Elektronendichten, auch in selten gebrauchten S-Heterozyklen. – Vom selben Autor (zusammen mit J. KOUTECKY) stammt der Beitrag «Theoretical Studies of Physico-chemical Properties and Reactivity of Azines». Die «1,2,4-Thiadiazole» sind sehr ausführlich durch F. KURZER (University of London) zusammengestellt. Den breitesten Rahmen nehmen in dieser Arbeit naturgemäß die Synthesen ein. «Aminochromes» (R. A. HEACOCK, Saskatchevan University, Canada) stellen schon eher einen Spezialfall dar; es sind jene Indolchinone, die durch Oxydation von Adrenalin und anderen Catecholaminen entstehen. Der Beitrag zeigt hier die neueste Entwicklung. – B. S. THYAGARAJAN (University of Madras) ist der Autor des Kapitels «Aromatic Quinolizines». Aromatische Quinolizine sind nach ihm quaternäre Verbindungen, also Chinoliziniumverbindungen, d. h. ein Naphtalintyp mit einem N an einer der Verknüpfungsstellen. Aus der Akademie der Wissenschaften in Moskau stammt der Beitrag von N. K. KOCHETKOV und A. M. LIKHOSHERSTOV über «Advances in Pyrolizidine Chemistry» eines weiteren Systems, diesmal mit einem N an der Verknüpfung zweier hydrierter 5-Ringe. Die neueste Entwicklung, insbesondere die Fragen der Konformation, sind hier besprochen. *A. Marxer*

Praktikum der organisch-präparativen pharmazeutischen Chemie und Lehrbuch der organisch-chemischen Arzneimittelanalyse. Von K. WINTERFELD. 6., umgearbeitete und erweiterte Auflage. XIV + 636 Seiten. Verlag Steinkopff, Dresden/Leipzig 1965. Gebunden Fr. 33.20. – Die Entwicklung auf dem Gebiete des Arzneimittelwesens ist dauernd im Fluß. Schon bei der 5. Auflage hat der Verfasser Änderungen angebracht, und in der heute vorliegenden 6. Auflage sind wiederum neue Arzneistoffe aufgenommen, ältere, wenig gebräuchliche dafür fallengelassen worden. – Die Grundstruktur des Werkes mit den drei scharf abgegrenzten Teilen ist geblieben, der Umfang hat nur um etwa 40 Seiten zugenommen. – *I. Teil:* Unter dem Titel «Laboratoriumstechnik» werden in 5 Kapiteln allgemeine Grundlagen, Arbeitsmethoden, chemische Geräte und Hilfsmittel, Unfälle und Verletzungen, Laboratoriumstagebuch behandelt. Infolge der verschiedenen Hinweise auf die Spezialliteratur konnte dieser Teil kurz gehalten werden. – *II. Teil:* Er trägt die Überschrift «Präparate» und bringt auf etwa 250 Seiten in 9 Kapiteln Vorschriften für die Herstellung pharmazeutischer Präparate, wobei alle wesentlichen Stoffklassen der organischen Chemie berücksichtigt werden, wie z. B. halogenierte und nitrierte Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Äther, Aldehyde, Ketone, Säuren und Säurederivate, Phenole, Amine usw. Nach einheitlichem Schema redigiert, werden außer der Durchführung der Synthesen auch der Reaktionsverlauf und die therapeutische Verwendung erläutert. Dieser Teil ist für den Unterricht in organisch-präparativer pharmazeutischer Chemie von sehr großem Wert. Der «Winterfeld» gehört aber nicht nur in die Hand des Studenten, sondern vermag auch dem praktizierenden Apotheker viel zu bieten, wenn er mit der Entwicklung Schritt halten will. Präparate wie Mephenesin, Dibenamin, L-Ascorbinsäure, Butazolidin, Priscol usw. sind neu aufgenommen worden, was eine Bereicherung bedeutet. – *III. Teil:* Er umfaßt unter dem Titel «Praktikum der organisch-chemischen Arzneimittelanalyse» ungefähr die Hälfte des Buches. In Anlehnung an STAS-OTTO und STAUDINGER wird ein eigener Analysengang beschrieben, in welchem fast alle Stoffklassen der pharmazeutischen Chemie berücksichtigt worden sind. Dabei ist hervorzuheben, daß neben der Aufteilung in vier Haupt- und verschiedene Untergruppen der Identifizierung der isolierten Einzelstoffe die richtige Bedeutung zukommt. Neu ist die Verwendung papier- und dünnschichtchromatographischer Methoden. – Die 6. Auflage hält mit der Zeit Schritt. Die Gestaltung durch den Verlag ist besonders auch im Hinblick auf die Abbildungen und Strukturformeln sehr ansprechend. *A. Bürgin*

La Chimie des Stéroïdes. Par W. KLYNE. Collection Enseignement de la Chimie, publiée sous la direction de A. CASADEVALL. 256 pages. Gauthier-Villars, Paris 1966. Broché 36 F. – Durch die überaus intensive Bearbeitung des Gebietes der Steroide ist das Tatsachenmaterial fast ins Uferlose angestiegen. Wohl existieren einige ausgezeichnete Lehrbücher über die Steroidchemie, wie z. B. dasjenige von LOUIS und MARY FIESER; eine kurze Darstellung des Stoffes unter Berücksichtigung nur des Wesentlichen hat bisher gefehlt, und es war für den Nichtfachmann recht schwierig, in dieses hochspezialisierte Gebiet einzudringen. Es ist deshalb ein großes Verdienst von W. KLYNE, diesem insbesondere von Biologen und Medizinern empfundenen Bedürfnis entsprochen zu haben. Im vorliegenden Werk, das eine ausgezeichnete Übersetzung des bereits 1957 in englischer Sprache erschienenen Originals darstellt, ist das Wesentliche der Steroidchemie festgehalten worden. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß gerade wegen dieser knappen Darstellung der Leser, der

mit dem Stoff nicht vertraut ist, bei der Lektüre des Buches einige Mühe haben wird; die zahlreichen Hinweise auf die Originalliteratur werden ihm jedoch eine nützliche Hilfe sein. – Durch den kurzen geschichtlichen Überblick zu Beginn wird der Leser rasch in das Gebiet eingeführt. In den folgenden drei Kapiteln werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Steroide behandelt. Anschließend findet sich ein Überblick über die natürlich vorkommenden Steroide (Vitamin D, Östrogene, Androgene, Gestagene, Corticosteroide, Herzglucoside und Steroid-Alkaloide). Für den Biologen und Mediziner besonders wertvoll dürfte das letzte Kapitel sein, in dem die verschiedenen gebräuchlichen Trennungsverfahren erläutert werden. In einem Addendum ist schließlich versucht worden, die französische Ausgabe auf den neuesten Stand zu bringen. *G. Anner*

Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie. Von H. SIEBERT. Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Band VII. VIII + 209 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Gebunden DM 39,60. – Der Autor des vorliegenden Büchleins hat es verstanden, auf der Basis eines sehr präzis und knapp geschriebenen theoretischen Kapitels den Leser ohne Umschweife mit den Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie vertraut zu machen. Auf eine Beschreibung der apparativen Aspekte der Methode wird verzichtet. Die Monographie richtet sich daher vor allem an alle diejenigen Chemiker, denen das praktische Procedere der Erlangung von Schwingungsspektren geläufig ist, die sich indessen nicht bloß auf die rein empirische Identifizierung von Präparaten beschränken möchten, sondern eine tiefergehende Interpretation ihrer Spektren anstreben, ohne aber sich in allzu umfassender Weise mit der Theorie beschäftigen zu müssen. – Nach der theoretischen Einleitung werden zunächst die Schwingungsspektren einfacher Moleküle nach Symmetrietypen geordnet, besprochen, wobei jeweils Schwingungsfrequenzen, Kraftkonstanten und geometrische Daten zahlreicher Beispiele tabellarisch zusammengestellt sind. Daran schließt sich ein Kapitel, in dem das riesige spektroskopische Datenmaterial in systematisch chemischer Weise nach Elementen gegliedert ist. Ein Schlußkapitel befaßt sich mit Koordinationsverbindungen. Für die Nützlichkeit des Büchleins sprechen das 1325 Zitate zählende Literaturverzeichnis und ein rund 1400 Stoffe zählendes alphabetisch geordnetes Substanzverzeichnis. *S. Fallab*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Organic Reaction Mechanisms, 1965. An annual survey covering the literature dated December 1964 through November 1965. Von B. CAPON, M. J. PERKINS und C. W. REES. VIII + 352 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 63 s.

Chemical Data Book. Von G. H. AYLWARD und T. J. V. FINDLAY. 2. Auflage. VIII + 88 Seiten. Verlag Wiley, New York/London/Sydney 1966. Steif geheftet 15 s.

Theory of Elementary Gas Reaction Rates. Von D. L. BUNKER. The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics. XII + 115 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Toronto/Paris/Braunschweig 1966. Gebunden 35 s.

Laboratory Handbook of Toxic Agents. Von C. H. GRAY. 2. Auflage. X + 190 Seiten. The Royal Institute of Chemistry, London 1966. Gebunden 24 s.

IUPAC – *Nomenclature of Organic Chemistry.* Verlag Butterworths, London 1965/1966. Sections A and B. 2nd Edition: VI + 86 Seiten. Gebunden 25 s. Section C. XVI + 260 Seiten. Gebunden 47 s 6 d.

Die Synthese Kohlenstoff-14-markierter organischer Verbindungen. Von MARIANNE BUBNER und L. SCHMIDT. XIV + 181 Seiten. Verlag Thieme, Leipzig 1966. Gebunden MDN 45,–.

Protoplasmatologia, Handbuch der Protoplasmaforschung, Band V: *Karyoplasma (Nucleus).* Verschiedene Autoren. IV + 236 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1966. Broschiert DM 81,–, Subskriptionspreis DM 65,–.

General and Inorganic Chemistry. Von J. R. PARTINGTON. 4. Auflage. XXIV + 926 Seiten. Verlag Macmillan, London/Melbourne/Toronto, und St. Martin's Press, New York 1966. Gebunden 72 s.

Pratique d'analyse organique colorimétrique. Par M. PESEZ, P. POIRIER et J. BARTOS. 352 pages. Masson, Paris 1966. Cartonné souple 70 F.

Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 3. Von F. G. A. STONE und R. WEST. X + 478 Seiten. Academic Press, New York/London 1966. Gebunden $ 17.50.

Advanced Inorganic Chemistry. A Comprehensive Text. Von F. A. COTTON und G. WILKINSON. 2. Auflage. XII + 1136 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 105 s.

Physical Techniques in Biological Research, Vol. 3, Part A: *Cells and Tissues.* Von A. W. POLLISTER. 2. Auflage. XII + 408 Seiten. Academic Press, New York/London 1966. Gebunden $ 13.50.

Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie. Von J. HINE. Deutsche Übersetzung von E. P. BENZING. 2., neubearbeitete und erweiterte Auflage. XVI + 576 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1966. Kartoniert DM 39,–.

Probleme der biologischen Reduplikation. Funktionelle und morphologische Organisation der Zelle. 3. wissenschaftliche Konferenz der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, Semmering bei Wien 1965. Herausgegeben von P. SITTE. VIII + 412 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Steif geheftet DM 58,–.

Chemical Physics of Ionic Solutions. A Selection of Invited Papers and Discussions presented at an International Symposium of the Electrochemical Society in Toronto, Canada, 1964. Herausgegeben von B. E. CONWAY und R. G. BARRADAS. XVIII + 622 Seiten. Verlag Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 188 s.

Zur Frage der Schwelung von Steinkohlen und der Möglichkeiten der Verwertung der Schwelprodukte. Mehrere Autoren. Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 1561. 135 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1966. Broschiert DM 64,20.

Zum Problem der Bindungsisomerisierung bei höhermolekularen Monoolefinen durch thermisch oder photochemisch aktivierte Metallcarbonyle. Mehrere Autoren. Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 1638. 159 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1966. Broschiert DM 83,–.

Über die Bestimmung der Atomverteilung in amorphen Substanzen und Schmelzen. Mehrere Autoren. Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 1595. 72 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1966. Broschiert DM 45,10.

Perturbation Theory and its Applications in Quantum Mechanics. Proceedings of an Advanced Seminar conducted by the Mathematics Research Center, United States Army, and the Theoretical Chemistry Institute at the University of Wisconsin, Madison, October 1965. Herausgegeben von C. H. WILCOX. X + 428 Seiten. Verlag Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 53 s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

®*Cibacronbrillantgelb 3R-D* ist eine wichtige Ergänzung des Cibacron-Drucksortiments. Die neue Marke, ein rotstichiges, brillantes und farbstarkes Gelb, ist eine vielseitige Nuancierkomponente, vor allem für Grün-, Olive-, Braun- und Khakinuancen. Ferner ist es eine bevorzugte Nuance für Africa-Prints.

Anwendung: Direktdruck auf natürlichen und regenerierten Cellulosefaserstoffen, Halbwolle und Naturseide sowie als Buntreserve unter Klotzfärbungen mit Leukoesterfarbstoffen und Anilinschwarz.

Eigenschaften: sehr gute Auswaschbarkeit nichtfixierter Farbstoffanteile; sehr guter Aufbau; sehr gute Druckpastenstabilität; fixierbar nach allen Verfahren; weiß ätzbar.

Echtheiten: sehr gute Wasser-, Wasch- und Schweißechtheiten; gute Lichtechtheit; trockenreinigungsecht sowie für Gummierungszwecke, Kunstharzausrüstungen und PVC-Beschichtungen geeignet.

®*Cibacronbrillantblau 3R-P* bildet eine wertvolle Ergänzung des Cibacron-Sortiments. Das brillante, rotstichige Blau, die reinste Blaunuance des Cibacron-Sortiments, eignet sich zum Färben und Bedrucken von nativen und regenerierten Cellulosefaserstoffen als P-Marke besonders für die Foulard-Färbeverfahren und den Druck.

Charakterisierung: sehr gute Licht-, Naß- und Mercerisierechtheiten, trockenreinigungs- und trubenizingecht, für die Kunstharzappretur, Gummierung und PVC-Beschichtung geeignet, gut chlorecht.

Eigenschaften: sehr gute Löslichkeit, Auswaschbarkeit, Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität, geringe Substantivität, gut aufbauend, sehr gut beständig in Druckpasten.

® Registrierte Marke.

CHIMIA

Volumen 20 Fasc. 9 1966 Pag. 265–342

Professor Dr. Robert Wizinger gewidmet

Am 28. April dieses Jahres feierte Prof. Dr. Robert Wizinger, wohl eine der liebenswürdigsten und interessantesten Persönlichkeiten des Lehrkörpers der Universität Basel, seinen 70. Geburtstag. Der Jubilar konnte an einem festlichen Kolloquium, welches zu seinen Ehren anfangs Mai an seiner Wirkungsstätte in Basel durchgeführt wurde, Glückwünsche von Vertretern der Hochschule, der Farbenindustrie und aus dem Kreise seiner Schüler entgegennehmen. Das vorliegende Heft ist Robert Wizinger gewidmet und enthält sämtliche, am erwähnten Geburtstagskolloquium gehaltenen Vorträge[1] *in Extenso- oder Kurzfassung. Darüber hinaus konnten weitere, dem Gelehrten gewidmete Arbeiten aufgenommen werden*[2]*.*

Robert Wizinger wurde 1896 in Vic-Sur-Seille (Lothringen, Département Moselle) geboren und studierte, nach Mittelschuljahren in Straßburg und Saarburg, an den Hochschulen von Stuttgart, Tübingen, Karlsruhe und Bonn. Die Jahre in Bonn wurden für die Entwicklung des jungen Wissenschafters richtungweisend. Hier lehrte Paul Pfeiffer – als Nachfolger von Kekulé – organische Chemie, so daß Wizinger sehr bald in den Bannkreis der Werner-Pfeifferschen Koordinationslehre und Komplexchemie geriet. 1924 promovierte er zum Doctor philosophiae mit einer Arbeit, welche geradezu schicksalhaft seine weitere wissenschaftliche Tätigkeit bestimmte. In einem Beitrag zum 75. Geburtstag von Paul Pfeiffer (1955) dankt Wizinger seinem Lehrer «für das gestellte Dissertationsthema, das sich später als Quelle zu einer bis heute noch nicht abgebrochenen Reihe eigener Arbeitsgebiete erweisen sollte». Im Jahre 1927 erfolgte die Habilitation und 1934 die Beförderung zum außerordentlichen Professor an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bonn. Aus diesen Jahren stammt auch die erste Auflage seiner beiden Werke Organische Farbstoffe *und* Chemische Plaudereien. *Kurz darauf erschien ein drittes Buch unter dem Titel* Kohle, Luft und Wasser. *Diese drei Publikationen zeugen von Wizingers hervorragender pädagogischer Begabung, von seiner Fähigkeit, komplizierte Zusammenhänge einfach, verständlich und spannend darzustellen. Das Lehrbuch* Organische Farbstoffe *baut erstmals auf seiner geradezu genial einfachen Farbstoffsystematik auf.*

Den 1933 beginnenden Umbruch in Deutschland lehnte Wizinger mit der ihm eigenen Geradlinigkeit und Unbestechlichkeit ab. Diese Intransigenz führte schließlich zur Amtsenthebung. 1938 gelang die geheime Umhabilitierung an die Universität Zürich, wo sich P. Karrer mit menschlicher Wärme und verständnisvoller Güte für den schon über die Grenzen Europas hinaus bekannten Wissenschafter einsetzte. Fünf Jahre später wurde ihm dann ein persönliches Extraordinariat für Organische Chemie, insbesondere Farbenchemie, übertragen. Nachdem er Berufungen nach New York, Peking und Istanbul abgelehnt hatte, versuchte im Jahre 1946 auch die Bonner Universität, Wizinger als Professor für Organische Chemie wieder zurückzugewinnen. Fast gleichzeitig wurde ihm der neugeschaffene Lehrstuhl für Farbenchemie und verwandte Gebiete an der Universität Basel angeboten. Hier hatten die Basler Farbenfabriken CIBA *und* SANDOZ *die Liegenschaft St. Johanns-Vorstadt 10/12 erworben, zu einem «Institut für Farbenchemie» umgebaut und dem Kanton Basel-Stadt und der Universität Basel gemeinsam geschenkt. In Anbetracht der großen Bedeutung der Farbenindustrie in Basel beschlossen die verantwortlichen Kreise der Universität, dem Fach «Künstliche organische Farbstoffe» im Lehrplan der Hochschule künftighin vermehrte Berücksichtigung zu verschaffen. Damit wurde eine Lehrstätte für Farbenchemie und Farbenforschung geschaffen, wie man sie ihresgleichen in der ganzen übrigen Welt nicht finden kann. Wizinger hatte die ihm gebotene Chance ohne Zögern wahrgenommen und ist seit Anfang 1947 ordentlicher Professor an der Universität Basel und Direktor des Instituts für Farbenchemie. Daß die Gründung dieses Instituts einem wirklichen Bedürfnis entsprach, zeigt die Tatsache, daß schon bei der Eröffnung sämtliche Arbeitsplätze durch Doktoranden besetzt waren.*

[1] *Leider konnten aus zeitlichen Gründen 15 (!) angemeldete Vorträge nicht mehr in das Programm aufgenommen werden.*

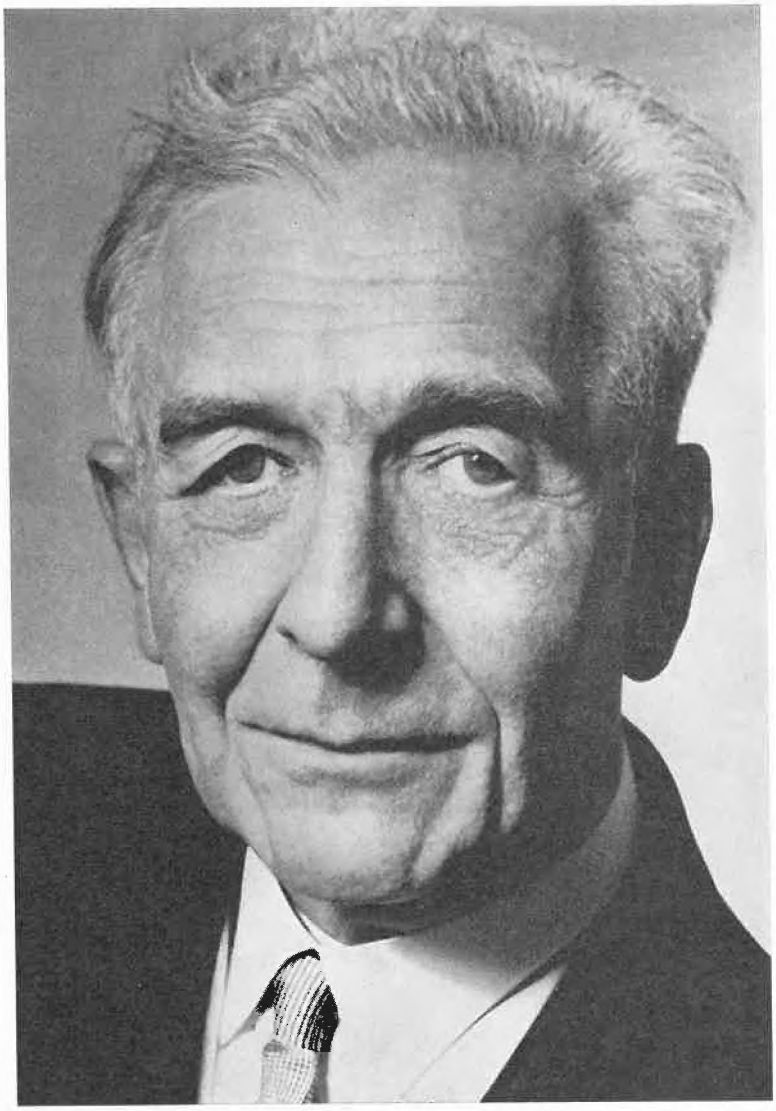
[2] *Den Firmen* CIBA *Aktiengesellschaft, J.R. Geigy AG und Sandoz AG sei auch an dieser Stelle für die spontane Unterstützung und dem Schweizerischen Chemiker-Verband für die Zurverfügungstellung der Spalten seiner Zeitschrift* Chimia *der verbindlichste Dank ausgesprochen.*

Es kann nicht Aufgabe dieser Zeilen sein, das gesamte, in den vergangenen 42 Jahren erarbeitete wissenschaftliche Werk Robert Wizingers zu würdigen. Auf den Versuch einer Exzerption muß an dieser Stelle schon aus Raummangel verzichtet werden. Es soll hier aber auf einige Höhepunkte dieser an wissenschaftlichen Leistungen so reichen Laufbahn hingewiesen werden. Sein Hauptinteressegebiet war von Anfang an bis heute die Vertiefung unserer Erkenntnisse über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe und zwischen Konstitution und reaktivem Verhalten. Schon 1924 gelingt ihm, aufbauend auf Arbeiten von P. Pfeiffer und W. Dilthey, die Aufstellung neuer umfassender und allgemein gültiger Regeln über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe auf koordinationstheoretischer Grundlage. Der Ausbau dieser Theorie führte in der Folgezeit zu einer genialen, außerordentlich einfachen und übersichtlichen Farbstoffsystematik, welche es jedem Chemiker erlaubt, die ungeheure und verwirrende Fülle von Farbstoffen der verschiedensten Konstitution mit wenig Mühe klar und übersichtlich zu ordnen. Die ursprünglich «Bonner Farbentheorie» genannte Betrachtungsweise führte zu einer großen Zahl, zum Teil hervorragender Experimentalarbeiten. An erster Stelle sei die Entdeckung der ionoiden Addition bei ungesättigten organischen Verbindungen, insbesondere bei auxochrom- und chromophorhaltigen Äthylen- und Azokörpern erwähnt. In diesem Zusammenhang wurde erstmals der Nachweis des ionoiden Verlaufs der klassischen Substitutionsreaktionen erbracht. Diese Entdeckung ist zur Grundlage der modernen Anschauungen geworden. Eine weitere Gruppe von Untersuchungen klärte die «Halochromieerscheinungen» und das Phänomen der «Inversion der Auxochrome» auf. Seit einigen Jahren beschäftigt sich Wizingers Schule mit dem «Verteilungssatz der Auxochrome». Diese Arbeiten haben zu Erkenntnissen geführt, deren Auswirkung auf die Farbstoffsynthese und die theoretische organische Chemie noch nicht absehbar ist. Bei der Synthese neuartiger Farbstoffklassen, welche besonders im Zusammenhang mit dem Problem «Konstitution und Farbe» realisiert wurden, kamen Wizinger seine überragende Phantasie und das außerordentlich umfangreiche, allgemeine chemische Wissen sehr zustatten. Neben neuartigen Methinfarbstoffen wurden auch unzählige neue Metallkomplexfarbstoffe aufgebaut. Das letztere Gebiet liegt Wizinger als Pfeiffer-Schüler besonders am Herzen. Zu Beginn seiner Baslerjahre sagte er einmal in einer Diskussionsbemerkung: «Es ist tief bedauerlich, daß an den Hochschulen heute die Komplexchemie im allgemeinen so wenig gepflegt wird. Die Wernersche Koordinationslehre verbindet organische und anorganische Chemie und erzieht, wohl wie kein anderes Gebiet der Chemie, zum Denken in Überblicken, was heuristisch von großem Wert ist.» Diese Untersuchungen erreichten einen Höhepunkt in der Entdeckung einer neuen koloristisch und analytisch interessanten Klasse von Komplexfarbstoffen, den bizyklischen und trizyklischen Formazylkomplexen. Die Auswertung dieser Erfindung in den Laboratorien der Industrie ist noch keineswegs abgeschlossen, hat aber doch schon zu einigen interessanten Handelsprodukten geführt. Wir wollen diese recht unvollständige Aufzählung erfolgreich bearbeiteter Probleme abschließen mit dem Hinweis auf die von Wizinger erstmals nachgewiesenen «Absorptionsfarben zweiter Ordnung» (H. Piccard). Hier liegt eine glänzende Bestätigung für die Leistungsfähigkeit der Wizingerschen Farbentheorie vor. Nahezu zweihundert Publikationen zeugen von der wissenschaftlichen Tätigkeit dieses überragenden Gelehrten.

Das Lebensbild Robert Wizingers wäre sehr unvollständig gezeichnet, wenn hier neben dem Forscher nicht auch über den Menschen und Lehrer berichtet würde. Der Verfasser dieser Zeilen erinnert sich noch, welchen Eindruck die erste Vorlesung Wizingers am Zürcher Institut auf die Studenten machte. Die überaus lebendige, anschauliche und klare Vortragsweise beeindruckte. Man besuchte vor allem zwei Vorlesungen, die Physikvorlesung von Paul Scherrer und Wizingers Farbstoffchemie, mit der Begründung, daß da «etwas los» sei. Meisterhaft eingeflochtene Anekdoten ließen seinen Vortrag außerordentlich lebendig werden. Die Wizinger eigene Anschaulichkeit hat sich auch sehr stark auf den Doktorandenzustrom ausgewirkt. Daß das Farbeninstitut fast immer durch Studenten aus der ganzen Welt voll besetzt war, wird den Doktorvater mit Befriedigung und Genugtuung erfüllen. Daß aber die Beziehungen des großen Kreises der «Farbenfamilie» zu ihrem Lehrer bis heute nicht abgebrochen sind, zeugt von Wizingers stark ausgeprägter Persönlichkeit. In schönster Weise haben sich die Worte, welche ein Kollege an seinem Geburtstag zitierte, bewahrheitet: «Prophetisch fast hat sich das Abschiedswort seines Bonner Freundes, des berühmten Kirchenhistorikers Professor Albert Ehrhard, der 1938 ja nur von der Übersiedlung in die Schweiz, nicht aber von der viel späteren Berufung nach Basel auch nur ahnen konnte, erwiesen. Ehrhart sagte: Sie gehen in die Fremde – aber Sie gehen in ein freies Land – und die Freiheit ist die Grundlage jeder Kultur. Und es kommt der Tag, da jeder Ehrenmann vor Ihnen den Hut ziehen wird, von Bonn bis Basel.»

Als einer seiner ersten Schweizer Schüler und zeitweiliger Gastdozent am Farbeninstitut glaubt sich der Schreibende berechtigt, Robert Wizinger im Namen all seiner Freunde und Schüler zu danken für seine hervorragenden Leistungen als Forscher und Lehrer und nicht zuletzt auch für seine stete Hilfsbereitschaft bedrängten Menschen gegenüber. Danken möchten wir auch seiner verehrten Frau Gemahlin, welche still und unauffällig auf dem oft dornenvollen Weg so viel zu einem guten Gelingen beigetragen hat. Mit unserem Dank sei auch der Wunsch verbunden, Robert Wizinger möge die angeschnittenen Probleme auch nach der Emeritierung weiter bearbeiten und die vielen, nur in Dissertationen niedergelegten Resultate durch Publikation einem breiteren Leserkreis zugänglich machen.

Walter Jenny



R. Weizsäcker

Verzeichnis der Professor Wizinger dedizierten Arbeiten

W. A. P. Luck: Zur Frage der Waschechtheit von Textilfärbungen 270
B. D. Tilak: Synthesis of Dyes and Intermediates Involving Hydride Loss 272
W. Hückel und Sh. Gupté: Solvolyse von Toluolsulfonsäureestern XXVI – Neoisomenthol 276
W. Ried und W. Kunkel: Über Formazylverbindungen XIV – *o*-hydroxylierte Formazane durch Kupplung von Arylhydrazonen mit *o*-Chinondiaziden 279
H. P. Kölliker und P. Caveng: Kondensationen mit aliphatischen und zykloaliphatischen Aminen, Iminen und Diaminen in der Anthrachinonreihe 281
H. Hopff: Über Färbeprobleme von synthetischen Fasern 291
H. Siegrist: Beitrag zur Autoxydation der Fischerbase 295
P. M. Nair, T. G. Manjrekar und M. K. Unni: Steric Effects in Light Absorption of Violanthrone Derivatives 300
K. Wallenfels: Der elektronegativierende Effekt der Cyansubstitution am Kohlenstoffatom 303
J. J. Jennen: Eine logische Rechtschreibung: Carben-Carbenium – Beitrag zum Problem der Formulierung von Carben 309
H. Balli und F. Kersting: Zur Umwandlung von Triazatrimethincyaninen in Azamethincyanine (Kinetik und Chemismus) 318
H. M. Buck, S. J. Oldenburg und L. J. Oosterhoff: Bromkomplexe von 1,1-Diphenyläthenen 324

L. G. S. Brooker, D. W. Heseltine und L. L. Lincoln: Der Einfluß des Lösungsmittels auf das Gleichgewicht zwischen den Stereoisomeren der Cyanine 327
A. Treibs: Über Pyrrolfarbstoffe 329
E. Heilbronner: Zur Klassifikation der Elektronenbanden in aromatischen Systemen 330
O. Riester: Polymethinfarbstoffe 330
H. Zollinger, T. Iijima, W. Koch und M. Wakae: Kernresonanzspektren von Diaryläthylen-Komplexen 333

Redaktion: Prof. Dr. Walter Jenny, Basel

Zur Frage der Waschechtheit von Textilfärbungen*

Von Werner A. P. Luck

Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen am Rhein

Summary

The main-process of the wet-fastness of textil dyeings is calculated. Assuming an ideal partition equilibrium as extreme case it is shown that for normal partition coefficients of the dyestuffs some hundred adjustments of the partition equilibrium are necessary to show remarkable fade. It is shown that a fibre's treatment with acid may give a acid content of the fibres which stays during many washing processes.

Die hohe Waschechtheit textiler Färbungen kann man in einem einfachen Laboratoriumsexperiment anschaulich demonstrieren. ®Perlonfasern angefärbt mit sauren Farbstoffen kann man eine Woche lang ununterbrochen im Soxhlet mit kochendem Wasser behandeln. Nur ein kleiner Teil des aufgezogenen Farbstoffes kann hierbei abgezogen werden. An diesen qualitativen Versuch können wir nun einen quantitativen Gedankenversuch anschließen. Wir nehmen an, in einem Extraktionsapparat würde sich bei jedem Extraktionsschritt ein vollständiges Gleichgewicht zwischen den Fasern und dem Extraktionsmittel einstellen. Wir nehmen weiter an, daß wir für jeden Extraktionsschritt ein einfaches Verteilungsgleichgewicht annehmen dürfen, daß also der Quotient k aus Farbstoffkonzentration c_F in der Faser und Farbstoffkonzentration c_L in der Flotte konstant ist:

$$k = \frac{c_F}{c_L}. \tag{1}$$

Für die Extraktion ist es günstiger, nicht diesen Verteilungskoeffizienten k der Konzentrationen zu betrachten, sondern das Flottenverhältnis V aus Volumen der Fasern V_F und dem Volumen V_L des Extraktionsmittels mit einzubeziehen:

$$V = \frac{V_F}{V_L}. \tag{2}$$

Man rechnet dann nicht mit dem Verteilungskoeffizienten k, sondern mit der Verteilungszahl $G = k \cdot V$. Wobei für $V = 1$ gleich die entsprechenden Formeln für die Verteilungskoeffizienten erhalten werden. Die Verteilungszahl G gibt also die Farbstoffmengen in der Faser m_F und in der Lösung m_L

$$G = k \cdot V = \frac{m_F}{m_L}. \tag{3}$$

Die nach n Extraktions- bzw. Entfärbeschritten erhaltenen Mengen versehen wir mit dem Index n, sie sind gegeben durch:

$$G = \frac{m_{Fn}}{m_{Ln}}. \tag{4}$$

Es ist nun jeweils:

$$m_{F(n-1)} = m_{Fn} + m_{Ln}. \tag{5}$$

Durch Einsetzen von (5) in (4) erhält man:

$$\frac{m_{Fn}}{m_{F(n-1)} - m_{Fn}} = G. \tag{6}$$

$$m_{F(n-1)} = \frac{m_{Fn}}{G} + m_{Fn} = m_{Fn}\left(\frac{1+G}{G}\right). \tag{7}$$

Ebenso gelten:

$$m_{F(n-2)} = m_{F(n-1)}\left(\frac{1+G}{G}\right) = m_{Fn}\left(\frac{1+G}{G}\right)^2. \tag{8}$$

$$m_{F(n-3)} = m_{F(n-2)}\frac{1+G}{G} = m_{Fn}\left(\frac{1+G}{G}\right)^3. \tag{9}$$

$$m_{Fo} = m_{Fn}\left(\frac{1+G}{G}\right)^n. \tag{10}$$

$$\frac{m_{Fn}}{m_{Fo}} = \left(\frac{G}{1+G}\right)^n. \tag{11}$$

m_{Fo} ist die anfangs auf die Fasern aufgebrachte Farbstoffmenge. Formel (11) gibt uns die gewünschte Angabe, nämlich die nach n Extraktionsschritten auf der Faser verbliebene Farbstoffmenge. Bei Färbungen von Orange II auf Polyamid erhält man scheinbare Verteilungskoeffizienten im Bereich von 1000 bis 10000[1]. Wenn wir daher als Beispiel für die Verteilungszahl $G = 3000$ setzen, so erhalten wir nach (11) folgende Wertetabelle für verschiedene Extraktionsschrittzahlen n:

Tabelle 1. Bruchteil der nach n Extraktionsschritten auf der Faser verbliebenen Farbstoffmenge

n	$\frac{m_{Fn}}{m_{Fo}}$
1	99,96%
10	99,6 %
100	96,7 %
1000	71,6 %

* Eingegangen am 20. Februar 1966.

[1] W. Luck, Gekoppelte Vorgänge beim Färbeprozeß, *Angew. Chem. 72* (1960) 57. Contribution à l'étude des phénomènes physico-chimiques de la teinture, *Teinture & Apprêts 66* (1961) 3. Ein Beitrag zur physikalischen Chemie des Färbens, *Mell. Textil-Ber. 41* (1960) 315.

Das heißt, selbst nach 1000 Extraktionsschritten wäre bei einer Verteilungszahl von 3000 erst 28,4% der ursprünglichen Farbstoffmenge von der Faser abgezogen.

Die untenstehende Abbildung zeigt graphisch einen Überblick über die Lösungen der Gl. (11) für verschiedene Verteilungszahlen im Bereich $G = 1$–3000 als Parameter. Die erhaltene Abbildung gibt nun auch eine obere Abschätzung für die Waschechtheiten. Die Zahl der Extraktionsschritte n entspricht dann der Zahl der Waschvorgänge. In der Praxis werden sich meist keine echten Gleichgewichte einstellen aus Gründen der langsamen Diffusion der Farbstoffe im Faserinnern. Die in der Waschpraxis abgezogenen Farbstoffmengen werden also immer noch kleiner sein als nach der theoretischen Grenzwertabschätzung.

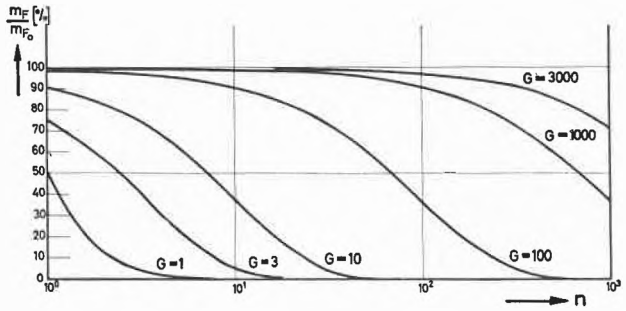


Abb. 1. Prozent abgezogener Farbstoff nach n Extraktionsschritten bzw. n idealen Waschvorgängen bei verschiedenen Verteilungszahlen G

$$\frac{m_F}{m_{F_0}} = \left(\frac{G}{G+1}\right)^n$$

Das Auge ist besonders empfindlich auf kleine Farbtonänderungen schwacher Färbungen. Nehmen wir als Beispiel daher einmal eine Oberhemdenfärbung und nehmen wir als Lebensdauer eines Oberhemdes etwa 50 Wäschen an. Nach der Abbildung würde man eine gute Färbung für die Praxis annehmen können, wenn der Farbstoff eine Verteilungszahl von etwa 300 besitzt. Natürlich ist hier die Verteilungszahl in der Waschflotte einzusetzen. Die waschaktiven Substanzen werden die Verteilungszahlen ändern gegenüber dem Färbebad. Ebenso ist die Verteilungszahl G, unter Berücksichtigung des Waschflottenverhältnisses, einzusetzen. Die Wäschen in den Haushaltwaschmaschinen haben meist ein kleines Waschflottenverhältnis, was die Waschechtheit also nochmals erhöht. Andere Verteilungszahlen gelten natürlich in organischen Lösungsmitteln. Sie sind gegenüber Wasser sehr viel kleiner, daher ist eine entsprechende Extraktion in Lösungsmitteln meist einfacher. Für die chemische Reinigung sind andererseits entsprechend hohe Verteilungszahlen auch in Tetrachlorkohlenstoff bzw. in dem betreffenden Reinigungsbad zu fordern. Nachdem es sich hierbei aber nur um kleinere «Extraktionsschritte» n handelt, sind die Anforderungen an k geringer als bei der Wäsche. Hohe Verteilungskoeffizienten werden nicht nur für Farbstoffe erhalten, die chemische Wechselwirkungen mit der Faser erfahren, sondern z.B. auch für Säuren in Polyamiden[1,2]. Das bedeutet aber, daß beim Behandeln der Fasern mit Säuren, z.B. im Färbebad, auch eine gewisse Säuremenge in der Faser zurückbleibt. Kleinere pH-Werte als im vorgelegten Färbebad können z.B. durch Anfärben der Fasern mit Indikatoren in Fasermikrotomschnitten direkt sichtbar gemacht werden[1]. Durch alkalische Nachwäschen kann dieser Effekt natürlich rückgängig gemacht werden. Andererseits können durch Säure- oder Laugenvorbehandlung Fasern für ein späteres Färbebad modifiziert werden.

Wir möchten nochmals betonen, daß für praktische Anwendungen zu beachten ist, daß in vielen Fällen sich kein Gleichgewicht einstellen wird. Nach Entfernen der Fasern aus dem Wasserbad, erfolgt bei vielen Fasern an der Luft nur eine sehr langsame Nachdiffusion[3]. Es kann also der Fall eintreten, daß nach vielen Wäschen der Farbstoff in der Faserrandnähe langsam verarmt. Für den optischen Eindruck wird sich aber eine Änderung der Farbstoffkonzentration in Randnähe nur wenig bemerkbar machen (nach Rechnungen von M. Klier)[4]. Diese Verarmung in Randnähe erhöht aber wiederum die Waschechtheit, da hierfür die Konzentration am Rand maßgebend ist.

Diese groben Grenzabschätzungen dürften ein anschauliches Bild geben, wie durch einmalige Färbungen hochwaschechte Färbungen erhalten werden können, auch im Fall von reversiblen Gleichgewichten.

Die vorliegende Abschätzung erfaßt natürlich nur einen idealen Grenzfall. Für die Waschechtheit in der Praxis können noch eine Reihe anderer Faktoren eine Rolle spielen, wie z.B. das Wiederaufziehen des im Waschbad abgezogenen Farbstoffes auf anderes Textilgut, die Einstellung von Gleichgewichten in der Faser zwischen an Fasergruppen angelagertem Farbstoff und nur über zwischenmolekularen Kräften in der Faser befindlichem «freiem» Farbstoff (vgl. hierzu[1]) oder zwischen der wasserlöslichen und wasser-«unlöslichen» Form von Küpenfarbstoffen oder gar Schädigungen der Farbstoffe durch die Waschmittel, usw. – Als Verteilungskoeffizienten in den obigen Betrachtungen sind in erster Näherung die der «freien» Farbstofformen einzusetzen.

Meinem Mitarbeiter W. Ditter danke ich für Hilfen bei den vorliegenden Rechnungen.

[2] W. Luck, Über die Säureaufnahme von Polyamiden, *Z. Elektrochem. 65* (1961) 706.

[3] W. Luck, Eine Mikromethode für Farbstoffdiffusionsmessungen, *Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69* (1965) 255. Festschrift *100 Jahre BASF*, 1965, S. 529.

[4] M. Klier, Über das Lichtreflexionsvermögen optisch inhomogener Stoffe, Festschrift *100 Jahre BASF*, 1965, S. 295.

Synthesis of Dyes and Intermediates Involving Hydride Loss

By B. D. Tilak

National Chemical Laboratory, Poona 8 (India)

Summary

Mechanism of formation of triphenylmethane dyes, Malachite Green and Crystal Violet from the corresponding leuco bases was investigated. The latter are excellent hydride donors and are readily converted to TPM dyes by hydride transfer to acceptors such as trityl chloride or even to weak hydride acceptors such as acetic acid, its chloro derivatives and the corresponding ethyl esters, sulphuric acid and incipient carbonium ions such as protonated ethanol. Hydride transfer was affected by various parameters such as concentration, temperature, acidity, time, etc. and to some extent by dissolved air.

A series of new thiacyanine dyes have been prepared by cyclodehydration of β-arylmercaptoethyl methyl ketones by acids in presence of trityl chloride as a hydride acceptor.

It seems probable that in the synthesis of other cyanine dyes and several other basic dyes also, hydride loss is involved. In the Scholl-condensation, an important reaction for the preparation of dye intermediates, hydride loss is also involved.

A common phenomenon in organic chemistry is the transfer of a hydrogen atom with a pair of electrons (hydride ion) from one carbon atom to another. Hydride transfer is characterised by the fact that hydride unlike the proton has no independent existence as such. It does not, therefore, interact with protons available in the polar medium in which hydride transfer reactions are generally carried out. No molecular hydrogen is therefore evolved in hydride transfer reactions.

The carbon accepting the hydride ion must have an actual or potential open sextet of electrons i.e. it must be a carbonium ion. The hydride transfer reactions may, therefore, be included in the realm of carbonium ion chemistry. However, carbonium ions are not necessarily required because an unsaturated carbon atom, as in C=O or C=C, can potentially shift electrons to give an open sextet. This potentiality can be developed further by addition of a proton to the unsaturated system. In fact, the hydride transfer reactions are often acid catalysed.

Since hydride transfer reactions involve either ions or polar transition states, owing to heteropolar nature of the bond changes, the reactions customarily occur in polar solvents or at least in polar micelles in a non-polar solvent. Also, since the two participating carbon atoms are separated only by migrating hydride ion, the reaction can be hindered by severe steric crowding. The transfer of a hydride ion results in oxidation-reduction.

Our interest in hydride transfer reactions arose out of our study of cyclodehydration of β-arylmercaptoethyl methyl ketone by treatment with polyphosphoric acid. This reaction led to the synthesis of an extremely interesting new series of thiacyanine dyes. The reactions involved are shown in Chart 1.

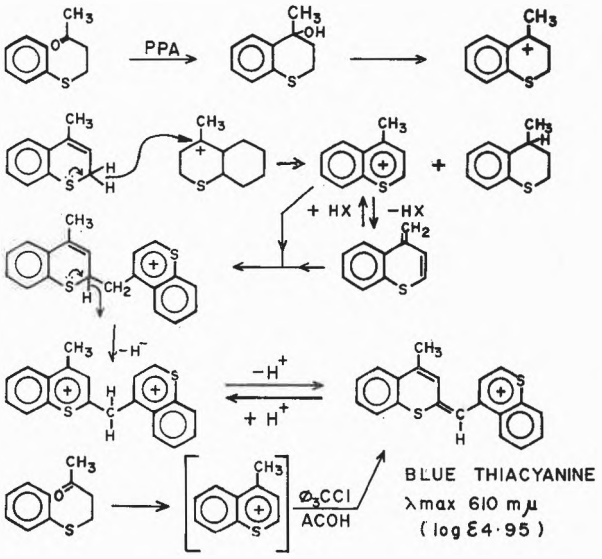
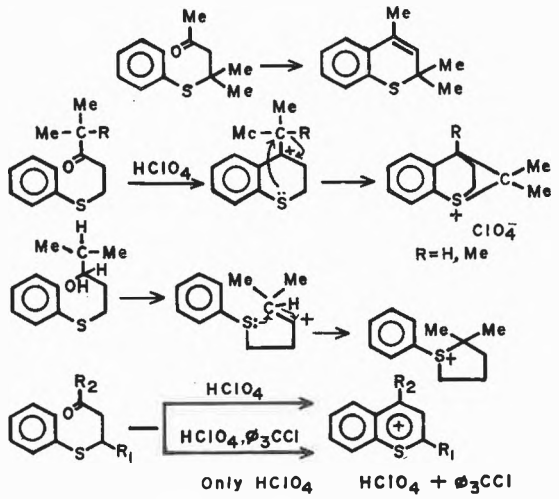


Chart 1. Also substituted dyes containing Me and OMe groups

The role of stereochemistry involved in the hydride transfer will be clear from Chart 2. These reactions have



		Only $HClO_4$	$HClO_4$ + $Ø_3CCl$
R_1=H ;	R_2=Me	25 %	68 %
R_1=H,	R_2=Ø	42 %	74 %
R_1=Ø,	R_2=Me	27 %	80 %
R_1=Ø,	R_2=Ø	46·5 %	88 %

Chart 2. Stereochemistry of H⊖ transfer

led to the synthesis of a series of attractive blue and blue green thiacyanine dyes of high tinctorial power. The above work led us to a study of the mechanism of formation of cyanine dyes themselves. The reactions involved are indicated in Chart 3.

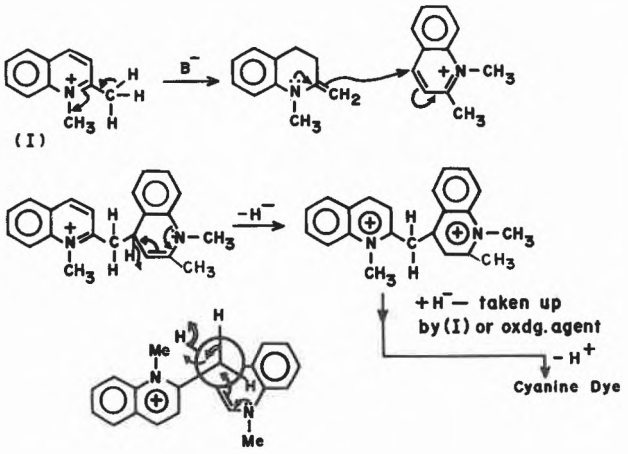


Chart 3. Mechanism of formation of cyanine dyes

Some of our work on hydride transfer reactions in the field of triphenylmethane dyes is now discussed. The conversion of leuco bases into triphenylmethane dyes has been postulated earlier as proceeding by one of the following three mechanisms: (see Chart 4). The first mechanism I, shown in text books was ruled out, since under comparative conditions of acidity and in presence of an oxidising agent the leuco base is converted much faster than the carbinol base.[1] Hence the carbinol base is not first formed and is then converted to dye, but rather the dye cation is first formed by hydride loss and the cation may then give the carbinol base if the conditions are not acidic.[1]

The second mechanism II involving hydride loss has been suggested by RITCHIE *et al.*[2] who converted Malachite Green leuco base (MGLB) to Malachite Green (MG) by interaction with chloranil. Interaction of MGLB with chloranil in presence of methanol gave a deep colour due to MG followed by rapid decolourisation.[2] If the reaction is carried out in presence of acetic acid, MG was formed. These results are explained in Chart 5.

RITCHIE, however, did not rule out the mechanism III where a H^+ is lost and an electron pair is *then* pushed out of nitrogen and taken up by the oxidising agent or chloranil.[2]

Proton followed by electron loss (through nitrogen) as suggested in mechanism III, appears improbable since nitrogen is unlikely to take up an electron pair and expand its valence shell since it is usually an electron donor.

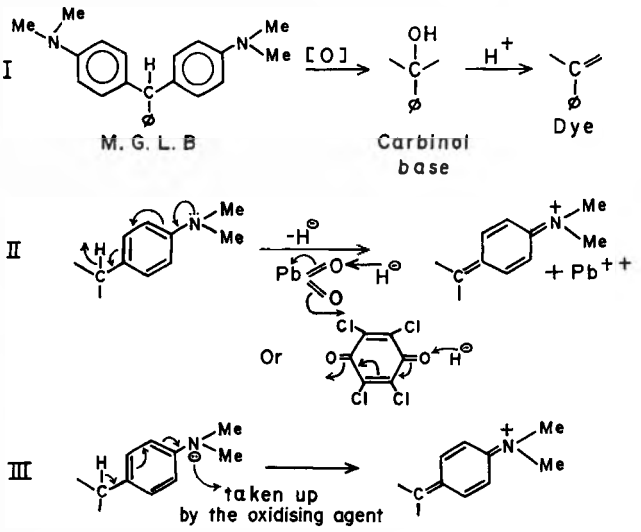


Chart 4. Mechanism of formation of Malachite Green

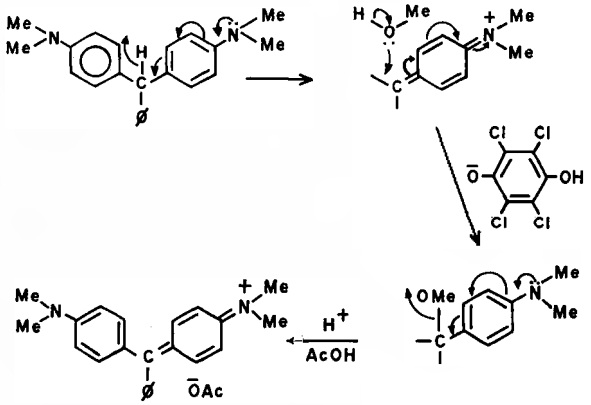


Chart 5

The hydride loss mechanism II is favoured by us in view of the electron donating character of the dialkylamino groups and the stability of the carbonium ions (dyes) which result after hydride loss. We became interested in the problem of mechanism of formation of triphenylmethane dyes because of the experimental observation that in manufacture of the triphenylmethane dye, Malachite Green (MG) by condensation of DMA (2.37 mol) with benzaldehyde (1 mol) in presence of H_2SO_4 (0.77 mol) *some* MG was formed (*ca.* 2%) along with MGLB without use of any oxidising agent.[3] This result was also confirmed by treating MGLB itself with sulphuric acid. Is it possible that MGLB is being converted to the dye by reduction of sulphuric acid by hydride loss? That very little MG is formed is understandable because of protonation of MGLB under these conditions whereby the driving force for hydride loss is lost (Chart 6).

[1] C. J. SWAIN and K. HEDBERG, *J. Org. Chem. 72* (1950) 3375.
[2] C. D. RITCHIE, W. F. SAGER and E. S. LEWIS, *ibid. 84* (1962) 2349.
[3] BIOS, microfilm No. 82 Ce, PB 74026 (Frame No. 2087).

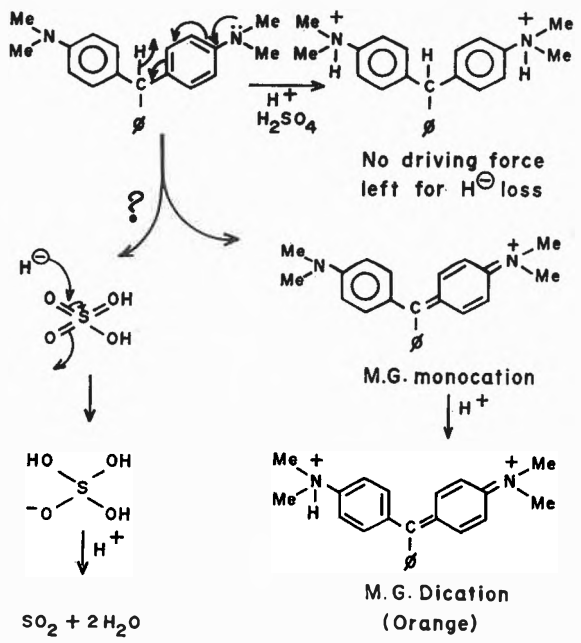


Chart 6

The TPM leuco bases containing a *p*-dialkylamino groups should indeed be excellent candidates for hydride loss since the carbonium ions formed therefrom are highly stabilised. We, therefore, undertook to study the hydride transfer from MGLB and Crystal Violet leuco base (CVLB) to weak hydride acceptors such as carboxylic acids and esters under conditions where the dimethylamino groups are either not protonated or are protonated only to a small extent. We thus used organic acids of varying acidity such as acetic acid and chloroacetic acids as hydride acceptors in presence of agents (acetic or hydrochloric acid) which would stabilize the cation formed by hydride loss (Chart 7).

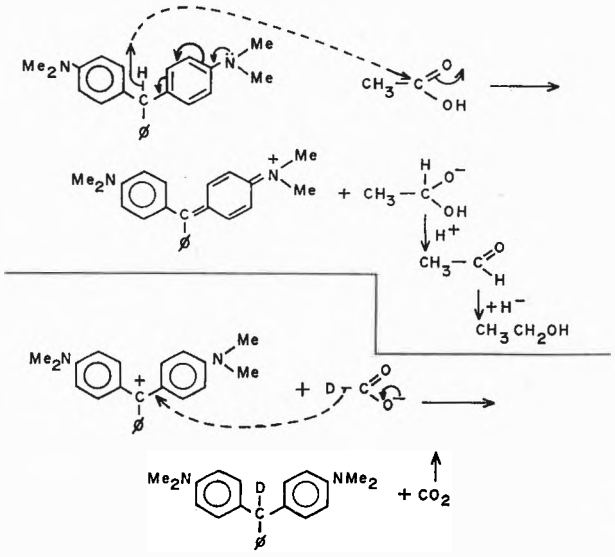


Chart 7

The extent to which the leuco bases will be converted to the TPM dyes will depend on the one hand on the energetic stability of the carbonium ions (dyes) which result after hydride loss, and on the other the hydride abstracting power of the oxidising agents such as the commercially used lead dioxide or a hydride abstractor such as tritylchloride. The reverse change should also be possible and in fact has been carried out. Thus Malachite Green can be quantitatively reduced by the formate ion[4] (Chart 7).

When MGLB was treated with acetic acid in great dilution 2–4 ($M \times 10^{-4}$ litre) at boil, Malachite Green was formed in yields of *ca.* 48%. The yield of the dye was very low when the reaction was carried out with 5000 mole excess of acetic acid in ethanol at boil (0.01%). When acetic acid was replaced by trichloroacetic acid (TCA) (500 mole excess)—a better candidate for accepting hydride—and the reaction was carried out in boiling ethanol the yield of the dye was nearly 90%. Mono-(10.3%) (MCA) and Dichloroacetic (DCA) (73%) acids gave intermediate yields. Ethyl esters (1 mol) of these acids in presence of 100 mole hydrogen chloride in boiling ethanol for 7 hours gave also MG in yields ranging from 72% to 0.01% in the order TCA (72%) – DCA – MCA – ACOH (0.01%).

The yield of MG was much lower with 50 and 500 mole excess of trichloroacetic acid and also when reaction was carried out at room temperature. The yield was again lower when higher concentration of MGLB was employed. This result was somewhat puzzling! However, this may be due to increased protonation of leuco bases in concentrated solutions (observed experimentally).

Whereas hydride loss, as judged by formation of MG could be easily followed, the fate of the hydride was very difficult to ascertain! We have looked for acetaldehyde and ethanol in vain because of great dilutions employed. That the leuco bases are converted to dyes by hydride loss was proved by using triphenylmethyl chloride as hydride acceptor (in acetic acid at boil, ½ hour). In this case, both Malachite Green and triphenylmethane were formed in quantitative yields and the latter could be isolated and identified (MGLB used 1 g in 15 ml acetic acid). Is the conversion of MGLB to MG in presence of organic acids really proceeding through hydride transfer or is it a free radical oxidation by dissolved oxygen? That oxygen is not playing a dominant role was proved by (a) carrying out the reaction by passing air when the yields of dyes did not improve and (b) by carrying out reactions in vacuum at 0.005 mm (after repeatedly aspirating dissolved air at 0.005 mm). In the latter case the dye formation was the same in atmosphere and under vacuum after degassing air from the reaction mixture. When hydroquinone was used as radical quenchers and the reaction carried out after degassing air under high

[4] STEWART, *Can. J. Chem. 35* (1957) 766.

vacuum, the dye formation was again the same as in the blank where hydroquinone was not used.

A remarkable result obtained was conversion of MGLB (1 mol) to MG at room temperature with hydrogen chloride (100 mole excess) in ethanol in nearly quantitative yield (94%) at high dilution[2-4] ($M \times 10^{-4}$/litre). The reaction also proceeds in high vacuum at 0.005 mm (using liquid air to cool while aspirating air). The conversion of MGLB to MG by ethanolic hydrogen chloride may be visualized as shown in Chart 8.

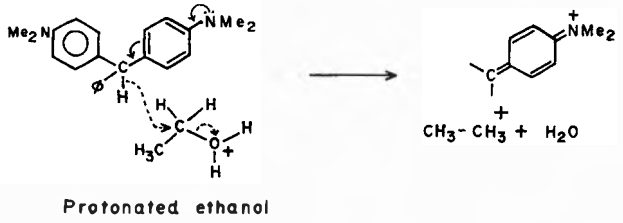


Chart 8

The dye formation appears to be possible only if protonated ethanol acts as a hydride acceptor getting itself converted to ethane in the process.

Since the extent of hydride loss can be measured accurately by spectrophotometry by estimating the TPM dyes formed, the TPM leuco bases provide an interesting experimental technique for measurement of hydride abstracting ability of various reactants.

This study may also be of significance in the study of biological systems where hydride transfer plays a role in oxidation-reduction processes. It is conceivable that several dyes may also be formed by abstraction of hydride at some stage in their synthesis by oxidising agents or by hydride acceptors such as quarternary salts (in cyanine dyes). Some plausible mechanisms are given in Charts 9 and 10 for a few dyes where hydride loss may be involved. It will be of interest to carry out the preparation of these dyes by using hydride acceptors such as trityl chloride. Indeed when trityl chloride was used in the preparation of Meldola's Blue, triphenyl methane was isolated along with the dye.

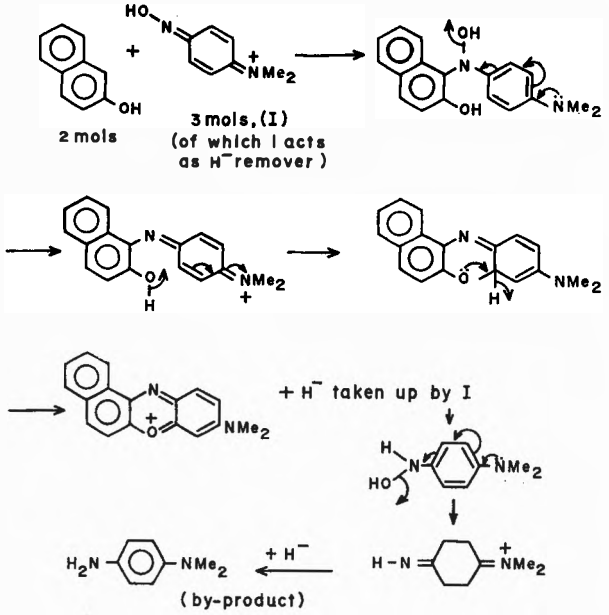


Chart 9. Synthesis of Meldola's Blue

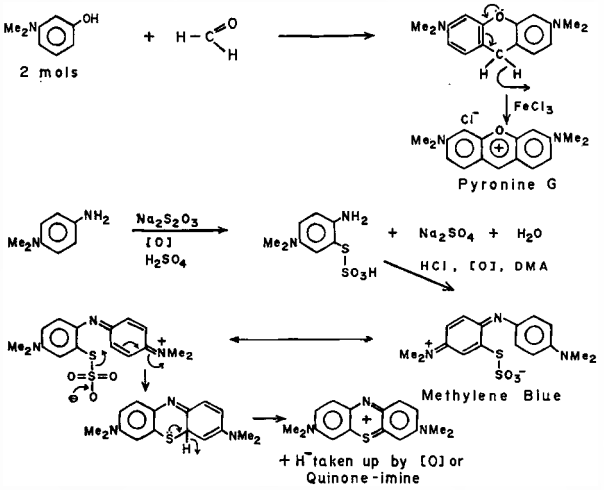


Chart 10. Synthesis of Pyronine G and Methylene Blue

The Scholl-condensation reaction is another reaction where also hydride transfer is involved. Scholl-condensation involves treatment of aromatic nucleii with aluminium chloride usually used as a melt with sodium chloride whereby more complex polynuclear compounds are formed. Such reactions may be either intramolecular or intermolecular. The Scholl-condensation reaction is an important reaction employed in the synthesis of a few anthraquinonoid vat dyes and intermediates such as 2,3,7,8-dibenzyrene-1,6-quinone (Indanthrene Golden Yellow GK from 1,5-dibenoylnaphthalene or 3-benzoylbenzanthrone), benzanthrone (from 1-benzoylnaphthalene), dibenzanthrone (Indanthrene Dark Blue BO from 4,4'-dibenzoyl-1,1'-dinaphthyl), 2-hydroxybenzanthrone (from 6-hydroxy-1-benzoylnaphthalene), isodibenzanthrone (from 3,9-dibenzoylperylene), Flavanthrone (Indanthrene Yellow G from β-aminoanthraquinone).

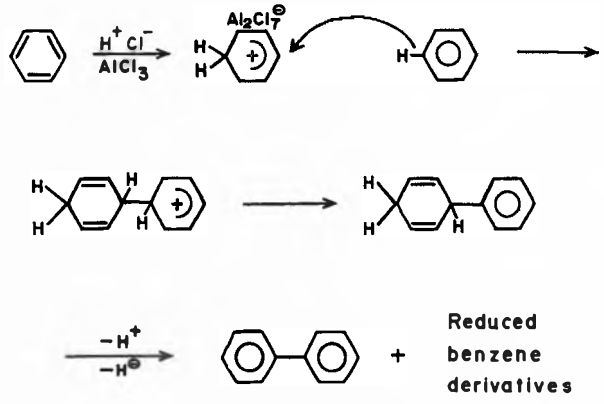


Chart 11. Mechanism of Scholl-condensation

Some of these compounds are also produced technically by the Scholl-condensation.

The mechanism of Scholl-condensation has been elucidated by BALABAN *et al.*[5] who showed that the Scholl-condensation involves protonation, as a first step followed by a concerted deprotonation and hydride loss step. The formation of diphenyl from benzene by interaction with aluminium chloride is shown in Chart 11.

In the above reaction hydride is removed by:

(a) benzene to give reduced products (cyclohexane, phenylcyclohexane, 0-diphenylcyclohexane, etc.).
(b) Nitrobenzene which is converted to phenylhydroxylamine and other reduction products.
Very little molecular hydrogen was evolved (only *ca.* 6%) in the reaction.

The above mechanism for Scholl-condensation is supported also by the following additional evidence:-

(1) Hydrogen chloride addition catalyses the Scholl-condensation. If removed reaction is very slow.
(2) Oxygen or nitrogen serve to eliminate hydrogen chloride; its removal slows down the reaction and might even stop it.
(3) BROWN[6] has shown that ArH + HBr + Al_2Br_6 gives the complex $ArH_2^+ + Al_2Br_7^\ominus$.

The mechanism shown in Chart 12 is, therefore, suggested for the Scholl-condensation reaction for conversion of 1,5-dibenzoylnaphthalene (*trans*-ketone) to Indanthrene Golden Yellow GK.

Thus final reaction product is not completely vattable and needs to be oxidised by a prolonged aqueous sodium hypochlorite treatment. The reaction does *not* proceed in absence of O_2. What is the role of the latter? It may be a hydride acceptor or it may be destroying hydrogen chloride which is evolved in the reaction. Hydrogen chloride may arise by formation of aluminium salts of

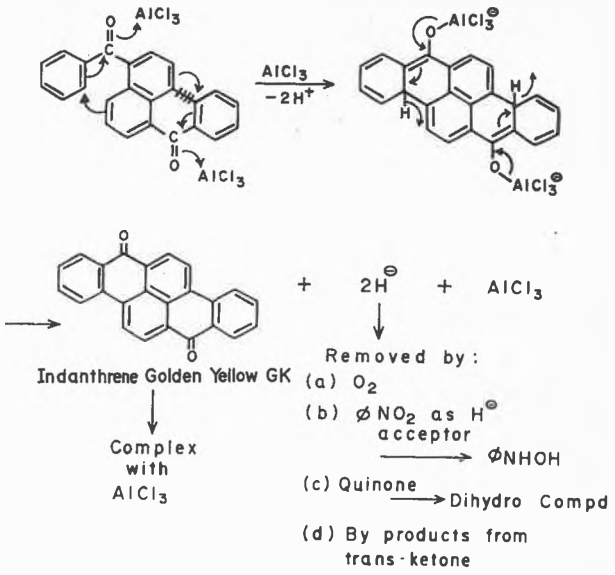


Chart 12

reduction products of the *trans*-ketone and the dye. The dye formed always contains some nuclear chlorine. Chlorination obviously occurs due to chlorine formed by oxidation of hydrogen chloride by oxygen employed in the reaction. Removal of hydrogen chloride also ensures that migration of the benzoyl groups in *trans*-ketone does not occur. One can also use *m*-dinitrobenzene for removal of hydride instead of using oxygen.

Nucleophylic substitutions in aromatic compounds involving attack by anions probably also involves displacement of hydride. Thus it is worthwhile to study mechanism of formation of vat dyes and intermediates by alkali fusions from this point of view.

Although the dyestuff industry is one of the oldest of the organic chemical industries, the mechanism of formation of several of the technically important dyes has not received much attention. It is hoped that the present paper will stimulate such an interest.

[5] *Ber. dtsch. chem. Ges. 91* (1958) 2109.
[6] H. C. BROWN *et al.* 00.

Solvolyse von Toluolsulfonsäureestern XXVI* Neoisomenthol

Von WALTER HÜCKEL und SHARADKAMA GUPTÉ

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Tübingen

Summary

The unusually rapid course of the methanolysis of neoisomenthyltosylate gives partially racemised Δ^3-menthene, $\Delta^{4,8}$-menthene, the methylethers of both tertiary menthanols-(4) and that of isomenthol. The proportions of the amounts of reaction products are different from the ones found with neomenthyltosylate. This fact and especially the higher degree of racemization of Δ^3-menthene can be explained by the participation of the tertiary hydrogen near the C^4 of the neoisomenthyltosylate. The higher rate of solvolysis is due not only to this participation but also to the increase in the mobility of the cyclohexane ring. This mobility is also responsible for the strong dependence of the optical rotation of the neoisomenthol from the solvent.

* Eingegangen am 17. März 1966. XXV. Mitteilung: *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

Die ungewöhnlich rasche Solvolyse des Tosylats von Neoisomenthol, = $1^c3^c4^c$-1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(3), dessen Äthanolyse bei 30° 5,5mal so rasch verläuft wie die an sich schon geschwinde des Neomenthols, = $1^c3^t4^t$-1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(3)[1], ist auf die dabei entstehenden Reaktionsprodukte hin als einzige der Mentholreihe[2] noch nicht untersucht worden. Eine Ausnahmestellung in den Produkten kann nicht die Ursache der hohen Geschwindigkeit sein, denn sie unterscheiden sich, wie in der vorliegenden Untersuchung der Methanolyse festgestellt worden ist, qualitativ nicht von den bei der Methanolyse des Neomenthyltosylats entstehenden[2]. Beide Male entstehen teilweise racemisiertes Δ^3-Menthen, $\Delta^{4,8}$-Menthen, *p*-Menthanol-(4)-methyläther, aus Neomenthol sterisch einheitlich, aus Neoisomenthol nicht einheitlich und hier von ein wenig Äther des Isomenthols begleitet, welch letzteres dem normalen Wege einer S_N2-Substitution durch das Lösungsmittel unter Konfigurationsumkehr an C^3 seine Entstehung verdankt. Quantitativ sind freilich deutliche Unterschiede vorhanden:

%	Δ^3-Menthen,	davon rac.	$\Delta^{4,8}$-tert.	4-Äther	sek. Äther
Neoisomenthol	75	> 50%	10	11	4
Neomenthol	84	22%	3	13	–

Die optisch inaktiven Produkte müssen über eine symmetrische Zwischenstufe gebildet sein; als solche ist das tertiäre 4-Menthylion anzunehmen. Dessen direkte Substitution führt zum Methyläther des Menthanols-(4), von dem es zwei Isomere gibt. Das tertiäre Ion ist das Ergebnis einer Hydridverschiebung von 4 nach 3, die an C^4 die Oktettlücke schafft. Sie kann auf zwei Weisen zustande kommen.

Der *eine* Weg ist die nach vollständiger Ionisierung erfolgende anionische Wanderung des tertiären Wasserstoffs von C^4 in die an C^3 entstandene Oktettlücke. Er wird bei der Alkoholyse sämtlicher Menthole beschritten, wie die generelle Bildung von Äthern der tertiären Menthanole-(4) und eine überall eintretende partielle Racemisierung des entstehenden Δ^3-Menthens, das stets von etwas $\Delta^{4,8}$-Menthen begleitet wird, zeigt. Der *zweite* mögliche Weg ist die direkte Verdrängung des Säurerestes durch anionischen Wasserstoff, der sich in einer Art innermolekularer S_N2-Substitution unmittelbar am Reaktionsgeschehen «beteiligt». Diese Beteiligung *(participation)* ist nur bei *trans*-Stellung des tertiären Wasserstoffs zum Säurerest, also bei in *cis*-Nachbarstellung alkylierten Cyclohexanolen, möglich, weil nur dann der «Stoß in den Rücken», der den Säurerest hinauswirft, erfolgen kann. Hierfür scheinen Neomenthol und Neoisomenthol in gleicher Weise geeignet, gleichgültig, ob der Wasserstoff eine *trans*-Axial-Lage oder auch nur eine *meso-trans*-Lage einnimmt[3].

Diese Art der Beteiligung des Wasserstoffs wird recht allgemein für die hohe Solvolysegeschwindigkeit von Estern *cis*-nachbaralkylierter Cyclohexanole verantwortlich gemacht[4]. Sie ist es aber nicht allein: Hinzu kommen als geschwindigkeitserhöhende Faktoren: Hilfsstellung *(assistance)* des den tertiären Wasserstoff bindenden Elektronenpaares, die unter Protonverlust zu optisch aktivem Δ^3-Menthen führt; Raumerfüllung des Alkyls und innermolekulare Bewegung des Ringes[5]. Für das Isomerenpaar Neo- und Neoisomenthol sind alle Faktoren als im wesentlichen gleich zu bewerten; als unterschiedlich kommt nur der letzte in Betracht.

Eine Beweglichkeit des Cyclohexanrings im Neoisomenthol gibt sich indirekt in der starken Abhängigkeit des optischen Drehungsvermögens vom Lösungsmittel zu erkennen; sie fehlt beim Neomenthol wie bei den anderen isomeren Mentholen[6]. Sie dürfte auf Konstellationsänderungen zurückzuführen sein, die beim Neoisomenthol besonders leicht erfolgen, wie man mit gutem Grunde annehmen darf. Am Modell des undeformierten starren Cyclohexanringes sind strenge Axial- und Äquatorialstellungen gewissermaßen «Grenzkonstellationen», mit denen man als Ausgangspunkt rechnen kann, wenn sie sich auch in Wirklichkeit nur mehr oder weniger exakt ausgebildet, je nach der Stärke einer möglichen Ringdeformation, einstellen werden. Am undeformierten Modell besitzt beim Neomenthol die Konstellation 1e 3(OH)a 4e ein ausgesprochenes Energieminimum mit einem ganz auf deren Seite liegenden Konstellationsgleichgewicht. Dagegen steht beim Neoisomenthol die Grenzkonstellation mit axialem Hydroxyl 1a 3(OH)a 4e (A) ungleich ungünstiger da und unterscheidet sich energetisch nur wenig von der Grenzkonstellation 1a 3(OH)e 4a (B) mit äquatorialem Hydroxyl und läßt ein Gleichgewicht A $\rightleftarrows$ B möglich erscheinen. Auf dieses «Dilemma», das beim Neomenthol nicht besteht, ist bereits an anderer Stelle hingewiesen worden[7].

Durch ein Lösungsmittel mit unterschiedlicher Solvatationsenergie für A und B kann es je nach der Richtung dieses Unterschiedes nach der einen wie der anderen Seite hin verschoben werden. An sich stehen die beiden Grenzkonstellationen energetisch verhältnismäßig ungünstig da und unterscheiden sich daher in ihrer Energie weniger als sonst Grenzkonstellationen von den Zwischenformen, wie sie bei der Einstellung eines Konstellationsgleichgewichts durchlaufen werden. Das Um-

[1] W. Hückel und Mitarbeiter, *Liebigs Ann. Chem. 624* (1959) 142, und zwar S. 255 m, Tab. 40.

[2] W. Hückel und C.-M. Jennewein, *Liebigs Ann. Chem. 683* (1965) 100.

[3] Zit. 2, S. 104 mit Anm. 15.

[4] S. Winstein und Mitarbeiter, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 1127, und zwar S. 1128 speziell für Neomenthol.

[5] Zit. 2, S. 105.

[6] W. Hückel, *Liebigs Ann. Chem. 549* (1941) 95, besonders S. 166, 174, 175. W. Hückel und H. Niggemeyer, *Ber. dtsch. chem. Ges. 72* (1939) 1354.

[7] W. Hückel, H. Feltkamp und S. Geiger, *Liebigs Ann. Chem. 637* (1960) 1, und zwar S. 8.

klappen wird daher eine geringere Aktivierungsenergie erfordern als gewöhnlich, und es ist möglich, daß in den Gleichgewichtslagen, welche für A und B gleicherweise energetisch unvorteilhaft sind, die Substituenten infolge Ringdeformation in von den Grenzkonstellationen etwas verschiedene Lagen ausweichen werden.

Man wird annehmen dürfen, daß die in alkoholischen Lösungsmitteln beobachtete schwache Rechtsdrehung durch eine B nahestehende Konstellation B′ mit zu spezifischer Wechselwirkung befähigtem Hydroxyl bedingt ist, während die nicht unerhebliche Linksdrehung, die in Äther und Schwefelkohlenstoff auf $-12°$ heraufgeht[8], auf eine A nahestehende Konstellation A′ zurückgeht. Dazwischenliegende Drehungen dürften durch das Konstellationsgleichgewicht A′ $\rightleftarrows$ B′ zustande kommen, wenngleich eine Beteiligung von Zwischenformen nicht ausgeschlossen ist. Beim reversiblen Umklappen A′ $\rightleftarrows$ B′ muß das sperrige Isopropyl eine wahre *cis*-Lage zum Hydroxyl durchlaufen; ist letzteres mit Toluolsulfonsäure verestert, werden dabei die Kraftfelder zusammengedrängt, aber durch Ionisierung wird dem Zwang ausgewichen und diese infolgedessen erleichtert.

Welche Konstellation dem Tosylat selber in den verschiedenen Lösungsmitteln zukommt, bleibt dahingestellt, denn bei der leichten Beeinflußbarkeit des Neoisomenthylgerüstes durch seine Umgebung ist es nicht erlaubt, von der Konstellation des Alkohols auf die des Esters zu schließen, weil das Molekül des ersteren nicht allein durch die Umgebung, sondern durch eine Veränderung im Innern in seiner Form beeinflußt wird. Das in Schwefelkohlenstoff aufgenommene IR-Spektrum des Neoisomenthols, das in diesem Lösungsmittel links dreht, dürfte zwar für die Konstellation A, besser A′, mit axialem Hydroxyl sprechen. Deswegen braucht aber der Tosylatrest nicht auch axial zu stehen. Mit einem extrem großen Axialanteil oder einer strengen Axial-Lage läßt sich zwar wohl die große Solvolysegeschwindigkeit des Neomenthols begründen, nicht aber die noch höhere des Neoisomenthols, wenngleich bei letzterem das Mengenverhältnis der Reaktionsprodukte für eine größere Beteiligung des tertiären Wasserstoffs spricht.

In der Hauptsache verläuft die Reaktion in der Weise, daß der durch innermolekulare Wechselwirkungen gelockerte Tosylrest durch eine S_N2-Hydridwanderung des tertiären Wasserstoffs hinausgeworfen wird, das dabei entstehende tertiäre Ion ein Proton unter Entstehung optisch inaktiven Δ^3-Menthens verliert und zum geringeren Teil unter Bildung tertiären Esters substituiert wird.

Beschreibung der Versuche

Tosylat aus 5 g Neoisomenthol (einmal aus Petroläther v. Sdp. 30° kristallisiert, Smp. unscharf unter Zersetzung bei 66°) wurde mit 4 g sorgfältig getrocknetem $CaCO_3$ in 80 cm³ Methanol 12 Stunden auf 50 ± 1° erwärmt. Nach Filtration und Auswaschen des Carbonats mit etwa 20 cm³ Methanol wurde mit 100 cm³ Wasser verdünnt und dreimal mit Petroläther (Sdp. 30–35°) ausgeschüttelt, dieser mit Wasser gewaschen und nach Trocknen über Na_2SO_4 an einer 60-cm-Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Perkin-Elmer-Fraktometer 116 an einer 10-m-K_{4000}-Säule bei 120°, 2,5 Atm. He gaschromatographiert. Planimetrieren ergab (Retentionszeiten in Minuten in Klammern):

Δ^3-Menthen (35) 75%, $\Delta^{4,8}$-Menthen (51) 10%, Isomenthylmethyläther (112) 4%, tert. Menthanol-(4)-methyläther (122–130) 11%; die beiden stereoisomeren tertiären Äther wurden nicht scharf getrennt, doch war zu erkennen, daß derjenige mit etwas kürzerer Retentionszeit, der dem *p*-Menthanol-(4) (Smp. 11°) zugehört, in größerer Menge zugegen ist.

Drehung des destillierten Reaktionsproduktes in Äthanol $\alpha_D^{20} = +1{,}5°$ (1 dm, c = 0,50 g in 100 cm³); daraus $[\alpha]_D^{20} = +30°$.

Der Racemisierungsgrad des Δ^3-Menthens läßt sich nicht exakt berechnen, weil 1. die Drehung des optisch reinen Kohlenwasserstoffs nicht genau bekannt ist, 2. 4% (+)-Isomenthylmethyläther zugegen sind, die freilich ohne nennenswerten Fehler vernachlässigt werden dürfen, und 3. die Drehung in Lösung bestimmt wurde. Ohne Berücksichtigung des Lösungsmitteleinflusses ist, wenn man mit $[\alpha]_D^{20}$ für optisch reines Δ^3-Menthen $= +104°$ rechnet (aus $\alpha_D = +84°$, 1 dm, $d_4^{20} = 0{,}81$) und 75% des Reaktionsproduktes als Gesamt-Δ^3-Menthen einsetzt, aus dem Verhältnis der spezifischen Drehungen (104:30) ein ungefährer Racemisierungsgrad von etwa 60%. Rechnet man dazu die übrigen optisch inaktiven Verbindungen, die gleichfalls über das *p*-Menthylion-(4) entstanden sind, so läuft die Reaktion zu mehr als 70% über dieses, während es beim Tosylat des Neomenthols nur 38% sind.

Anhang: $\Delta^{4,8}$-Menthen (C.-M. Jennewein)

Früher ist mitgeteilt worden[9], daß die Synthese von $\Delta^{4,8}$-Menthen nach dem Wittig-Verfahren nicht gelänge; bei einer Abänderung der Methodik[10] ist sie aber glatt durchzuführen: Zu 77,7 g Triphenylisopropyl-phosphoniumbromid wurden 23,6 g K-tert. butylat in 250 cm³ Dimethylsulfoxyd getropft. In die tiefrote Lösung wurden langsam unter Rühren 7,85 g 4-Methylcyclohexanon, gelöst in 25 cm³ Benzol, gegeben. Nach einstündigem Erwärmen auf 60° wurde mit 10proz. NaCl-Lösung zersetzt, Wasser zugegeben, ausgesalzen und ausgeäthert. Der nach Abdestillieren der Lösungsmittel hinterbleibende Rückstand, im Vakuum destilliert, enthielt nach gaschromatographischer Analyse (Perkin-Elmer-Fraktometer 116, 50 m-R.-Säule, 110°, 0,3 Atm. N_2) noch etwa 33% nicht umgesetztes 4-Methylcyclohexanon. Nach Destillation über Natrium ist das isomerenfreie $\Delta^{4,8}$-Menthen rein: $Sdp._{10}$ 49–50°, Ausbeute 6 g = etwa 42%.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

[8] Zit. 7, und zwar S. 17, Tab. 9. H. Niggemeyer, Dissertation, TH Breslau (1939), S. 17; S. Geiger, Dissertation, Universität Tübingen (nicht gedruckt), fand $-10{,}7°$ in CS_2.

[9] Zit. 2, S. 111.

[10] G. Drefahl, K. Pensold und H. Schick, *Chem. Ber. 98* (1965) 604.

Über Formazylverbindungen XIV[1] – *o*-hydroxylierte Formazane durch Kupplung von Arylhydrazonen mit *o*-Chinondiaziden*

Von W. Ried und W. Kunkel[2]

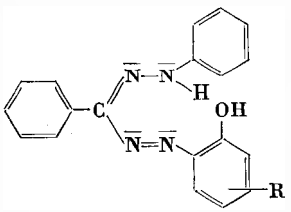
Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Summary

The coupling of o-Benzochinondiazids with Benzaldehydphenylhydrazone is described. At several examples the influence of the substituents in the Formazyl-compounds for the indicative property is discussed.

Es wird die Kupplung von *o*-Benzochinondiaziden mit Benzaldehydphenylhydrazon beschrieben und die Indikatoreigenschaft der erhaltenen Formazylverbindungen aufgezeigt.

o-Benzochinondiazide kuppeln in schwach alkalischer, methanolischer Lösung, trotz der nebenher verlaufenden Zersetzung der Chinondiazide, in teilweise guten Ausbeuten mit Benzaldehydphenylhydrazon zu Formazanen des Typs



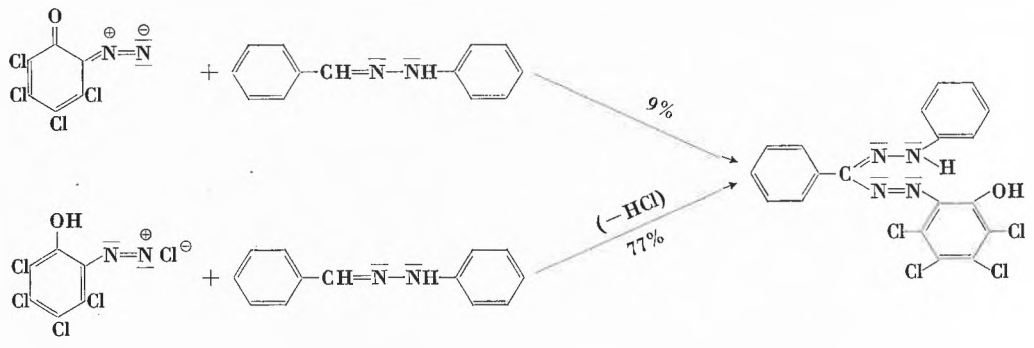
deren Grundkörper, das 3,5-Di-phenyl-1-(2-hydroxyphenyl)-formazan (R = H), erstmals von R. Wizinger und V. Biro[3] beschrieben wurde.

Die bei der Umsetzung von *o*-Chinondiaziden mit Arylhydrazonen in alkalischem Milieu nebeneinander verlaufenden Kupplungs- und Zerfallsreaktionen führen bei verschieden substituierten Chinondiaziden zu unterschiedlichen Ausbeuten an hydroxylierten Formazanen, wie in Tabelle 1 gezeigt wird.

Tabelle 1

Eingesetztes Benzochinondiazid (1,2)	Ausbeute an Formazan in %
3,4,5,6-Tetrachlor-	9,0
3,5,6-Trichlor-	16,5
4,6-Dichlor-	78,0
5-Chlor-	70,0
4-Nitro-	72,0
5-Nitro-	80,5

Hierbei wird durch die Einführung der Substituenten mehr die Zerfalls- als die Kupplungsgeschwindigkeit erhöht und dadurch die geringere Ausbeute bedingt. Setzt man nämlich an Stelle der isolierten Chinondiazide die entsprechenden diazotierten *o*-Aminophenole ein, wie es R. Wizinger getan hat, so steigt die Ausbeute an Formazan an, was am Beispiel des Tetrachlorbenzochinondiazids (1, 2) am besten zu erkennen ist:



Im einzelnen wurden die in Tabelle 2 aufgeführten Formazane hergestellt.

Die dargestellten Formazane, die im kristallinen Zustand tiefviolett gefärbt sind, zeigen in Lösung eine interessante Abhängigkeit der Farbe vom *p*H-Wert. Der

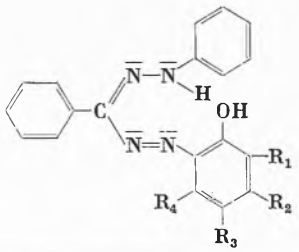
* Eingegangen am 17. Juni 1966.

[1] XIII. Mitteilung: W. Ried und D. Schendzielorz, *Liebigs Ann. Chem. 682* (1965) 156.

[2] W. Kunkel, Diplomarbeit, Universität Frankfurt (1965).

[3] R. Wizinger und V. Biro, *Helv. Chim. Acta 32* (1949) 901. R. Wizinger, *Angew. Chem. 61* (1949) 33. R. Wizinger, *Z. Naturforsch. 96* (1954) Heft 11.

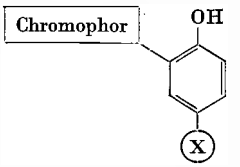
Tabelle 2



R_1	R_2	R_3	R_4	Summenformel	Molgew.	Fp. °C	$N_{ber.}$	$N_{gef.}$
Cl	Cl	H	Cl	$C_{19}H_{13}Cl_3N_4O$	419,68	193–194	13,35	13,52
H	NO_2	H	H	$C_{19}H_{15}N_5O_3$	361,35	186–187	19,39	19,30
Cl	H	Cl	H	$C_{19}H_{14}Cl_2N_4O$	385,26	169–170	14,54	15,08
H	H	NO_2	H	$C_{19}H_{15}N_5O_3$	361,35	165–166	19,39	19,40
Cl	Cl	Cl	Cl	$C_{19}H_{12}Cl_4N_4O$	454,15	192–193	12,34	12,60
H	H	SO_2NH_2	H	$C_{19}H_{17}N_5SO_3$	395,44	193–194	17,71	17,40
H	Cl	H	H	$C_{19}H_{15}ClN_4O$	350,82	166–167	15,97	16,00
NO_2	H	Cl	H	$C_{19}H_{14}ClN_5O_3$	395,82	196–197	17,70	17,70
H	CH_3	Cl	H	$C_{20}H_{17}ClN_4O$	364,84	185–186	15,35	15,34
H	H	COOH	H	$C_{20}H_{16}N_4O_3$	360,31	187–188	15,54	15,44
H	NO_2	Cl	H	$C_{19}H_{14}ClN_5O_3$	395,82	193–194	17,70	17,84
H	H	Cl	H	$C_{19}H_{15}ClN_4O$	350,82	173–174	15,97	16,10

Übergang der auxochromen Phenolgruppe in die stärker farbgebende Phenolatgruppe im alkalischen Bereich ist mit einer Farbvertiefung von Rot nach Blauviolett verbunden.

Bei den nur in *p*-Stellung zur Hydroxylgruppe substituierten Formazanen läßt sich darüber hinaus eine Aussage über den Einfluß des Substituenten auf das Umschlagsintervall erhalten. Diese Formazane können schematisch wie folgt formuliert werden:



Der Substituent X beeinflußt die Acidität des Protons der OH-Gruppe, von der direkt das Umschlagsintervall abhängig ist. Durch Messung dieser Intervalle bei verschiedenen X kann der Einfluß des Substituenten auf die Acidität ermittelt werden. Die Bestimmung der Umschlagsintervalle wurde in einer Lösung aus 50% Wasser und 50% Methanol vorgenommen. In Tabelle 3 sind die erhaltenen Werte aufgeführt.

Tabelle 3

X	Intervall (*p*H)	Mittelwert (*p*H)
CH_3	8,0–9,0	8,5
COO^-	7,7–8,1	7,9
Cl	7,7–8,0	7,85
NO_2	6,5–7,3	6,9

Trägt man diese Werte gegen die δ-Konstanten der Hammet-Gleichung[4] auf, so erhält man, da der *p*H-Wert eine logarithmische Größe ist, eine Gerade (vgl. Abb. 1).

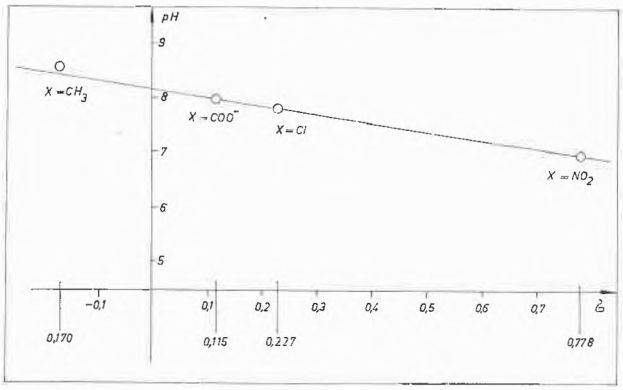


Abb. 1

Beschreibung der Versuche

Die Reaktion, deren Ablauf bei allen eingesetzten *o*-Chinondiaziden analog vor sich ging, sei am Beispiel der Synthese von 3,5-Di-phenyl-1-(2′-hydroxy-4′-nitro-phenyl)-formazan aufgezeigt.

3,5-Di-phenyl-1-(2′-hydroxy-4′-nitro-phenyl)-formazan

1,65 g 5-Nitro-benzochinon-(1,2)-diazid-(2) (0,01 Mol) und 1,96 g Benzaldehydphenylhydrazon (0,01 Mol) werden in 150 ml Methanol gelöst. Unter Rühren läßt man in das von außen auf etwa 0 °C gekühlte Reaktionsgemisch 14 ml methanolische Kalilauge, die durch Lösen von 1,4 g KOH in 14 ml Methanol erhalten wurde, langsam einfließen. Nach 15–20 Minuten wird das Reaktionsgemisch durch ein Faltenfilter filtriert und das klare Filtrat mit 2-*n* HCl angesäuert. Hierbei scheidet sich das Formazan in tiefvioletten feinen Nadeln ab und kann abgesaugt werden. Nach dem Umkristallisieren aus Dioxan-Wasser werden 2,90 g Formazan erhalten, was einer Ausbeute von 80,5% der Theorie entspricht.

Schmelzpunkt: 186–187 °C Analyse: $N_{ber.} = 19{,}39\%$
$N_{gef.} = 19{,}40\%$

[4] L. P. HAMMET, *J. Amer. Chem. Soc. 59* (1937) 96.

Kondensationen mit aliphatischen und zykloaliphatischen Aminen, Iminen und Diaminen in der Anthrachinonreihe*

Von H. P. Kölliker und P. Caveng

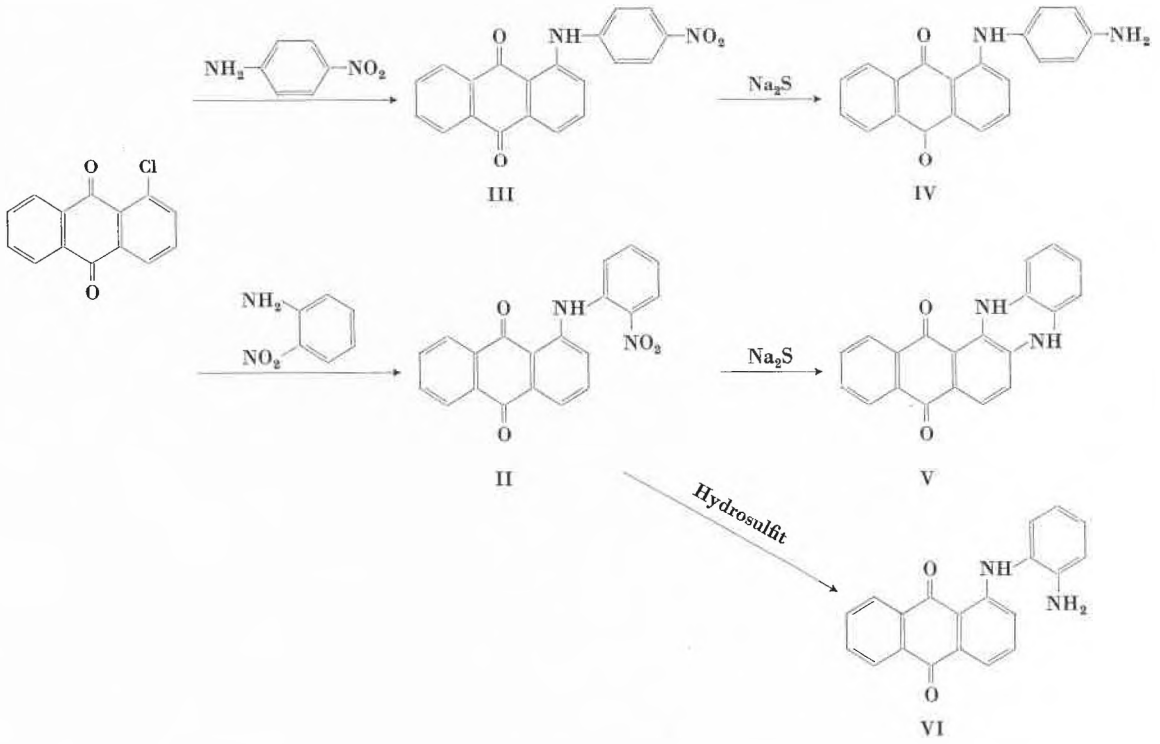
Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. Geigy AG, Basel, Farbstoffabteilung

Summary

Starting from the known cyclisation reaction of 1-(*o*-aminoanilido)-anthraquinone leading to anthraquinone-1,2-dihydrophenacine it was shown that this kind of reaction can similarly be realised with aliphatic and cycloaliphatic 1,2-diamines; as a by-product of the latter type reaction, 1,10-anthraquinone-2′,3′-dihydro-2′,3′-tetramethylenediazepine was isolated.

The reaction of 1-chloro-anthraquinone with 1,2-iminocyclohexane leads to a 2′-hydroxy- and to a 2′-chloro-cyclohexylamino substituted anthraquinone and to a ringclosed product of the carbazol type.

F. Ullmann und O. Fodor beschrieben 1911[1] die Reaktion von 1-Chloranthrachinon (I) mit *o*- und *p*-Nitranilin zu den roten 1-*o*-Nitroanilido- und 1-*p*-Nitroanilido-anthrachinonverbindungen (II, III). Während die Überführung der *p*-Verbindung III in ihr entsprechendes violettes 4′-Aminoderivat IV sich mit Na_2S außerordentlich glatt durchführen ließ, entstand bei der gleichen Behandlung von *o*-Nitroanilido-anthrachinon (II) eine blaue, hochschmelzende Verbindung, die von den Autoren als das aus II durch Ringschluß unter gleichzeitiger Dehydrierung entstandene Anthrachinon-1,2-dihydrophenazin (V) erkannt wurde; die Reduktion von II mit Natriumhydrosulfit hingegen führte zur 2′-Aminoverbindung VI:



Es schien nun der Mühe wert, die Verhältnisse beim Ersatz des aromatischen *o*-Diamins durch aliphatische bzw. durch zykloaliphatische 1,2-Diamine unter spezieller Berücksichtigung der bei den letzteren zu erwartenden *cis*-/*trans*-Isomerieerscheinungen näher zu untersuchen.

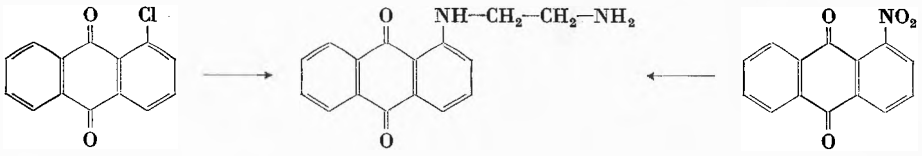
In verschiedenen Patentschriften der Jahre 1952, 1953 und 1959 haben P. Grossmann und andere Autoren der CIBA[2] u.a. den Umsatz von Äthylendiamin mit

* Eingegangen am 15. Juli 1966.

[1] F. Ullmann und O. Fodor, *Liebigs Ann. Chem. 380* (1911) 327.

[2] Schw. P. 306992 vom 28.8.1952, CIBA; EP. 748715, Schw. Pr. 28.8. und 24.12.1952, CIBA; DBP. 932010, Schw. Pr. 28.8., 24.12.1952 und 22.7.1953, CIBA; Schw. P. 345631 vom 30.12. 1959, CIBA.

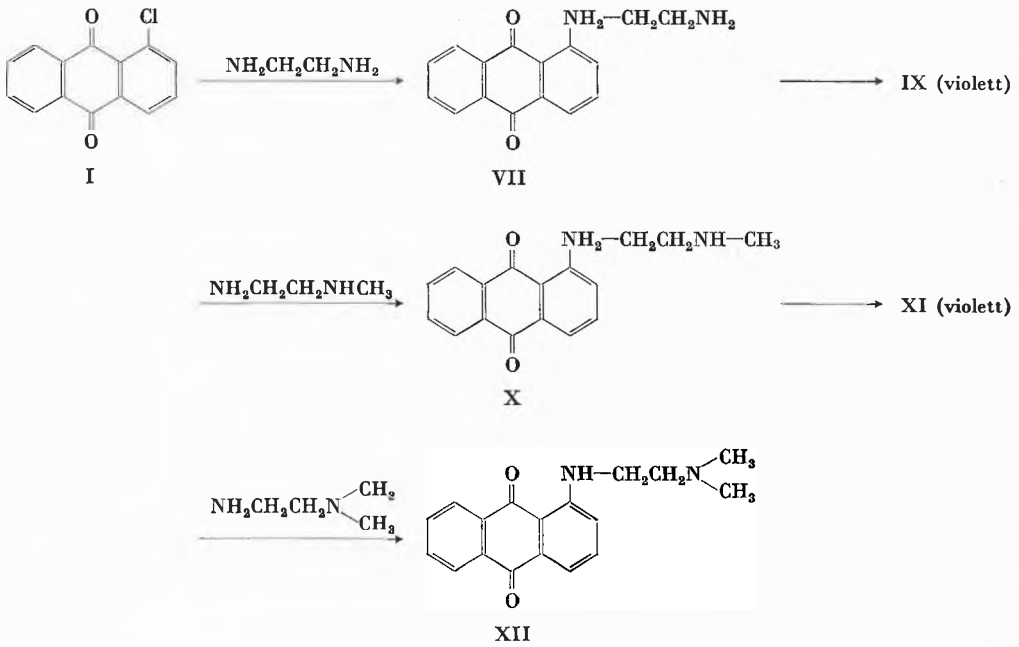
1-Chloranthrachinon (I) zu einem roten 1:1-Kondensationsprodukt der Formel VII (F:144°C unkorr.) beschrieben, während E.F. BRÜNING u.a.[3] im Jahre 1956 ausgehend von 1-Nitroanthrachinon (VIII) dieselbe Verbindung (F:146–148°C) erhielten:



I VII VIII

Bei der Nacharbeitung der ersten Methode fiel zunächst die Tatsache auf, daß in den Dünnschichtchromatogrammen neben mindestens zwei unscharfen scharlachroten Zonen zusätzlich die scharfe Zone einer violetten Verbindung auftrat, welche bei Erhöhung der Reaktionstemperatur zum Hauptprodukt wurde.

Eine analoge violette Verbindung konnte auch beobachtet werden bei der Reaktion von N-Methyläthylendiamin mit 1-Chloranthrachinon, während der Umsatz von N-Dimethyl-äthylendiamin in einheitlicher Reaktion zum erwarteten scharlachroten Kondensationsprodukt XII führte:



I VII X XII

Von den entstandenen roten Zonen muß eine dem gewünschten Reaktionsprodukt zuzuordnen sein, während eine weitere wohl dem durch Reaktion von einem Molekül Äthylendiamin mit zwei Molekeln Chloranthrachinon entstandenen Dikondensationsprodukt entspricht. Hingegen kann sich der in den CIBA-Patenten ausgesprochene Hinweis, die Reaktion nicht bei höheren Temperaturen durchzuführen, weil sonst «... unerwünschte Nebenprodukte – vermutlich durch Kondensation mit den Carbonylgruppen – auftreten ...», kaum auf die im Dünnschichtchromatogramm beobachtete violette Substanz beziehen, da durch Reaktion mit den Anthrachinon-Carbonylgruppen kein bathochromer, sondern vielmehr ein hypsochromer Effekt zu erwarten wäre.

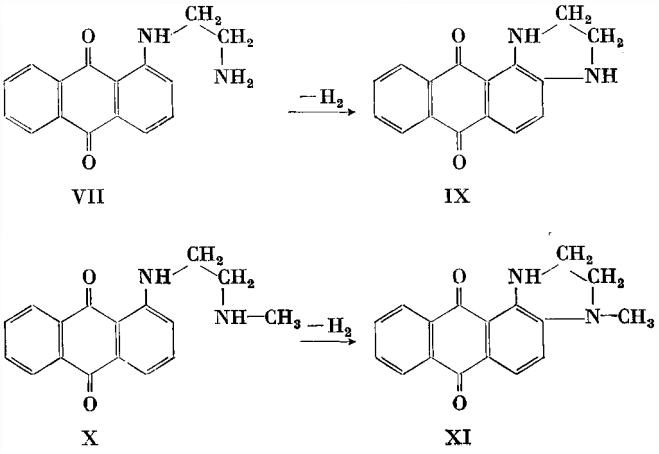
Aus den durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigten Verbindungen VII und X bildeten sich bereits bei der Kristallisation aus höhersiedenden Lösungsmitteln, wie z.B. *n*-Butanol, mindestens teilweise die violetten Verbindungen IX und XI, weshalb auch die Gewinnung reiner, zur Aufnahme ihrer Spektren geeigneter Präparate unmöglich war.

Hingegen konnten die beiden violetten Produkte IX und XI bei höherer Kondensationstemperatur in allerdings unbefriedigender Ausbeute gewonnen, durch Säulenchromatographie an Kieselgel und durch Umkristallisieren analysenrein erhalten werden.

[3] AP. 2888379, D.Pr. 16.8.1956, BAYER; DAS. 1082916 vom 7.11.1956, Bayer.

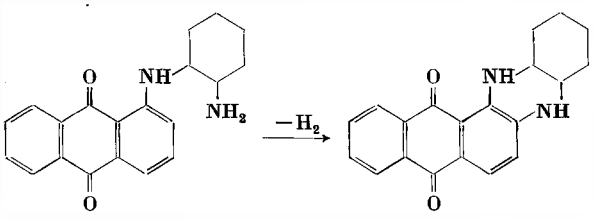
Ihre Analysen weichen von den Werten für die Primärkondensationsprodukte VII und X nur unerheblich ab, so daß man unter Berücksichtigung der Farbverschiebung nach Violett annehmen muß, die Verbindungen VII und X seien durch oxydativen Ringschluß in die betreffenden 1,2-(Äthylen-1′,2′-diamino-)anthrachinonverbindungen IX und XI übergegangen, welche auch als partiell hydrierte 5,6-Phthaloyl-chinoxaline bezeichnet werden können.

Diese Annahme wird nicht nur durch die Analysenwerte aufs beste gestützt, sondern auch durch die NMR-Spektren sehr wahrscheinlich gemacht (vgl. Tabelle 2).



Beim Ersetzen der aliphatischen durch entsprechende *zykloaliphatische* Diamine, z. B. durch 1,2-Diaminocyclohexan, erwarteten wir wegen der vorauszusehenden Reduktion der freien Drehbarkeit des Cyclohexylaminosubstituenten eine erhöhte Stabilität des primären Kondensationsprodukts und gleichzeitig erschwerte Kondensierbarkeit mit 1-Chloranthrachinon.

Der Umsatz von *cis*- und *trans*-Diaminocyclohexan führte zu den beiden Reaktionsprodukten XIII und XIV, die in ihren physikalischen Eigenschaften nur wenig voneinander abweichen, sich jedoch gegenüber den entsprechenden aliphatischen Verbindungen VII und X durch eine bedeutend höhere Stabilität auszeichnen. Immerhin gingen auch sie bei verlängerter Reaktionsdauer bzw. erhöhter Reaktionstemperatur unter spontaner Dehydrierung – wobei möglicherweise der Anthrachinonkörper selbst jeweils durch Übergang in die Anthrahydrochinonstufe die Rolle des Protonenacceptors übernimmt – in die violetten 1,2-(Cyclohexylen-1′,2′-diamino-)anthrachinone XV und XVI, die auch als partiell hydrierte 1,2-Phtaloylphenazine bezeichnet werden können, über:



cis: XIII
trans: XIV

cis: XV
trans: XVI

Die Absorptionsmaxima der jeweils vergleichbaren *cis*- bzw. *trans*-Verbindungen zeigen einen ganz analogen Kurvenverlauf; die Maxima der beiden *trans*-Verbin-

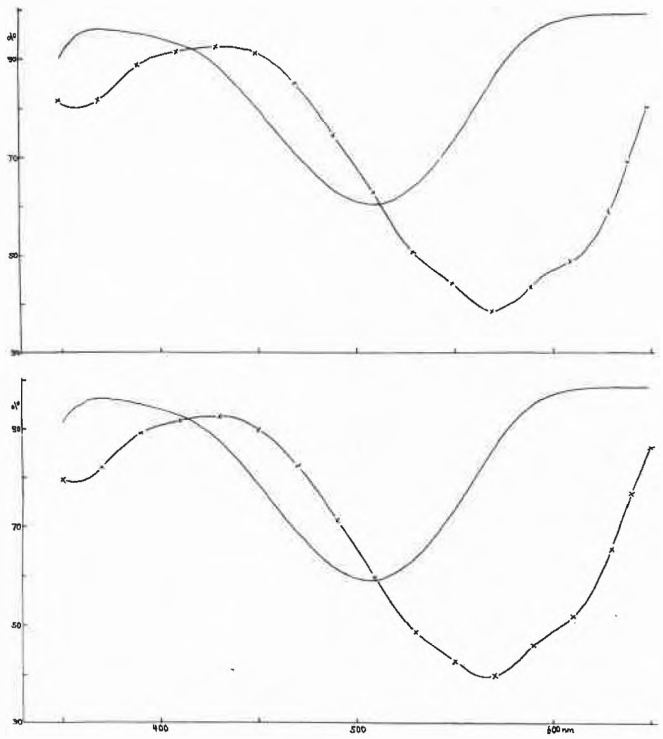


Abb. 1. Absorptionsspektren von 1-(2′-Amino-cyclohexyl-1′-amino-)anthrachinon, *cis* (XIII) und *trans* (XIV), und von 1,2-(Cyclohexylen-1′,2′-diamino-)anthrachinon, *cis* (XV) und *trans* (XVI):

Oben: ———— XIII, $0{,}316 \cdot 10^{-4}$ M in Äthanol
(cis) × — × — × XV, $0{,}323 \cdot 10^{-4}$ M in Äthanol
Unten: ———— XIV, $0{,}323 \cdot 10^{-4}$ M in Äthanol
(trans) × — × — × XVI, $0{,}329 \cdot 10^{-4}$ M in Äthanol

dungen sind ganz geringfügig nach kürzeren Wellen verschoben.

Dagegen lassen sich im NMR-Spektrum der Primärkondensationsprodukte die typischen Unterschiede zwischen *cis*- (XIII) und *trans*- (XIV) Verbindung erkennen. Während die beiden Protonen an $C_{1'}$ und $C_{2'}$ (vgl. Tabelle 2!) in der *cis*-Verbindung praktisch die gleiche chemische Verschiebung zeigen, rücken sie im *trans*-Produkt entsprechend der stärker verschiedenen Abschirmung stark auseinander (Abbildungen 2 und 3). Nach erfolgtem Ringschluß sind diese beiden Protonen in XV und XVI wegen der jetzt praktisch planaren Struktur kaum mehr verschieden und ergeben dementsprechend im Kernresonanzspektrum nur ein Signal. Dagegen kommt im Vergleich mit den Primärprodukten die Isomerie auch hier in der chemischen Verschiebung zum Ausdruck:

cis (XIII): 6,25 p.p.m., (XV) : 6,4 p.p.m.
trans (XIV) : 7,2/6,75 p.p.m. (XVI): 7,0 p.p.m.
(vgl. auch Tab. 2)

Tabelle 1. Absorptionsspektren

Verbindung		λ (nm)	ε_{max}	$\log(\varepsilon_{max})$
VI		495	6560	3,82
IX		(536), 567, (616)	11600	4,06
XI		(527), 563, (603)	12050	4,08
XII		505	6930	3,84
XIII		509	6900	3,84
XIV		507	7100	3,85
XV		(536), 571, (615)	12800	4,11
XVI		(532), 566, (608)	12250	4,09
XVII		519	6900	3,84
XXII		512	7040	3,85
XXIII		495	7900	3,90
XXIV	frisch	(440)	Schulter	–
	nach 4 Tagen	506	2000	3,30
	nach 34 Tagen	506	7940	3,90
XXVI		465	3040	3,48
XXVIII		515	7180	3,48
XXIX		504	7000	3,85
XXX		494	7430	3,87

Alle Aufnahmen in etwa $0{,}3 \cdot 10^{-4}$ M Lösungen in Äthanol, Schichtdicke = 1 cm.

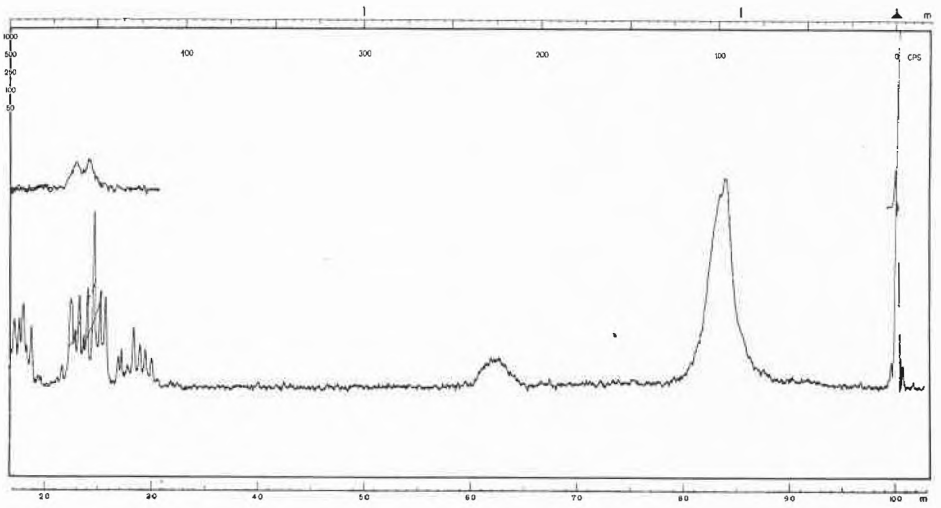


Abb. 2. Kernresonanzspektrum von *cis* 1-(2′-Amino-cyclohexyl-1′-amino-)anthrachinon (XIII) in $DCCl_3$

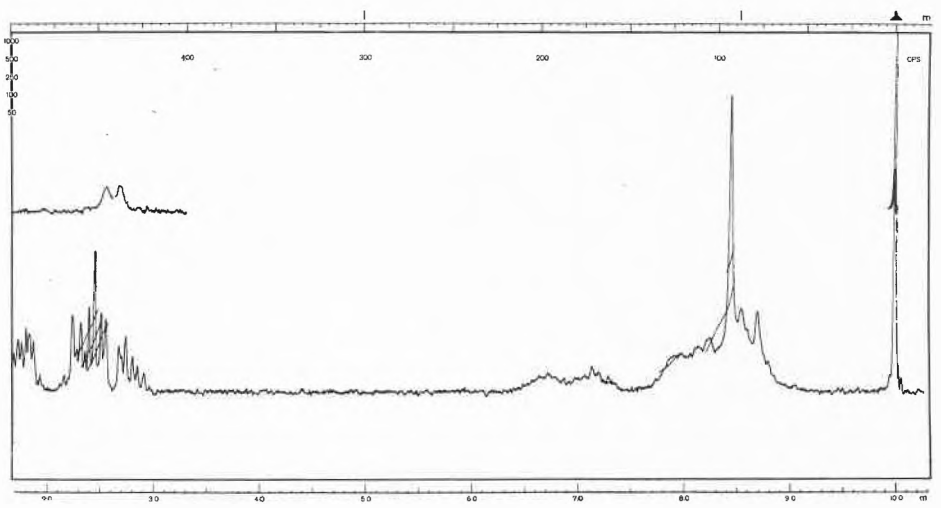
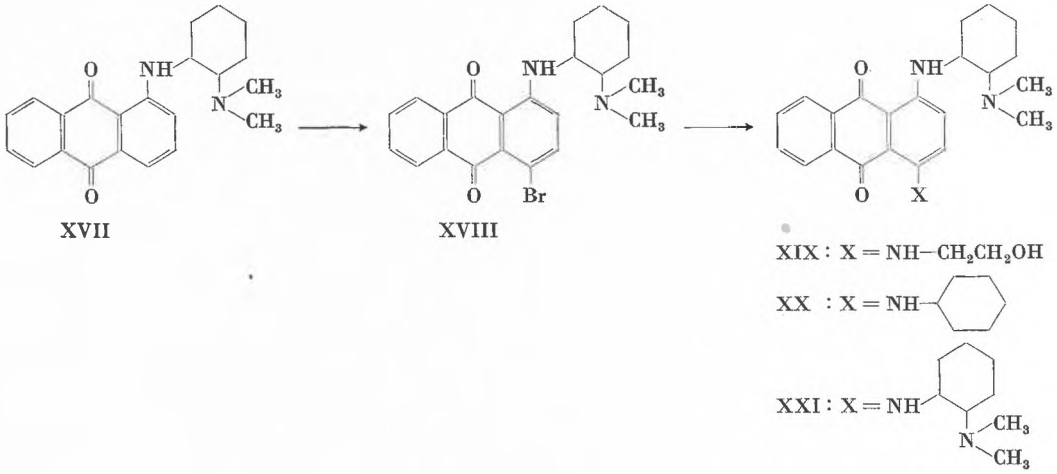


Abb. 3. Kernresonanzspektrum von *trans* 1-(2′-Amino-cyclohexyl-1′-amino-)anthrachinon (XIV) in $DCCl_3$

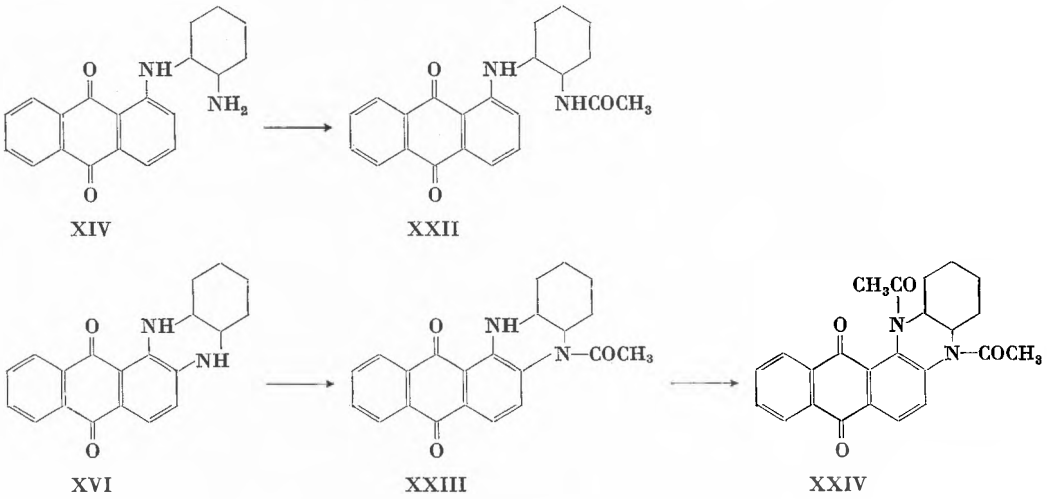
Wie in der aliphatischen Reihe erhält man hingegen ausgehend von *trans*-1-Amino-2-dimethylamino-cyclohexan nur eine einzige, rote Verbindung XVII, die in 4-Stellung des Anthrachinonkerns bromiert werden kann (XVIII), welcher Körper sich sodann mit Aminen z.B. zu XIX, XX und XXI umsetzen ließ:



XVII XVIII

Durch *Acetylierung* der durch Kondensation von Chloranthrachinon mit *trans*-1,2-Diaminocyclohexan erhaltenen Verbindung XIV konnte ein rotes Monoacetylderivat XXII und ausgehend vom ringgeschlossenen 1,2-(Cyclohexylen-1′,2′-diamino-)anthrachinon (XVI) konnten eine rote Mono- (XXIII) und eine gelbe Diacetylverbindung (XXIV) gefaßt werden:

Das Protonenresonanzspektrum bestätigt die Struktur. Für die beiden Acetylgruppen treten insgesamt 6 Signale auf (vgl. Tabelle 2). Durch Erhöhung der Temperatur (bis 70 °C) läßt sich zeigen, daß teilweise unter Verbreiterung einzelner Linien ein mit der Temperatur reversibler Intensitätsaustausch eintritt. Dieser Befund spricht für das Vorhandensein von Rotationsisomeren (Drehung um die N–CO-Bindungen).



XIV XXII

XVI XXIII XXIV

Bei der Aufnahme der Absorptionsspektren zeigte es sich, daß die Diacetylverbindung XXIV bei mehrtägigem Stehenlassen in alkoholischer Lösung nicht unverändert blieb, sondern eine deutliche Neigung zur Ausbildung einer Absorptionsbande im roten Bereich aufwies.

Es ist bekannt, daß 1-N-Acetylaminoanthrachinonverbindungen besonders in alkalischem Medium zu einer intramolekularen Reaktion mit Beteiligung der Anthrachinoncarbonylgruppe unter Bildung eines Anthrapyridons neigen; die Lage der sich entwickelnden Rotbande ließ aber doch eher die einfachere Interpretation zu, daß partielle Entacetylierung im Sinn einer Rückbildung der Monoacetylstufe XXIII eingetreten war.

Die oben geschilderte Kondensation von *trans*-1,2-Diaminocyclohexan mit 1-Chloranthrachinon zur Verbindung XIV verlief nicht ganz einheitlich: Als interessantes *Nebenprodukt* konnte aus den Kristallisationsmutterlaugen eine geringe Menge bräunlich gelber Kristalle isoliert werden, deren Analyse auf die Werte für die Substanz XIV *minus* ein Molekül *Wasser* bestens stimmte. Das Absorptionsmaximum liegt bei 465 nm,

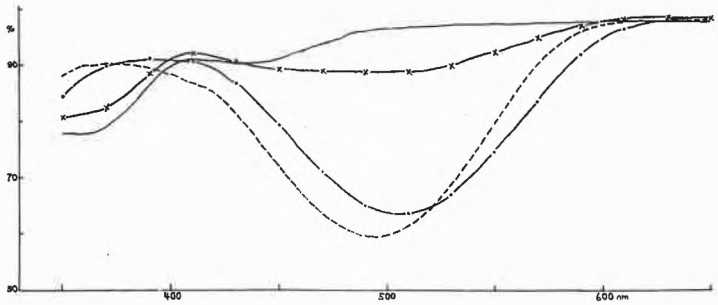
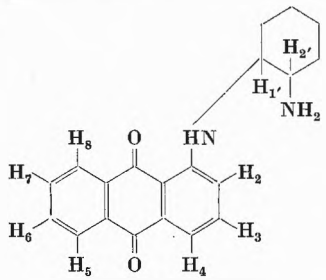


Abb. 4. Absorptionsspektren von N,N'-Diacetyl-(1',2'-diaminocyclohexano-)N,1-N',2-anthrachinon (XXIV) und von N-Acetyl-(1',2'-diaminocyclohexano-)-N,1-N',2-anthrachinon (XXIII):

———— frische Lösung, $0{,}249 \cdot 10^{-4}$ M in Äthanol
× — × — × nach 4 Tagen
·—·—·—· nach 34 Tagen
— — — — N'-Acetyl-(1',2'-diaminocyclohexano-)N,1-N',2-anthrachinon (XXIII) als Vergleich, $0{,}286 \cdot 10^{-4}$ M in Äthanol

Tabelle 2. Protonenresonanzspektren

Verbindung	$H_{5,8}$	$H_{6,7}$	H_4	H_3	H_2	$H_{1'}$, $H_{2'}$	Verschiedene
VI	1,75 *m*	2,2–3,3 *m* überlagert mit $(CH)_4$ des 1,2 Phenylenkerns, Zuordnung nicht möglich					NH(C_1) –0,85 *b* NH_2($C_{2'}$) 6,15 *b*
IX	1,75 *m*	2,33 *m*	2,40 *d*	3,44 *d*	–	6,42 *m*	NH(C_1) 0,25 *b* NH(C_2) 5,4 *b*
XI	1,80 *m*	2,35 *m*	2,44 *d*	3,57 *d*	–	6,43 *m*/6,70 *m*	NCH_3(C_2) 7,12 *s* NH(C_1) –0,08 *b*
XII	1,73 *m*	2,25–2,60 *m*			3,05 *q*	6,63 *q*/7,36 *t*	$N(CH_3)_2$($C_{2'}$) 7,68 *s* NH(C_1) 0,25 *b*
XIII	1,78 *m*	2,2–2,6 *m*			2,85 *m*	6,25 *m,b*	$(CH_2)_4$ 8,42 *m,b* NH(C_1) –0,15 *d,b* NH_2($C_{2'}$) 8,42 *b*
XIV	1,78 *m*	2,2–2,55 *m*			2,85 *m*	6,75 *m,b*/7,2 *m,b*	$(CH_2)_4$ 7,8–8,8 *m,b* NH(C_1) 0,15 *d,b* NH_2($C_{2'}$) 8,45 *s*
XV	1,76 *m*	2,34 *m*	2,40 *d*	3,44 *d*	–	6,4 *m,b*	$(CH_2)_4$ 8,1–8,7 *m,b* NH(C_1) 0,25 *b* NH(C_2) 5,6 *b*
XVI	1,75 *m*	2,35 *m*	2,39 *d*	3,46 *d*	–	7,0 *m,b*	$(CH_2)_4$ 7,9–8,8 *m,b* NH(C_1) 0,42 *s,b* NH(C_2) 5,6 *s,b*
XXIII	1,85 *m*	2,33 *m*	2,42 *d*	2,72 *d*	–	6,72 *m,b*	$NCOCH_3$(C_2) 7,90 *s* NH(C_1) 0,87 *s*
XXIV	$H_{4,5,8}$ 1,6–1,9 *m*		$H_{3,6,7}$ 2,05–2,5 *m*		–	5,7 *m,b*	$(CH_2)_4$ 7,0–9,1 *m,b* $NCOCH_3$($C_{1,2}$) 7,70, 7,76, 7,92, 7,98, 8,16, 8,18
XXVI	1,85 *m*	2,28–2,6 *m*		2,77 *t*	3,25 2 × *d*	6,65 *m,b*	$(CH_2)_4$ 7,4–8,8 *m,b* NH(C_1) 6,00 *s*
XXVIII	1,94 *m*	2,38 *m*	2,78 *m*			6,45 *m,b*	$(CH_2)_4$ 7,7–8,8 *m,b* NH(C_1) 0,2 *d,b* OH 6,75 *s*
XXIX	1,76 *m*	2,15–2,55 *m*			2,88 *m*	6,04 *m,b*/6,25 *m,b*	$(CH_2)_4$ 7,5–8,6 *m,b* NH(C_1) –0,15 *d*
XXX	1,78 *m*	2,13–2,45 *m*		2,74 2 × *d*	–	5,97 *q*/6,83 *q*	$(CH_2)_4$ 8,05–8,7 *m,b* NH(C_1) 2,54 *b*



Die Bezifferung in der Tabelle 2 erfolgte gemäß nebenstehender Formel; in abgeleiteten Gerüsten tragen erhalten gebliebene Atome die gleiche Ziffer.

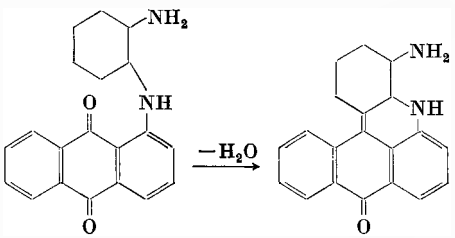
Die chemischen Verschiebungen sind in p.p.m. gegen TMS als innere Referenz gemessen. Die Messung erfolgte in $DCCl_3$ in etwa 10% Lösung bei etwa 30°C.

m = Multiplett, *q* = Quadruplett, *t* = Triplett, *d* = Dublett, *s* = Singlett, *b* = breites Signal

was gegenüber dem Ausgangsprodukt XIV eine hypsochrome Farbverschiebung um 42 nm bedeutet (vgl. Tabelle 1)

Auf Grund der Analysenwerte allein bestehen hypothetisch zwei Möglichkeiten für eine Formulierung:

Es ist einerseits seit langem schon bekannt, daß 1-Arylaminoanthrachinone unter der Wirkung wasserentziehender Mittel in acridinartige Substanzen übergeführt werden können[4], die unter dem Trivialnamen Coeramidonine[5] in die Literatur eingegangen sind. Das in unserem Eventualfall vorliegende 12-Amino-hexahydrocoeramidonin XXV wäre aus XIV durch Reaktion der *o*-CH_2-Gruppe des Cyclohexanrings mit dem Carbonylsauerstoff des Anthrachinonrestes unter Ausbildung eines periständigen stickstoffhaltigen Sechsrings entstanden:



[4] DRP. 126444 vom 10.6.1900, Bayer; *Frdl. Fortschr. Teerfarbenfabr. 6* (1904) 419.

[5] HOUBEN, *Das Anthracen und die Anthrachinone*, Leipzig 1929, S. 661–2.

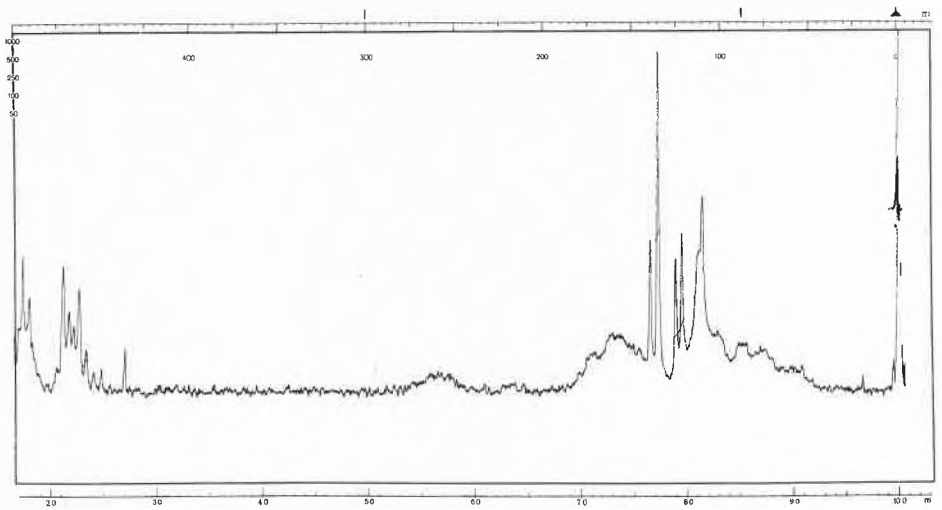
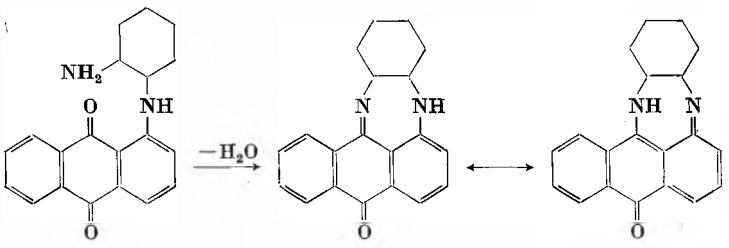


Abb. 5. Kernresonanzspektrum von N,N′-Diacetyl-(1′,2′-diaminocyclohexano-)-N,1,N′,2-anthrachinon *(trans)* (XXIV) in $DCCl_3$

Diese naheliegende Hypothese kann nun aber durch die spektroskopischen Befunde keineswegs bestätigt werden (vgl. Abb. 6 und Tabelle 1): Im NMR-Spektrum läßt sich nach dem Ausschütteln der Lösung mit schwerem Wasser nur die Iminogruppierung, jedoch keine Aminogruppe identifizieren. Ebenso folgt aus dem IR-Spektrum nur die Anwesenheit der Iminogruppe. Die Mikrotitration ergab pK^*_{MCS}= 4,13 mit einem Äquivalentgewicht von 304 (ber. 302); dieser niedrige *pK*-Wert weist eindeutig auf das Vorhandensein einer aromatischen und nicht einer zykloaliphatischen Aminogruppe hin.



XIV XXVI XXVIa

Auf Grund dieser übereinstimmenden, schwerwiegenden Befunde muß die zweite Annahme zutreffen, daß nämlich die primäre Aminogruppe in der Art einer Azomethinkondensation mit dem Carbonylsauerstoff des Anthrachinonrestes unter Bildung eines siebengliedrigen Heterorings reagiert hat: Der erhaltene Körper entspricht in diesem Falle dem 1,10-Anthrachinon-2′,3′-dihydro-2′,3′-tetramethylen-diazepin der Formel XXVI bzw. seiner tautomeren Form XXVIa:

Im weiteren wurden noch die Verhältnisse bei der Reaktion von *1,2-Iminocyclohexan* mit Chloranthrachinon etwas näher untersucht: Diese führte zu einem uneinheitlichen, roten Reaktionsprodukt, dessen Hauptanteile durch Säulenchromatographie voneinander getrennt und durch weitere Kristallisation rein dargestellt werden konnten. Die fortlaufende Kontrolle der Kondensation mit Dünnschichtchromatogrammen ergab, daß ein zunächst entstandenes primäres rotes Produkt nach einiger Zeit zugunsten einer zweiten, roten Verbindung zu verschwinden schien, bzw. vielleicht auch einfach in der Reaktionsgeschwindigkeit von dieser

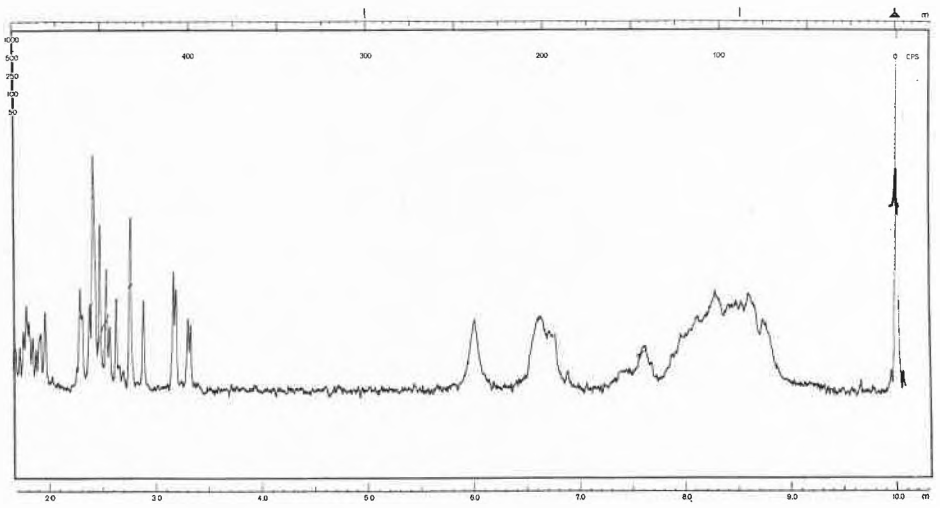


Abb. 6. Kernresonanzspektrum von 1,10-Anthrachinon-2′,3′-dihydro-2′,3′-tetramethylen-diazepin (XXVI bzw. XXVIa) in $DCCl_3$

überholt wurde; daneben konnte noch eine dritte, bräunlichrote Substanz gefaßt werden.

Die zuerst entstandene Verbindung war unerwarteterweise in wäßrigem Alkali glatt löslich. Die Vermutung, daß die *o*-Stellung des Cyclohexanrings hydroxyliert worden war, konnte durch die Mikroanalyse einerseits und durch Identifizierung in Schmelzpunkt, Absorptions- und NMR-Spektrum und Analysenwerten andererseits mit dem zu diesem Zweck hergestellten Kondensationsprodukt von *trans*-1-Amino-2-hydroxycyclohexan mit 1-Chloranthrachinon bewiesen werden.

Die Analyse für das bei verlängerter Reaktionszeit entstandene Produkt ergibt die Werte für das hypothetische Kondensationsprodukt XXVII *plus* ein Mol *Salzsäure*. Es kann sich aber nicht um das Chlorhydrat handeln, da sich die entstandene Verbindung mit wäßrigem Alkali nicht hydrolysieren läßt.

Daß bei der fraglichen zweiten Verbindung die 2'-Chlorverbindung (*trans*-XXIX) vorlag, konnte durch die Analysenwerte und Kernresonanzspektren bestätigt werden. Sowohl das System der gesättigten CH_2-Gruppen wie auch die Signale der beiden C—H am Cyclohexanring zeigen weitestgehende Ähnlichkeit mit den entsprechenden Signalen der Verbindung XIV (vgl. Abb. 3).

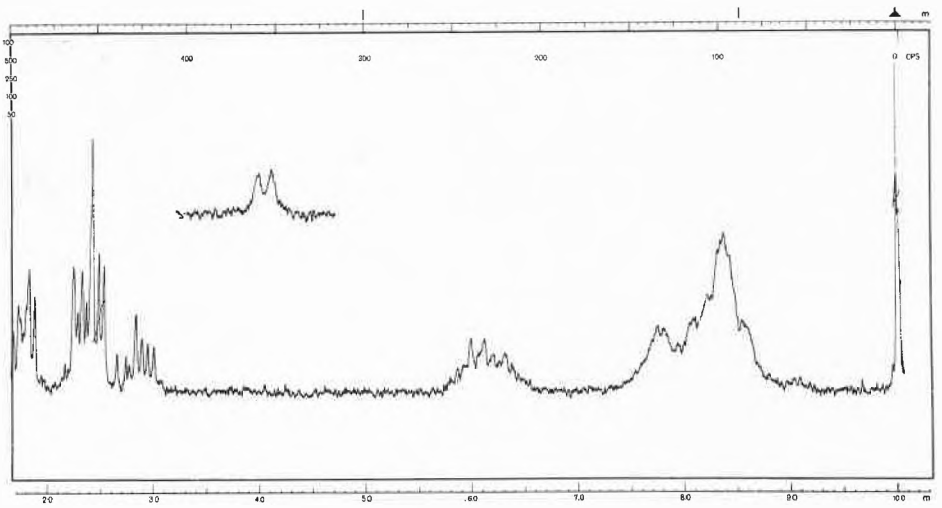
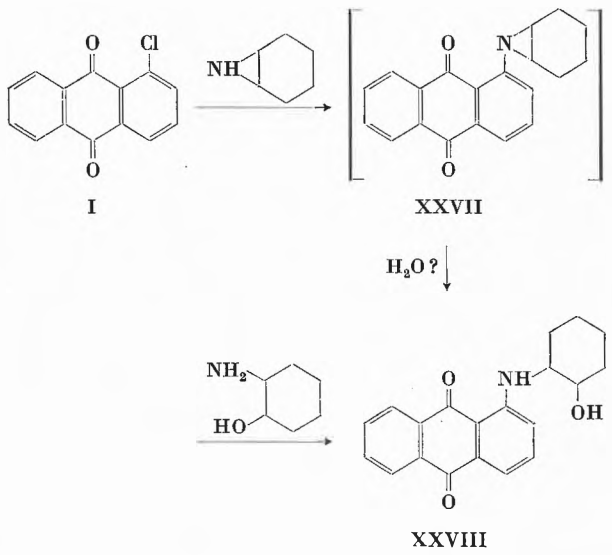


Abb. 7. Kernresonanzspektrum von 1-(2'-Chlor-cyclohexyl-1'-amino-)-anthrachinon *(trans)* (XXIX) in $DCCl_3$

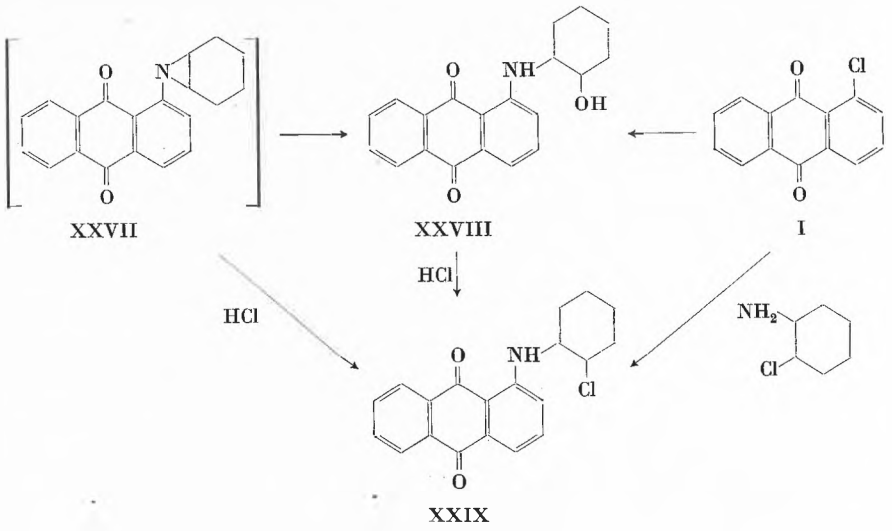
Nach diesem empirischen Befund scheint also das hypothetische Reaktionsprodukt XXVII formal einer Hydrolyse zur gefundenen Verbindung XXVIII zu unterliegen. Da im Überschuß des Iminocyclohexans unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet wurde, kann wohl nur eine mangelhafte Wasserfreiheit bzw. die starke Hygroskopizität des Imins selbst als Erklärung für diesen Reaktionsverlauf herbeigezogen werden.



In bezug auf den Reaktionsmechanismus läßt sich sagen, daß die 2'-Chlorverbindung XXIX entweder aus dem hypothetischen Produkt XXVII durch Anlagerung von HCl oder aus der isolierten Verbindung XXVIII durch einen nachträglichen Austausch der Hydroxylgruppe gegen das Chloratom durch die bei der Kondensation aus Chloranthrachinon freiwerdende Salzsäure entstanden sein muß.

Die Identifizierung der Verbindung XXIX mit einem auf anderem Wege hergestellten Präparat wurde nur auf Grund des R_f-Wertes des Dünnschichtchromatogramms vorgenommen, da die Kondensation von Chloranthrachinon mit *trans*-1-Amino-2-chlorcyclohexan das Reaktionsprodukt nur in Spuren lieferte. Die Ursache dafür ist wohl in der sterischen Hinderung oder in der Herabsetzung der Basizität der Aminogruppe durch das *o*-Chloratom zu suchen.

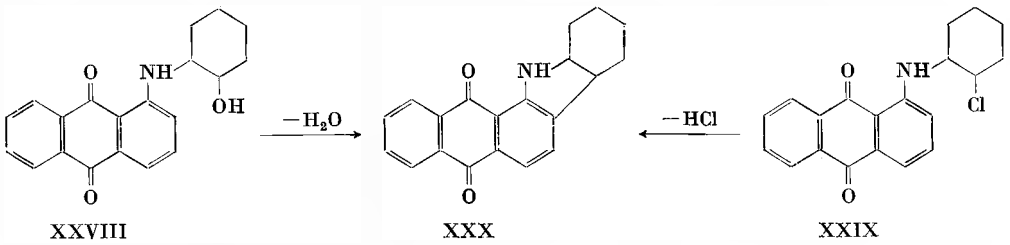
Auch ein zweiter Identifizierungsversuch durch die Überführung der reinen Verbindung XXVIII in die Substanz XXIX durch Erhitzen in Chlorbenzol unter gleichzeitigem Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff wurde nur auf Grund des identischen R_f-Wertes vorgenommen und ist deshalb für sich allein nicht beweiskräftig genug:



Was schließlich die dritte bei dieser Umsetzung isolierte, bräunlichrote Verbindung betrifft, so war der Zeitpunkt ihres Entstehens nicht klar ersichtlich, wurde ihre Zone doch im Dünnschichtchromatogramm weitgehend von denjenigen der oben beschriebenen Verbindungen XXVIII und XXIX verdeckt. Erst bei der Trennung auf der Kieselgelsäule trat sie deutlich in Erscheinung und konnte auf diesem Wege auch einwandfrei abgetrennt werden.

Nach der Analyse enthielt sie nur noch ein Stickstoffatom: Dies konnte in Analogie zu den in einer älteren Patentschrift der CIBA[6] offenbarten Ergebnissen in der aromatischen Reihe nur bedeuten, daß hier offenbar eine *Carbazolierung* eingetreten war. Denselben Schluß läßt auch das NMR-Spektrum zu.

Aus Unklarheit über den Zeitpunkt des ersten Auftretens des so entstandenen 1,2-(Hexahydro-2′,3′-indolo-)-anthrachinons (XXX) kann auf eine nähere Interpretation des Mechanismus nicht eingegangen werden. Immerhin können die beiden wahrscheinlichen Reaktionswege hier zur Diskussion gestellt werden:



Experimenteller Teil

1-(2′-Dimethylamino-äthyl-1′-amino-)anthrachinon (XII)

24,25 g 1-Chloranthrachinon werden mit 44 g 2-Dimethylaminoäthylamin (Th. + 400%) während 3½ Stunden unter Stickstoffatmosphäre bei 90–95 °C verrührt. Rote Lösung nach Ablauf dieser Zeit mit 100 cm³ Methanol versetzt und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die reichlich abgeschiedenen roten Kristalle werden abfiltriert, mit Methanol gespült, mit heißem Wasser bis zum neutralen Ablauf gewaschen und getrocknet. Man erhält 18,8 g (64% d.Th.) eines ziegelroten, bei 129–130 °C schmelzenden Kristallisates, das sich durch Kristallisation aus Alkohol noch weiter reinigen läßt, wobei aber der Schmelzpunkt nicht mehr weiter ansteigt.

$C_{18}H_{18}O_2N_2$ (M : 294)

Ber.	C 73,47	H 6,12	O 10,88	N 9,52%
Gef.	C 73,66	H 6,08	O 10,94	N 9,61%

1,2-(Äthylen-1′,2′-diamino-)anthrachinon (IX)

24,25 g 1-Chloranthrachinon werden mit 48 g Äthylendiamin (Th. + 700%) unter N_2-Atmosphäre während 5½ Stunden bei 110–115 °C gerührt und nach Ablauf dieser Zeit noch warm auf 500 cm³ Eiswasser aufgegossen. Der sich abscheidende feinkristalline Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und getrocknet: 23,6 g Rohprodukt (89% d.Th.). Erhaltenes Rohprodukt kann durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Kieselgel Merck, 0,05–0,20 mm) mit Benzol/Aceton (8/2) als Fließmittel, durch Kristallisation aus *n*-Butanol oder am besten durch eine Kombination der beiden Methoden in reiner Form als feine dunkelviolette Kristalle vom Smp. 190,5–191 °C (unkorr.) gewonnen werden.

$C_{16}H_{12}O_2N_2$ (M : 264)

Ber.	C 72,73	H 4,54	O 12,12	N 10,61%
Gef.	C 72,77	H 4,61	O 11,86	N 10,38%

1,2-(Äthylen-1′-amino-2′-methylamino-)anthrachinon (XI)

12,13 g 1-Chloranthrachinon und 18,5 g N-Methyl-äthylendiamin (Th. + 400%) werden unter N_2-Atmosphäre 6 Stunden

[6] Schw. P. 171365 vom 20.7.1933, CIBA (= FP. 775970).

bei 90–95 °C verrührt und nach Versetzen der Reaktionsmischung mit 50 cm³ Methanol über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Das relativ spärlich ausgeschiedene dunkle Kristallisat wird abgesaugt, mit Methanol und Wasser bis zum neutralen Ablauf gewaschen und getrocknet. Ausbeute 4,1 g (30% d.Th.). Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Chloroform/Toluol (1/1) als Fließmittel und durch Kristallisation aus *n*-Butanol zur Analysenreinheit gereinigt. Gereinigtes Produkt bildet feine dunkelviolette Kristalle. Smp. 171–173 °C.

$C_{17}H_{14}O_2N_2$ (M: 278)

Ber.	C 73,38	H 5,04	O 11,51	N 10,07%
Gef.	C 73,63	H 5,11	O 11,65	N 9,88%

1-(2'-Amino-cyclohexyl-1'-amino-) anthrachinon, cis-(XIII)

24,25 g 1-Chloranthrachinon werden unter gutem Rühren unter N_2-Atmosphäre während 1½ Stunden mit 45,6 g 1,2-Diaminocyclohexan (*cis*) (Th. + 300%) bei 90–95 °C gerührt und hierauf nach Versetzen mit 500 cm³ Methanol auf Zimmertemperatur abgekühlt. Kondensationsprodukt scheidet sich in scharlachroten Kristallen aus. Es wird abfiltriert, mit Methanol und Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Ausbeute (roh) 21,2 g (66% d.Th.). Die weitere Reinigung erfolgt am vorteilhaftesten durch Säulenchromatographie an Kieselgel oder Alox mit Benzol/Aceton (8/2) als Fließmittel und anschließende Kristallisation aus Chlorbenzol. Feine, dunkelziegelrote Kristalle. Smp. 154–154,5 °C.

$C_{20}H_{20}O_2N_2$ (M: 320)

Ber.	C 75,00	H 6,25	O 10,00	N 8,75%
Gef.	C 75,27	H 6,00	O 9,98	N 8,80%

1-(2'-Amino-cyclohexyl-1'-amino-) anthrachinon, trans- (XIV)

24,25 g 1-Chloranthrachinon werden bei 90–95 °C während 1½ Stunden unter N_2-Atmosphäre mit 45,6 g (Th. + 300%) 1,2-Diaminocyclohexan *(trans)* gerührt und die Reaktionslösung wie unter XIII geschildert aufgearbeitet und gereinigt. Gereinigtes Kondensationsprodukt bildet glänzende, dunkelziegelrote Kristalle. Smp. 143–144 °C.

$C_{20}H_{20}O_2N_2$ (M:320)

Ber.	C 75,00	H 6,25	O 10,00	N 8,75%
Gef.	C 74,75	H 6,18	O 9,97	N 8,99%

1,2-(Cyclohexylen-1',2'-diamino-) anthrachinon, cis- (XV)

12,13 g 1-Chloranthrachinon und 22,8 g 1,2-Diaminocyclohexan (*cis*) (Th. + 300%) werden während 4½ Stunden bei 110–115 °C unter N_2-Atmosphäre gerührt. Braunviolett verfärbte Reaktionslösung auf 500 cm³ angesäuertes Eiswasser aufgegossen, ausgeschiedene Rohsubstanz abfiltriert und mit Wasser neutral gewaschen. Ausbeute 7,6 g (48% d. Th.). Rohprodukt schmilzt unscharf bei 140–144 °C. Es kann durch Säulenchromatographie an Alox mit Benzol/Aceton (8/2) als Fließmittel und durch anschließende Kristallisation aus *n*-Butanol zur Analysenreinheit gebracht werden. Die erhaltenen glänzenden, bräunlichvioletten Kristalle schmelzen bei 210–212 °C.

$C_{20}H_{18}O_2N_2$ (M:318)

Ber.	C 75,47	H 5,66	O 10,06	N 8,85%
Gef.	C 75,50	H 5,72	O 10,12	N 8,56%

1,2-(Cyclohexylen-1',2'-diamino-) anthrachinon, trans- (XVI)

Dieselben Gewichtsmengen 1-Chloranthrachinon und 1,2-Diaminocyclohexan *(trans)* wie unter VIII genannt, werden während 8 Stunden bei 110–115 °C unter Stickstoff miteinander kondensiert. Aufarbeitung und Reinigung in gleicher Weise wie beim *cis*-Produkt (XV). Erhaltene bräunlichviolette Kristalle schmelzen in analysenreiner Form bei 233–235 °C.

$C_{20}H_{18}O_2N_2$ (M:318)

Ber.	C 75,47	H 5,66	O 10,06	N 8,85%
Gef.	C 75,65	H 5,67	O 10,01	N 8,84%

1-(2'-Dimethylamino-cyclohexyl-1'-amino-) anthrachinon, trans- (XVIII)

24,25 g 1-Chloranthrachinon werden mit 42,6 g 2-Dimethylamino-cyclohexylamin (Th. + 200%) während 22 Stunden unter gutem Rühren bei 90–95 °C gehalten. Rote Reaktionsmischung nach Zusatz von 100 cm³ Äthylalkohol auf Zimmertemperatur abgekühlt und die ausgeschiedenen hellroten Kristalle abfiltriert, mit Methanol und heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Das in 82% Ausbeute erhaltene Rohkristallisat schmilzt bei 151,5–152,5 °C. Kann durch Kristallisation aus Methanol noch weiter gereinigt werden: Hellziegelrote Kristalle, Smp. 152–152,5 °C.

$C_{22}H_{24}O_2N_2$ (M:348)

Ber.	C 75,86	H 6,90	O 9,19	N 8,05%
Gef.	C 76,03	H 7,07	O 9,26	N 7,99%

1-(2'-Acetylamino-cyclohexyl-1'-amino-) anthrachinon, trans- (XXII)

Verbindung VII wird in überschüssigem Essigsäureanhydrid 24 Stunden bei Siedetemperatur gehalten. Reaktionslösung auf 0–5 °C gekühlt, Acetylprodukt abfiltriert und aus *n*-Amylalkohol kristallisiert: Dunkelweinrote Nädelchen, Smp. 291,5–292 °C.

$C_{22}H_{22}O_3N_2$ (M:362) Ber. C 72,93 H 6,08 N 7,73%
Gef. C 72,72 H 6,19 N 7,65%

N-Acetyl-(1',2'-diaminocyclohexano-)-N,1-N',2-anthrachinon, trans-(XXIII)

Verbindung IX wird in überschüssigem Essigsäureanhydrid 27 Stunden bei Siedetemperatur gerührt, auf Eis gegossen und noch 24 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Das anfangs ölige Reaktionsprodukt ist dann erstarrt. Abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert: Braunrote Nadeln, 185–186 °C.

$C_{22}H_{20}O_3N_2$ (M:360) Ber. C 73,33 H 5,56 N 7,78%
Gef. C 73,53 H 5,62 N 7,62%

N,N'-Diacetyl-(1',2'-diaminocyclohexano-) N,1-N',2-anthrachinon, trans-(XXIV)

Verbindung IX wird in überschüssigem Essigsäureanhydrid nach Zusatz von einem Tropfen konz. Schwefelsäure 5½ Stunden lang bei Siedetemperatur gehalten. Ockergelbe Lösung auf Eis gegossen und 24 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Das anfangs ölige Reaktionsprodukt ist nach Ablauf dieser Zeit erstarrt und kann abfiltriert und aus *n*-Butanol kristallisiert werden: Dunkelbraune Kristallaggregate, Pulverfarbe ockergelb, Smp. 227,5–228,5 °C.

$C_{24}H_{22}O_4N_2$ (M:402) Ber. C 71,64 H 5,47 N 6,97%
Gef. C 71,40 H 5,70 N 6,86%

1,10-Anthrachinon-2',3'-dihydro-2',3'-tetramethylen-diazepin (XXVI)

Aus Kristallisationsmutterlaugen der Verbindung VII isoliert: Kristallisiert aus Benzin in bräunlichgelben Kristallen, Smp. 166–167 °C.

$C_{20}H_{18}ON_2$ (M:302) Ber. C 79,47 H 5,96 N 9,27%
Gef. C 79,69 H 6,02 N 9,23%

1-(2'-Hydroxy-cyclohexyl-1'-amino-) anthrachinon, trans- (XXVIII)

a) In 20 cm³ *n*-Amylalkohol werden 12,13 g 1-Chloranthrachinon und 23 g 1-Amino-2-hydroxy-cyclohexan (*trans*) (Th.

+ 300%) während 10 Stunden unter N_2-Atmosphäre bei 110–115°C verrührt. Anschließend mit weiteren 20 cm³ Methanol verdünnt und über Nacht bei Zimmertemperatur weitergerührt. Das ausgeschiedene hellrote, kristalline Pulver wird abfiltriert, mit Methanol und heißem Wasser gewaschen und getrocknet: 13,65 g (85% d. Th.), Smp. 143–145°C. Rohprodukt kann weiter gereinigt werden durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Chloroform/Toluol (1/1) als Fließmittel und anschließende Kristallisation aus *n*-Butanol. Feine ziegelrote Kristalle, Smp. 171–172°C.

$C_{20}H_{19}O_3N$ (M:321)				
Ber.	C 74,77	H 5,92	O 14,95	N 4,36%
Gef.	C 74,76	H 5,80	O 15,08	N 4,41%

b) 12,13 g 1-Chloranthrachinon werden mit 19,4 g 1,2-Iminocyclohexan während 1½ Stunden unter N_2-Atmosphäre bei 100–105°C gerührt. Rote Reaktionsmischung mit 10 cm³ Methanol versetzt und 2–3 Stunden bei Zimmertemperatur weitergerührt. Kristallin ausgeschiedenes Rohprodukt wird abfiltriert, mit Methanol und zuletzt mit reichlich heißem Wasser gewaschen und getrocknet: 11,15 g (69% d. Th.) eines bei 130–131°C schmelzenden, orangegelben kristallinen Pulvers.

Vom nicht umgesetzten 1-Chloranthrachinon wird durch Säulenchromatographie an Kiselgel mit Chloroform/Toluol(1/1) oder Benzol/Aceton (8/2) als Fließmittel abgetrennt und das zur Trockenheit eingedampfte Eluat aus Alkohol oder *n*-Butanol kristallisiert. So erhaltene Reinsubstanz ist nach Schmelzpunkt, Absorptionsspektrum und Mikroanalysenwerten identisch mit dem nach Methode a) erhaltenen Produkt.

1-(2'-Chlor-cyclohexyl-1'-amino-)anthrachinon, trans-(XXIX)

Der unter XXVIII b) genannte Ansatz wird bei 110–115°C während 11 Stunden gerührt und sodann genau gleich aufgearbeitet: 8,8 g Rohprodukt (52% d. Th.), Smp. 145–149°C. Es muß durch Säulenchromatographie (Kieselgel) mit Chloroform/Toluol (1/1) als Fließmittel und anschließende Kristallisation aus *n*-Butanol gereinigt werden. Man erhält die Verbindung in Form von feinen, hellziegelroten Kristallen vom Smp. 183–183,5°C.

$C_{20}H_{18}O_2NCl$ (M:339.5)					
Ber.	C 70,69	H 5,33	O 9,43	N 4,12	Cl 10,46%
Gef.	C 70,77	H 5,40	O 9,67	N 4,11	Cl 10,42%

1,2-(Hexyhydro-2',3'-indolo-)anthrachinon (XXX)

Wurde bei der Reinigung der Verbindung XXVIII durch Säulenchromatographie in der Kieselgelsäule als mit Chloroform/Toluol (1/1) langsamer laufende Zone abgetrennt und durch Kristallisation aus *n*-Butanol in analysenreiner Form erhalten: Glänzende, hellrote Kristallplättchen vom Smp. 184–185°C.

$C_{20}H_{18}O_2N$ (M:303)				
Ber.	C 79,21	H 5,61	O 10,56	N 4,62%
Gef.	C 78,94	H 5,52	O 10,45	N 4,75%

Die Mikroanalysen verdanken wir unserem Mikroanalytischen Laboratorium, Leitung: Herr Dr. H. WAGNER, die Absorptionsspektren wurden auf einem Spektrographen Typ BECKMAN DK 2, die Kernresonanzspektren auf den NMR-Geräten VARIAN A 60 und HA 100 unter der Leitung von Herrn PD Dr. T.M.BÜRER aufgenommen.

Über Färbeprobleme von synthetischen Fasern*

Von H. HOPFF

Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

Mit der Entwicklung neuer Fasern durch chemische Veredelung von Naturstoffen (Cellulose und Proteine) oder durch Totalsynthese wurde das Problem der Färbung dieser Fasern aktuell. Zum erstenmal stellte es sich bei der Acetatseide, die in den zwanziger Jahren, bedingt durch die technischen Fortschritte in der Herstellung von Essigsäure und Essigsäureanhydrid, in steigendem Maße für Bekleidungszwecke verwendet wurde.

Alle synthetischen Fasern sind mehr oder weniger hydrophob und aus diesem Grunde mit den bekannten Farbstoffen nicht oder nur schwierig anfärbbar. Acetatseide hat ein viel höheres negatives Oberflächenpotential als Cellulose, woraus sich die Abstoßung von anionischen Farbstoffen erklärt. Man hat daher bei der Acetatseide anfangs eine oberflächliche Verseifung der Faser vorgeschlagen, um ihr dadurch Affinität für direkte Baumwollfarbstoffe zu verleihen. Eine solch brutale Behandlung, die zum Verlust wertvoller Eigenschaften führte, konnte natürlich nicht befriedigen. Andererseits wird die Adsorption kationischer Farbstoffe erleichtert. PANETH und RADU bestimmten die von Celluloseacetatfaser aufgenommene Menge Methylenblau und fanden, daß sie einer monomolekularen Schicht auf der Faseroberfläche entspricht, also eine Adsorption darstellt. Daher waren die Querschnitte einer gefärbten Faser nur oberflächlich gefärbt. KNOEVENAGEL konnte zeigen, daß die Färbung dem Quellungsgrad proportional ist. Ferner fand er, daß Acetatseide eine Anzahl von organischen Stoffen (Phenole und Amine) aus wäßriger Lösung aufnimmt und man durch nachfolgende Diazotierung und Kupplung auf der Faser echte Farbtöne erzeugen kann (DRP 198008). KNOEVENAGEL betrachtete diesen Vorgang als eine feste Lösung der Farbstoffe in der Faser. K.H.MEYER, SCHUSTER und BÜLOW wiesen nach, daß *o*-Nitranilin aus wäßriger Lösung von Acetatseide leicht aufgenommen wird und nach 14 Tagen zu einem Gleichgewicht mit konstantem Verteilungskoeffizienten führt, das unabhängig von der Konzentration ist und durch folgende Kurve dargestellt werden kann (Abb. 1).

* Eingegangen am 20. Juli 1966.

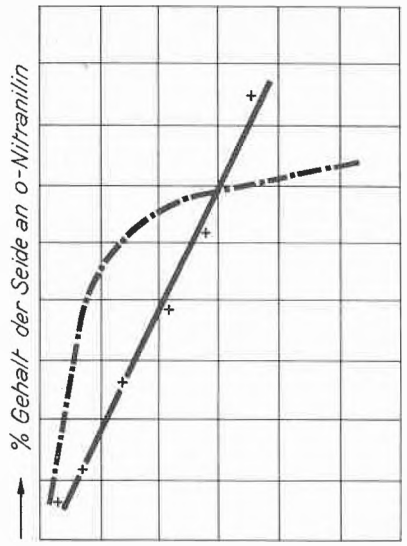


Abb. 1. % Gehalt der Lösung nach Einstellung des Gleichgewichtes
—·—·— Schema einer Adsorptionskurve

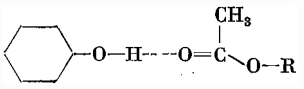
Cac/Cw ist eine Konstante (vgl. Tabelle 1). Nach MEYER handelt es sich also weder um ein Adsorptionsgleichgewicht noch um eine feste Lösung, sondern um ein Verteilungsgleichgewicht im Sinne des BERTHELOTschen Gesetzes. Interessant erscheint die Tatsache, daß *o*-Nitranilin aus einer Tetralin-Lösung Acetatseide nicht färbt. – Tetralin ist auch nicht imstande, *o*-Nitranilin

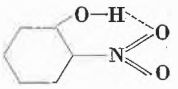
Tabelle 1. Verteilung von o-Nitranilin zwischen Celluloseacetatseide und Wasser (nach K. H. MEYER)

Konzentration in der Lösung %	Konzentration in der Faser %	Verteilungskoeffizient *Cac/Cw*
0,0180	3,28	182
0,0144	2,62	182
0,0109	1,96	180
0,0070	1,32	186
0,0038	0,65	170
0,0018	0,33	182

aus Acetatseide auszuwaschen. Erst durch Zusatz von Wasser tritt Färbung und Entfärbung ein, wofür vermutlich die Quellung der Faser durch Wasser verantwortlich ist. Die Färbung von Acetatseide mit gefärbten Substanzen entspricht daher demselben Mechanismus wie die Ausschüttelung einer in Wasser gelösten Substanz durch ein organisches Lösungsmittel, und MEYER konnte zeigen, daß Essigester sich als Modell für Acetylcellulose eignet.

Die Quellwirkung von Phenol auf Acetatseide muß auf undissoziiertes Phenol zurückgeführt werden, da sie auch in Petroläther erfolgt. MARSDEN und URQUHART nehmen an, daß sich dabei eine Wasserstoffbindung mit dem Carbonyl der Acetylgruppe bildet. Demgemäß sind auch Verbindungen wie Anilin Quellmittel für Celluloseacetat. Verstärkung der Wasserstoffbindung wie in den Nitrophenolen führt zu einer Verstärkung der Quellung, die aber beim *o*-Nitrophenol infolge einer inneren Wasserstoffbrücke ausbleibt.





Aus der Phenoladsorption (0,0028 Mol/g Faser) und der Volumenzunahme (0,09 ml/g) läßt sich der Porendurchmesser zu etwa 10 Å berechnen, der für das Eindringen normaler Acetatseidefarbstoffe genügt.

Da die Nitraniline wegen ihrer hohen Wasserlöslichkeit als Acetatseidefarbstoffe nicht in Betracht kommen, wurden die in Wasser schwer löslichen Nitroarylamine, z. B. Dinitrodiphenylamin, mit Erfolg als Acetatseidefarbstoffe vorgeschlagen (DRP 428176). Mit diesen Produkten waren aber nur gelbe und orange Färbungen zu erreichen. Mit den vom Verfasser vorgeschlagenen Aminoanthrachinonen waren dann auch alle übrigen Nuancen zugänglich (Abb. 2) (DRP 489344). Es ist in-

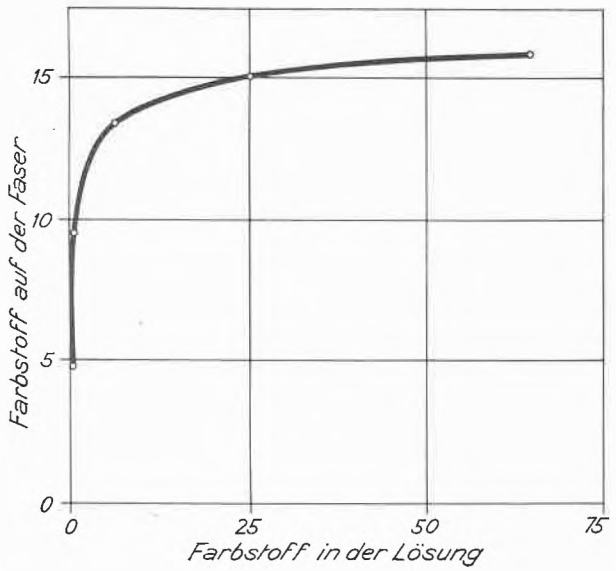


Abb. 2. Adsorption an 1-Methylamino-4-anilino-anthrachinon durch Celluloseacetatseide aus wäßriger Dispersion

teressant, daß dieses Patent in der Beschwerdeinstanz gegen den Einspruch und die Beschwerde der CIBA mit der Begründung erteilt wurde, daß Aminoanthrachinone nur gefärbte Körper, aber keine Farbstoffe im Sinne der WITTschen Farbentheorie darstellten. Heute würde eine derartige Argumentation natürlich nicht mehr verfangen. Ebenso ist es heute kaum verständlich, daß seinerzeit ein Patent erhalten werden konnte, das generell alle schwach basischen, in Wasser schwer löslichen, gefärbten, organischen Verbindungen zum Färben von Acetatseide beansprucht (DRP 446539).

Nach KARTASCHOFF läßt sich Acetatseide auch durch Einbetten in Farbstoffpulver infolge Einwanderung durch die Poren und Adsorption an die CO-Gruppen des

Acetyls färben. Dies steht mit der Theorie der festen Lösung in Übereinstimmung. VICKERSTAFF und WATERS konnten den Befund von KARTASCHOFF nicht bestätigen. Sie zeigten, daß die Färbung nur durch sehr fein verteilte Farbstoffteilchen von etwa molekularen Dimensionen erfolgt. Sie fanden, daß eine Dispersion von 1-Methylamino-4-anilinoanthrachinon in einem Cellophanbeutel aus einer Netzmittel enthaltenden Flotte Acetatseide ohne direkten Kontakt mit dem Farbstoff färbt. Sie schließen daraus, daß nur die kleinsten Partikel für das Färben von Celluloseacetat in Betracht kommen, die durch die Cellophanporen wandern können. Daß die Verteilung tatsächlich großen Einfluß auf die Färbung ausübt, geht aus der nachfolgenden Tabelle 2 hervor, die den Einfluß des Mahlens auf die Farbstoffaufnahme illustriert. Die Art des Substituenten an der

Tabelle 2. Wirkung des Mahlens auf die Färbung mit 1-Methylamino-4-anilinoanthrachinon (nach VICKERSTAFF)

Behandlung	mg Farbstoff per 2 g Faser adsorbiert in 24 h
Kristalliner Farbstoff suspendiert in «Lissapol» LS	0,1 bis 0,2
dito mit «Lissapol» LS im Mörser gemahlen	5,5
dito 1 h in der Kugelmühle gemahlen	7,3
dito 10 h in der Kugelmühle gemahlen	8,6
dito 48 h in der Kugelmühle gemahlen	10,9

Aminogruppe hat einen großen Einfluß sowohl auf die Löslichkeit in Aceton als auch in Celluloseacetat (Tabelle 3).

Tabelle 3. Löslichkeit und Verteilungskoeffizient von 1-Amino-4-anilinoanthrachinon Derivate in Aceton und Celluloseacetat

Substituent auf 1-Amino-Gruppe	Löslichkeit in Aceton (g/l)	Löslichkeit in Celluloseacetat (g/kg)	$t_{1/2}$ (min)
Methyl	12,0	8,8	30
Äthyl	1,3	1,5	37
Hydroxyäthyl	2,1	4,2	35
Isobutyl	–	4,1	–

Polyamide

In Polyamiden sind vier funktionelle Gruppen nachgewiesen (Tabelle 4). Demgemäß werden Säurefarbstoffe salzartig wie bei Wolle und Seide gebunden, wobei in schwach saurem Bad nur die Aminoendgruppen reagieren, während in stark saurem sich auch die Carbonamidgruppen an der Farbstoffixierung beteiligen. Die dabei beobachtete Erhöhung der Farbstoffaufnahme ist auf Hydrolyse zurückzuführen (Abb. 3). Die Polyamidfaser verhält sich also gegenüber Säurefarbstoffen wie

Tabelle 4. Konstitution des Nylon-Garns (nach VICKERSTAFF)

Gruppen	Gramm-Äquivalente per kg trockene Faser
Amid	8,85
Carboxyl	0,090
Amin	0,036
End-Amid	0,063

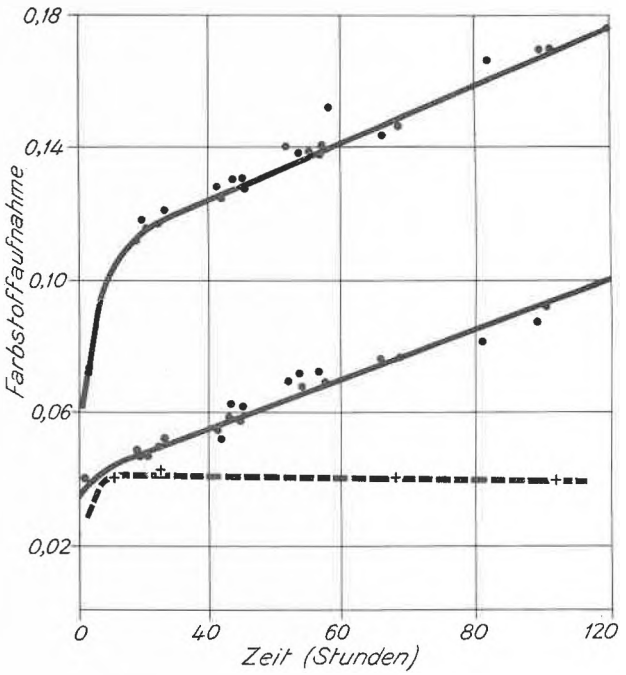


Abb. 3. Hydrolyse von Nylongarn beim Färben in stark saurer Lösung (nach VICKERSTAFF). Die obere Kurve zeigt ein ständiges Anwachsen der Farbstoffaufnahme mit der Zeit bei niedrigem *p*H. Die untere, punktierte Kurve zeigt das Fehlen von Hydrolyse beim Färben in schwach saurem Bad. Bei der mittleren Kurve wurde die stark saure Färbung unterbrochen und 1 Stunde in einem schwach sauren Bad gefärbt. Die vermehrte Farbstoffaufnahme im Vergleich zur punktierten Kurve zeigt die Anwesenheit von neuen, durch Hydrolyse entstandenen Aminogruppen

gegenüber Mineralsäuren. MCCREW und SCHNEIDER studierten die Adsorption von ein- und zweibasischen Säurefarbstoffen auf verschiedene Nylonfasern mit verschiedenem Gehalt an NH_2-Gruppen. Dabei ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen Farbstoffadsorption und dem Gehalt an Aminoendgruppen (vgl. Tabelle 5). Diese Methode kann auch zur Bestimmung des Molekulargewichts von Polyamiden nach der Endgruppenmethode dienen. Bei dem geringen Gehalt an Aminogruppen in Polyamiden (20- bis 40mal kleiner als bei Wolle) sind tiefe Farbtöne nur durch Verwendung hydrophober Metallkomplex-Farbstoffe des 1:2-Typs (Irgalane, Cibalane) bzw. Säurefarbstoffe des Carbolantyps zu erhalten. Nach ZOLLINGER und Mitarbeiter ist die Färbung dabei nicht nur durch Salzbildung, sondern auch durch den Lösungsmechanismus bedingt. Bei Dispersionsfarbstoffen verläuft die Adsorption des Farb-

Tabelle 5. Wirkung des Amin-Gehalts auf die Färbung
Farbstoffadsorption an verschiedenen Polyamidfasern
(alle Werte in Äquivalenten per kg Faser) (nach VICKERSTAFF)

Faser	Carboxyl-Endgruppen	Amino-Endgruppen	Farbstoff-Adsorption 1basisch	2basisch
A	–	0,012	0,004	0,004
B	0,064	0,038	0,035	0,032
C	0,023	0,064	0,066	0,060
D	0,042	0,086	0,084	–
E	0,007	0,375	0,340	–

stoffes nur im Sinne der Lösungstheorie, wie das Verhalten von Nitranilin zeigt (Tabelle 6).

Tabelle 6. Verteilungskoeffizient von *o*-Nitroanilin zwischen Nylonfaser und Wasser bei 18 °C (nach VICKERSTAFF)

Konzentration in Wasser (g/l)	Konzentration in der Faser (g/kg)	Verteilungskoeffizient
0,0805	4,68	58,2
0,1765	8,93	50,6
0,259	14,04	54,2
0,354	17,44	49,3
0,450	21,60	48,0
0,521	27,16	52,0

Polyesterfasern

Bei dem stark hydrophoben Charakter der Polyesterfasern (Terylen, Dacron, Trevira usw.) ist die Diffusion der gewöhnlichen Dispersionsfarbstoffe, die sich für Acetatseide und Nylon eignen, sehr erschwert. Der Färbemechanismus für das Färben von Terylen ist nach SCHRÖDER und REMIGTON mit dem von Celluloseacetat identisch, wie der Vergleich der Adsorptionsisothermen zeigt. Die Verfasser nehmen an, daß der Farbstoff nur in den nicht kristallinen Bereichen der Faser aufgenommen wird. Der Diffusionskoeffizient von Terylen bei 85 °C beträgt nur $^1/_{500}$ bis $^1/_{1000}$ des von Nylon, obwohl die Sättigungswerte von Terylen wesentlich über denen von Nylon liegen und nur wenig von den Werten für Celluloseacetat verschieden sind (Tabelle 7). Daraus ergeben sich für das Färben von Polyesterfasern folgende Konsequenzen:

a) die Anwendung von Farbstoffen mit kleinen Molekülen,
b) die Verwendung von Quellmitteln, um die Durchlässigkeit der Faser zu erhöhen,
c) die Anwendung von höheren Färbetemperaturen, d.h. das Färben unter Druck.

Als Quellmittel haben sich Phenol und Phenolderivate bewährt, wobei wieder Wasserstoffbrücken eine Rolle spielen. Außer Phenol haben sich auch aromatische Amine und Aminocarbonsäuren als brauchbar erwiesen. Die besten Ergebnisse werden durch Hochtemperaturfärbung erzielt. Beispielsweise läßt sich derselbe Färbeeffekt, der bei 60° eine Woche beansprucht, bei 200° in einer Sekunde erzielen. Ähnliche Effekte sind übrigens auch bei den Acrylnitrilfasern zu erreichen.

Tabelle 7. Das Färben von Terylen mit dispergiertem Farbstoff (nach VICKERSTAFF)

Sättigungswerte bei 85 °C

Farbstoff	Terylen	Nylon	Cellulose-Acetat
Dispersol Fast Orange G300	4,1	2,1	5,1
Duranol Red 2B300	12,0	4,5	10,8
Duranol Violet 2R300	4,4	4,9	9,4
Dispersol Fast Yellow A3000	7,1	5,0	16,0

Relativer Diffusionskoeffizient

	Terylen (85 °C)	Nylon (85 °C)	Cellulose-Acetat (85 °C)	Terylen (100 °C)
Dispersol Fast Orange G300	1	680	460	48
Duranol Red 2B300	1	1000	–	–
Duranol Violet 2R300	1	450	–	–

Polyacrylnitrilfasern

Da diese Fasern mit Persulfaten als Polymerisationsinitiatoren hergestellt werden, enthalten sie Schwefelsäureester- und Sulfonsäure-Endgruppen, die die Affinität zu basischen Farbstoffen stark erhöhen. Dazu kommt, daß kationische Farbstoffe auf Polyacrylnitrilfasern eine sehr gute Lichtechtheit besitzen, was mit der Komplexbildung der Nitrilgruppen zusammenhängt. Die Affinität zu sauren Farbstoffen kann natürlich durch geeignete Kopolymerisation, z.B. mit Vinylpyridin oder Vinylimidazol erreicht werden. Durch eine Beize mit Kupfer-I-Salzen sind ebenfalls starke Erhöhungen der Farbstoffaufnahme zu erzielen.

Neben den Dispersionsfarbstoffen sind auch Küpenfarbstoffe für Polyacrylnitrilfasern, wenn auch in beschränktem Maße, brauchbar. Die meisten indigoiden und thioindigoiden Küpenfarbstoffe ziehen aus ätzalkalischem Bad bei 100° auf Orlon auf, während Anthrachinon-Küpenfarbstoffe nur sehr geringe Affinität zeigen. Eine gute Durchfärbung ist bei indigoiden Farbstoffen allerdings erst bei Temperaturen über 120° zu erzielen. Die hohe Alkalinität der Küpe bewirkt einen starken Abbau, der durch Zugabe von Natriumbicarbonat zurückgedrängt wird. Auch das Küpensäureverfahren ist bei Orlon anwendbar, doch muß die Nachoxydation durch eine Wasserstoffsuperoxydbehandlung vervollständigt werden. Auch im Falle der Küpenfarbstoffe ist der Zusatz von Quellmitteln wie Phenol oder Betanaphtol vorteilhaft.

Polyvinylchloridfasern

Infolge der starken Hydrophobie und geringen Wärmebeständigkeit dieser Fasern ist ihre Färbung nur

unter besonderen Vorsichtsmaßregeln durchführbar. Der niedrige Erweichungspunkt (etwa 80°) läßt ein Färben bei hohen Temperaturen ohnehin nicht zu. Daher ist die Anwendung von Carriern meist nicht zu umgehen. Auch in diesem Falle sind die Dispersionsfarbstoffe am besten geeignet. Die Kopolymerisate des Vinylchlorids mit Vinylacetat oder Acrylnitril sind infolge der Anwesenheit von polaren Gruppen leichter als reines PVC färbbar. In diesem Falle kann man auch von der Adsorption von aromatischen Aminen durch die Faser mit nachheriger Diazotierung und Kupplung Gebrauch machen. Auch der Zusatz von flüssigen Quellmitteln wie Methyl-isobutyl-keton oder Dibutylphthalat zum Färbebad verbessert die Anfärbbarkeit.

Polyolefinfasern

In diese Kategorie gehören die Polyäthylen- und Polypropylenfasern, von denen die ersteren wegen ihres niedrigen Erweichungspunktes von etwa 110° noch keine technische Bedeutung besitzen, während die Polypropylenfasern mit dem Schmelzpunkt von 170° bereits einen kleinen Markt erobert haben (Meraklon usw.). Bei der Paraffin-Natur der Polyolefine ist das Färben aus wäßrigem Bad natürlich schwierig. Tiefe Farbtöne lassen sich am besten durch Vermischen mit Pigmenten in der Strangpresse und anschließender Extrusion erzielen. Fettlösliche Farbstoffe sind für zarte Töne auch aus wäßriger Suspension anwendbar. Eine aussichtsreiche Methode zur Erhöhung der Farbstoffaufnahme ist auch in diesem Falle die Kopolymerisation mit Verbindungen, die polare Gruppen besitzen, wie Acrylsäure, Vinylacetat, Vinylpyridin usw. Bei der günstigen Rohstoffbasis für die Polyolefinfasern steht ihre Verwendung für technische Zwecke, wie Filtergewebe und Säcke, vorläufig im Vordergrund. Die Verwendung für wasserabstoßende Gewebe, wie Markisenstoffe, Regenschutzbekleidung, Schirmgewebe, ist noch im Versuchsstadium. Da man durch isotaktische Polymerisation von höheren Olefinen, z.B. von 2-Methylbuten, auch Polymere mit Erweichungspunkten über 240° herstellen kann, darf man der weiteren Entwicklung von Polyolefinfasern mit einer gewissen Zuversicht entgegensehen. Für das Gebiet der Seile und Taue für die Schiffahrt ist die Polypropylenfaser heute bereits gut eingeführt. Dabei kommt ihr niedriges spezifisches Gewicht von 0,92 insofern vorteilhaft zur Geltung, als die Taue auf dem Wasser schwimmen, was ihre Verwendung für Fischnetze ebenfalls aussichtsreich erscheinen läßt. Hierbei spielen die Färbeprobleme natürlich eine untergeordnete Rolle.

Gesamthaft gesehen ist man heute dank der vielfachen Erfahrungen auf dem Gebiet der Färbung synthetischer Fasern imstande, alle neuen Typen von Kunstfasern in befriedigender Weise zu färben. Alle großen Farbenfabriken besitzen Sortimente von Farbstoffen, deren Echtheitseigenschaften dem speziellen Fasertyp angepaßt sind.

Beitrag zur Autoxydation der Fischerbase*

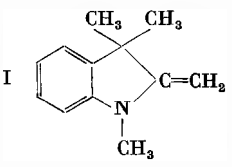
Von H. Siegrist

Farbendepartement Sandoz AG, Basel

Summary

The red dye which is formed by the action of atmospheric oxygen on the Fischer base has been identified as a salt of bis-[1.3.3-trimethylindolenine-(2)]-trimethinecyanine. Compounds which bind formaldehyde are suitable as stabilisers for preventing the formation of this dye in the storage of the Fischer base.

Für ein Versuchsprogramm benötigten wir als Ausgangsprodukt 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (I), kurz Fischerbase genannt.

I 

Die Base liegt in frisch destilliertem Zustand als wasserklare Flüssigkeit vor. Bei Lufteinwirkung beginnt jedoch schon nach einigen Minuten eine Verfärbung nach Rot aufzutreten, und nach einigen Tagen ist ein tiefrot gefärbtes Produkt entstanden.

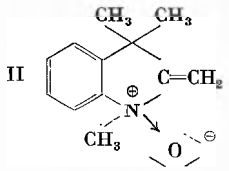
Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um Entstehung und Natur dieses roten Farbstoffs aufzuklären und damit geeignete Stabilisatoren zu finden, die eine solche Farbstoffbildung beim Lagern von Fischerbase verhindern.

Die als Autoxydation bezeichnete rote Verfärbung der Fischerbase ist eine an sich bekannte, in der Literatur mehrfach erwähnte Erscheinung. Dagegen gibt uns die Literatur keine klare Auskunft über den Chemismus der Autoxydation und die Natur des entstehenden Farb-

* Eingegangen am 22. Juli 1966.

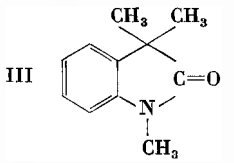
stoffs, da die Ansichten der Autoren recht verschieden sind.

Nach O. MUMM[1] soll sich aus der Fischerbase I dabei das intensiv rot gefärbte Aminoxyd II bilden:



Die Auffassungen von E. FISCHER[2], der einen Oxydationsvorgang unter gleichzeitiger Herabsetzung des Kohlenstoffgehaltes und Wasserbildung annahm, sowie die von W. KÖNIG[3], der in dem entstehenden Farbstoff eine Oniumbase oder ein Carbonat des Indoleninrots vermutete, betrachteten MUMM und Mitarbeiter als irrig.

B. ROBINSON[4] konnte aus einer während 10 Tagen der Luft ausgesetzten Fischerbase das farblose 1,3,3-Trimethyl-2-indolinon(III) in einer Ausbeute von 41% (bezogen auf Tetramethyl-indoleninium-jodid) isolieren und auf Grund des IR-Spektrums identifizieren:



Als weiteres Abbauprodukt wies er zudem Formaldehyd nach.

Für unsere Untersuchungen haben wir Fischerbase während 5 Tagen im Gegenstrom mit Luft durchspült, wobei eine tiefrot gefärbte Flüssigkeit entstand. Vermittels Dünnschichtchromatographie läßt sich diese in mindestens 7 verschiedene Produkte auftrennen, unter denen der rote Farbstoffleck stark dominiert (Abbildungen 1 und 2).

Abb. 1 zeigt ein Kieselgel-G-Dünnschichtchromatogramm der mit Luft behandelten Fischerbase. Laufmittel: Essigsäureäthylester, Eisessig, Wasser = 8:2:1. Das Chromatogramm enthält nebst sichtbaren, farbigen Abbauprodukten die farblosen Hauptkomponenten 1,3,3-Trimethyl-2-indolinon und unveränderte Fischerbase. Während sich das Keton III an der Lösungsmittelfront befindet, liegt die Fischerbase, wie aus Abb. 2 hervorgeht, bei einem R_f-Wert von 0,23.

Abb. 2 zeigt das Chromatogramm der reinen Fischerbase, die durch Besprühen der Platte mit 3prozentiger, diazotierter *p*-Chloranilinlösung in den sichtbaren, gelborangen Azofarbstoff überführt wurde.

Die präparative Trennung erfolgte chromatographisch an einer Talk-Säule. Als Lösungsmittel mit guter Trennwirkung erwies sich 20prozentige Salzsäure, mit der das Chromatogramm auch entwickelt wurde. Dabei führten wir den vermutlich als Oniumbase oder Carbonat vorliegenden Farbstoff gleichzeitig in sein Chlorid über.

Die oberste, rotgefärbte Zone eluierten wir mit Methanol und erhielten aus diesem Extrakt den Rohfarbstoff. Der durch Umkristallisation in Nadeln erhaltene reine Farbstoff zeigte in 1% Essigsäure ein λ_{max} von 538 mμ (Abb. 3) und entspricht den Absorptionsspektren des zu Vergleichszwecken hergestellten Bis-[1,3,3-trimethylindolenin-(2)]-trimethincyaninchlorids (IV) und des durch Umkristallisieren gereinigten Astraphloxins FF extra[5].

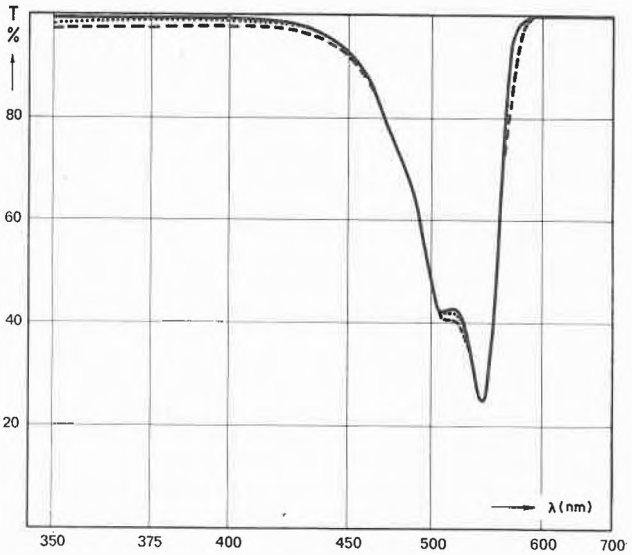
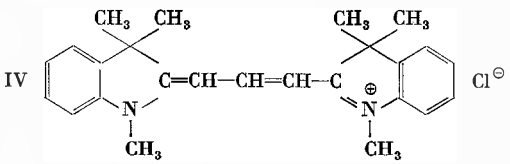


Abb. 3. Absorptionsspektren

– – – – Reiner, isolierter Farbstoff
· · · · · Bis-[1,3,3-trimethylindolenin-(2)]-trimethincyanchlorid
——— Astraphloxin FF extra

Der Farbstoff wurde darauf in das Perchlorat übergeführt. Auf Grund der Übereinstimmung von Elementaranalyse, Schmelzpunkt und IR-Absorptionsspektrum (Abb. 4) mit den beiden ebenfalls als Perchlorate geprüften Vergleichsfarbstoffen konnte dem roten Farbstoff eindeutig die Konstitution IV zugeschrieben werden.



Damit stand fest, daß sich bei der Einwirkung von Luftsauerstoff ein Salz des Indoleninrots bildet, womit die Vermutung von W. KÖNIG bestätigt werden konnte.

Für die Bildung von Indoleninrot beim oxydativen Abbau von Fischerbase spielt der intermediär auftretende Formaldehyd eine maßgebende Rolle.

[1] O. MUMM, *Ber. dtsch. chem. Ges. 72B* (1939) 2107–20.
[2] E. FISCHER, *Liebigs Ann. Chem. 242* (1887) 354.
[3] W. KÖNIG, *Ber. dtsch. chem. Ges. 57* (1924) 685.
[4] B. ROBINSON, *J. Chem. Soc. 1963* 586–90, und *Chem. & Ind.* (London) *1962* 1291–92.
[5] *Colour Index*, Vol. 3, S. 3403 (Basic Red 12)

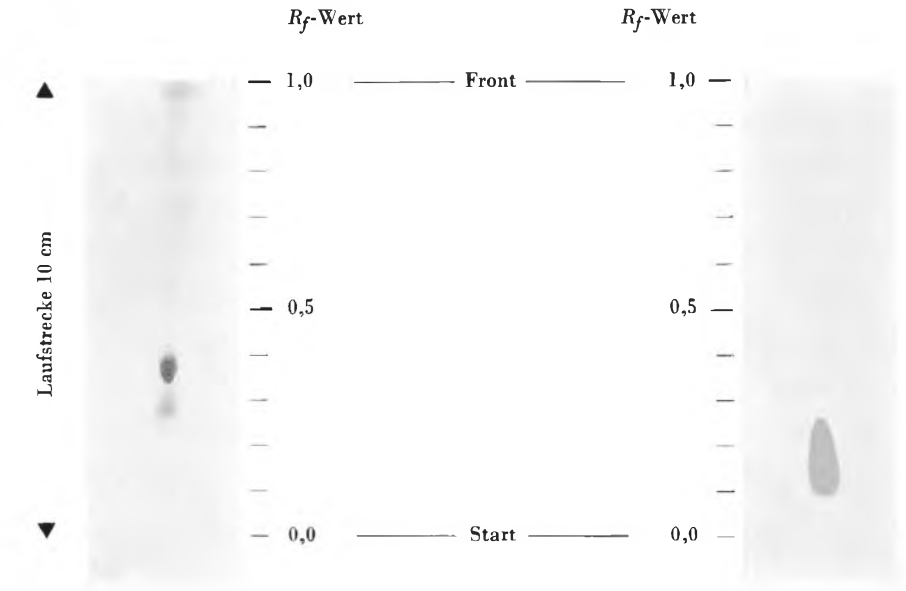


Abb. 1. Dünnschichtchromatogramm der mit Luft behandelten Fischerbase

Abb. 2. Dünnschichtchromatogramm der reinen Fischerbase, besprüht mit 3prozentiger diazotierter *p*-Chloranilinlösung

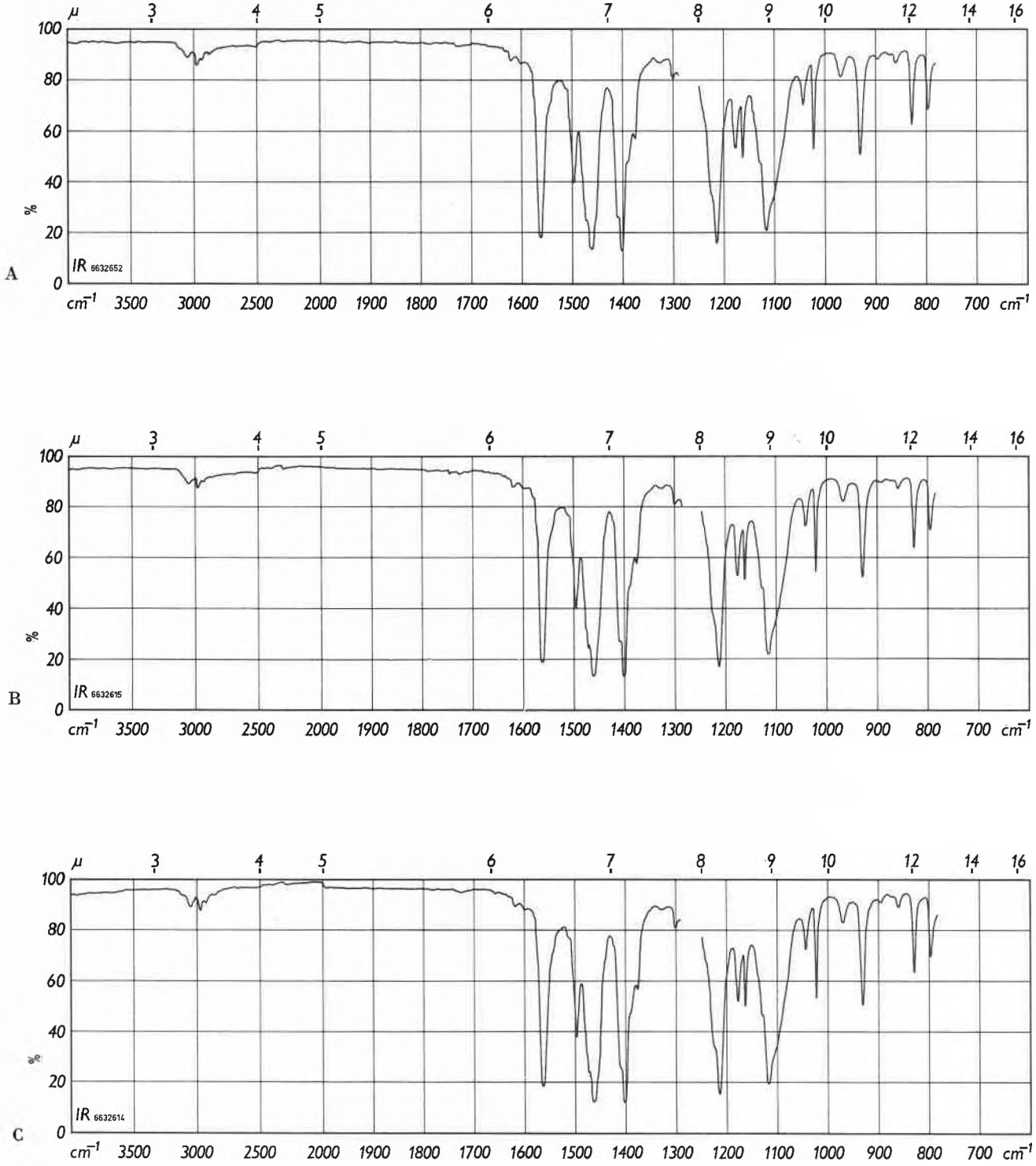
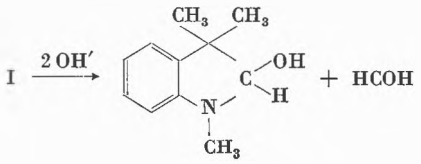


Abb. 4. IR-Absorptionsspektren

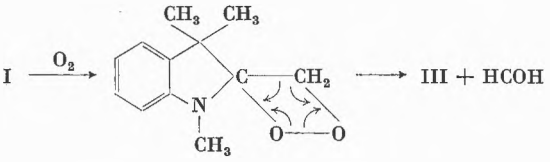
A = Perchlorat des reinen, isolierten Farbstoffs
B = Bis-[1,3,3-trimethylindolenin-(2)]-trimethin-cyaninperchlorat
C = Perchlorat von Astraphloxin FF extra

Meßverfahren: 1prozentige CH_2Cl_2-Lösungen; 0,1 mm Schichtdicke; Perkin-Elmer, Modell 21 mit Gittermonochromator

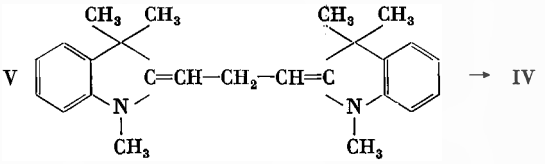
Nach W. KÖNIG[3,6] entsteht dieser Formaldehyd durch oxydativen Abbau in alkalischem Medium unter Bildung von 1,3,3-Trimethyl-2-indolinol,



während sich nach B. ROBINSON nebst Formaldehyd das experimentell nachgewiesene 1,3,3-Trimethyl-2-indolinon bildet:



Der gebildete Formaldehyd kondensiert darauf mit 2 Äquivalenten Fischerbase zu der Methylenleukobase V[7,8], die wiederum durch Sauerstoffeinwirkung zum Methinfarbstoff IV oxydiert wird:



Auf Grund dieser Erkenntnisse konnten wir die Fischerbase durch geringe Zusätze formaldehydbindender Stoffe (wie z.B. Hydrazine) soweit stabilisieren, daß sie in gewöhnlichen Gebinden monatelang ohne jegliche Verfärbung nach Rot haltbar wurde.

Experimenteller Teil

Für unsere Untersuchungen verwendeten wir Fischerbase, die wir durch Methylieren von 2,3-Dimethylindol hergestellt hatten[9]. Als Apparatur für die Durchführung der Oxydation diente ein Gas-Trockenturm, dessen oberer, zylindrischer Teil mit Raschigringen gefüllt war (Füllhöhe: 23 cm; Durchmesser: 5 cm). Den unteren Teil versetzten wir mit 130 g Fischerbase, die darauf während 5 Tagen mittels einer Guß-Zahnradpumpe im Kreislauf durch die Raschigringkolonne gepumpt wurde. Gleichzeitig förderten wir die Oxydation durch Einblasen von Luft im Gegenstrom.

Gemisch bei Raumtemperatur in 500 ml Salzsäure 20% gelöst und Lösung durch Filtration von Spuren unlöslicher Anteile befreit (Volumen: 600 ml). Filtrat anschließend auf eine gut gepreßte, trockene Talk-Säule (Höhe: 36 cm, Durchmesser: 7 cm) aufgegossen und anschließend innert 4 Tagen mit insgesamt 12 Liter Salzsäure 20% entwickelt, wobei die unveränderte Fischerbase und die Nebenprodukte aus der Säule herausgewaschen wurden. Nach Trockensaugen der Säule haben wir die Farbstoffzone fünfmal mit je 1 Liter Methanol eluiert. Vereinigte Extrakte zur Trockne eingedampft. Rückstand: 10,5 g Rohfarbstoff. Farbstoff schmilzt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Salzsäure 3% bei 253–253,5 °C (Z.P.) und hat in Essigsäure 1% ein λ_{max} = 538 mμ. Er entspricht damit den Absorptionswerten von Bis-[1,3,3-trimethylindolenin-(2)]-trimethin-cyaninchlorid und Astraphloxin FF extra (Abb. 3).

2 g Rohfarbstoff wurden in 150 ml dest. Wasser bei Siedetemperatur gelöst und nach Klärfiltration durch Zugabe einer Lösung von 0,7 g Natriumperchlorat in 3 ml dest. Wasser in das Perchlorat übergeführt. Beim Abkühlen kristallisierte das Perchlorat als braunschwarzes, amorphes Produkt aus. Ausbeute: 250 mg.

Zur Reinigung lösten wir das Perchlorat in 55 ml Äthylalkohol 95% bei 40–45 °C auf, chromatographierten die Lösung an einer wäßrig-feuchten Aluminiumoxydsäule (Qualität: Merck, Standard; Höhe: 4 cm, Durchmesser: 3,7 cm) und entwickelten mit insgesamt 70 ml dest. Wasser. Dabei blieb eine grauschwarze Zone in der Säule zurück, während das Farbstoff-Perchlorat herausgewaschen wurde. Wäßrig-alkoholisches Filtrat zur Trockne eingeengt und erhaltener Rückstand mit 24 ml absolutem Äthylalkohol unter Verwendung von Blutkohle umkristallisiert. Bis-[1,3,3-trimethylindolenin-(2)]-trimethin-cyaninperchlorat kristallisierte beim Abkühlen in großen, violetten, metallisch glänzenden Nadeln aus und ergab nach dem Trocknen (2 Std. bei 120 °C, im Hochvakuum) eine Ausbeute von 150 mg. Smp. 248, 5 °C (Z.P.).

$C_{25}H_{29}N_2ClO_4$	Berechnet (in %)	C = 65,71
Mg: 456,5		H = 6,35
		N = 6,13
		Cl = 7,78
	Gefunden (in %)	C = 65,4
		H = 6,5
		N = 6,15
		Cl = 7,8

[6] W. KÖNIG, *Ber. dtsch. chem. Ges. 55* (1922) 3305.
[7] E.P. 312174, Appl. 21. Mai 1929 (CIBA, Basel).
[8] R. KUHN, *Ber. dtsch. chem. Ges. 65B* (1932) 1741.
[9] BIOS, DOCS, 1440/1122/H/a/78, S. 751–3.

Steric Effects in Light Absorption of Violanthrone Derivatives*

By P. MADHAVAN NAIR, T.G. MANJREKAR and M.K. UNNI

National Chemical Laboratory, Poona 8 (India)

Steric effects in conjugated systems were first classified by BRAUDE and coworkers[1,2] into two groups: *Type 1* in which steric hindrance gives rise to changes in intensities only, with relatively little effect on the wavelength of absorption, and *Type 2* where both the in-

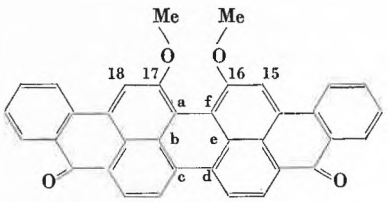
* Received July 25, 1966. Communication No. 962, National Chemical Laboratory, Poona 8 (India).

[1] E.A. BRAUDE, F. SONDHEIMER and W.F. FORBES, *Nature 173* (1954) 117.
[2] E.A. BRAUDE, E.R.H. JONES, H.P. KOCH, R.W. RICHARDSON, F. SONDHEIMER and J.B. TOOGOOD, *J. Chem. Soc. 1949*, 1890.

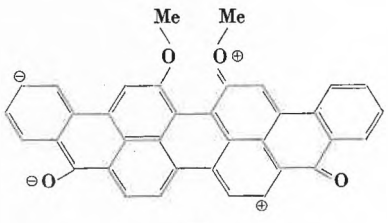
tensity and the wavelength are affected. *Type 1* effects were associated with weak steric effects which cause only minor deviation from planarity in the chromophore, while *Type 2* effects were attributed to strong steric interaction. Wavelength shifts in *Type 2* effects can be either hypsochromic or bathochromic. Since resonance involving high energy structures is characteristic of excited states and since resonance is dependent on planarity, the hypsochromic shifts arising from steric interaction were readily accounted for. The explanation of the bathochromic *Type 2* effect, first observed by BRUNINGS and CORWIN[3] in some cyanine dyes, in terms of resonance was not equally facile. BROOKER and coworkers,[4] who made detailed studies on cyanine dyes, rationalized this effect on the basis of the theory of FORSTER.[5] Ground and excited states were regarded as two hybrids arising from resonance of two classical structures that may be written for a cyanine, the positive charge being on one or the other of the two nitrogen atoms of the molecule. It was suggested that when the interacting classical structures are identical, their energy will determine the energy difference between the hybrids, the higher energy structures leading to smaller differences of energy for the hybrids. Since steric interaction raises the energy of these systems, bathochromic shifts are predicted for the symmetrical cyanines. On the other hand, if the interacting classical structures are of different energies, as in the case of an unsymmetrical cyanine, the energy separation between the hybrids would be determined by the energy difference for the two structures, a pair of structures having a larger energy difference than another giving a pair of hybrids with the larger energy separation. In this case hypsochromic effects are expected from steric hindrance. This theory is based on a set of assumptions that have no theoretical basis.

The confusion of these early notions disappears when the problem is considered from the molecular orbital point of view. Two treatments of this type have been given, both using the perturbation approach. In the treatment of COULSON,[6] DEWAR,[7] and HEILBRONNER and GERDIL,[8] the spectral shifts are rationalized in terms of the decrease in resonance integrals of the various bonds resulting from steric interaction and the changes in bond orders associated with the transition from the highest occupied to the lowest unoccupied molecular orbital. The approach of LONGUET-HIGGINS and MURRELL[9] is quite different. They treat the conjugated system in terms of the component parts. For a molecule AB, the transitions can be either to locally excited states (L.E.) like A*B or AB* in which the π-electrons of A and B remain associated with them, or to electron transfer states (E.T.) like $A^- B^+$ or $A^+ B^-$ in which a π-electron is transferred from A to B or *vice versa*. The treatment comes to the conclusion that while steric effects on a transition to an E.T. state give rise to a decrease in absorption intensity with little or no bathochromic shift, transitions to L.E. states give large hypsochromic shifts.

The absorption spectrum of 16,17-dimethoxyviolanthrone, one of the most important of vat dyes, has been discussed in terms of steric hindrance in a couple of early studies. We have recently re-examined[10] the question of steric effects in 16,17-disubstituted violanthrones. The bathochromic shift shown by the 16,17-dimethoxy derivative *(Jade Green)* as compared with the parent quinone was explained earlier by PADHYE *et al.*[11] on the basis of the co-planarity of the methoxyl groups with the aromatic framework. DURIE and SHANNON[12] regarded this to be unlikely and suggested that the two benzanthrone moieties of the molecule (I) are twisted with respect to each other about the C_b–C_e axis. The bathochromic shift was rationalized in terms of the contribution of structures like II to the resonance



I



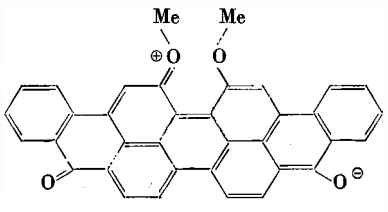
II

of the excited state, thus permitting the central bonds C_a–C_f and C_c–C_d to remain single. It has been shown that these earlier interpretations are unsatisfactory. Pointing

[3] K.J.BRUNINGS and A.H.CORWIN, *J. Amer. Chem. Soc. 64* (1942) 593.
[4] L.G.S.BROOKER, F.L.WHITE, G.VAN ZANDT, S.J.DENT and R.H.SPRAGUE, *Chem. Rev. 41* (1947) 325.
[5] T.FORSTER, *Z. Electrochem. 45* (1939) 548.
[6] C.A.COULSON in *Steric Effects in Conjugated Systems*, Ed. G.W. GRAY, Butterworths Scientific Publications, London (1958), p. 8; C.A.COULSON and H.C.LONGUET-HIGGINS, *Proc. Roy. Soc. A191* (1947) 39.
[7] M.J.S.DEWAR in *Steric Effects in Conjugated Systems*, Ed. G.W. GRAY, Butterworths Scientific Publications, London (1958), p. 46; *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 3341, 3345.
[8] E.HEILBRONNER and R.GERDIL, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 1996.
[9] a) H.C.LONGUET-HIGGINS, and J.N.MURRELL, *Proc. Physic. Soc. 68A* (1955) 601.
b) J.N.MURRELL, *J. Chem. Soc.* (1956) 3779.
[10] P.MADHAVAN NAIR, C.J.SANCHORAWALA, M.K.UNNI and K.VENKATARAMAN, *Indian J. Chem.* (in Press).
[11] M.R.PADYE, N.R.RAO and K.VENKATARAMAN, *Proc. Ind. Acad. Sci. 38A* (1953) 307.
[12] R.A.DURIE and J.S.SHANNON, *Aust. J. Chem. 11* (1958) 168.

out that the first transition of the dye involves intramolecular charge transfer and using the perturbation approach employed by COULSON,[6] DEWAR[7] and by HEILBRONNER and GERDIL,[8] it was deduced that steric effects of substitution at the 16- and 17-positions can lead only to hypsochromic shifts. In agreement with expectation, a substantial blue shift (25 mμ) was observed for 16,17-dimethylviolanthrone. Considering the problem in the light of the theory of LONGUET-HIGGINS and MURRELL[9] does not give such a clear cut answer. There can hardly be any doubt that the first transitions of these dyes are to electron transfer (E.T) states. Although the low intensity for 16,17-dimethylviolanthrone as compared with that for the parent quinone is in agreement with the prediction for the steric effect on a transition to an E.T. state, the wavelength shift is not. However, the prediction of wavelength shifts in this approach is not quite certain. Moreover, the system we are concerned with here is very much more complicated than the simple cases discussed by MURRELL.[9b]

In 16,17-dimethoxyviolanthrone there is, undoubtedly, strong steric repulsion between the oxygen atoms which are presumably pushed out to either side of the mean molecular plane as a consequence. There are two situations that have to be considered in this case, one where the deformation is transmitted to the carbon atoms at the 16- and 17-positions of the aromatic framework, and another where the deformation is restricted to the oxygen atoms. Both situations have been analysed and it has been shown that the bathochromic shift displayed by the compound cannot be related to any steric effect. Introduction of a 16-methoxy group has little effect on the long wavelength absorption of violanthrone. It is only with the introduction of the second OMe group at the 17-position that the bathochromic shift is induced. It has been suggested that this shift should be attributed to electronic repulsion in the ground state and 'internal solvation' in the excited state. These interactions result in a raising of the ground state energy and a lowering of the energy of the excited state. An E.T. state as represented by III, in terms of which the excited state is described, is stabilized by the interaction of the positive charge with the ether dipole in its vicinity.



III

It was also noted that the 7,8-dimethoxy derivative, in which the methoxyls are similarly situated, shows an equally strong bathochromic shift. It could further be deduced from the considerations which account for the colour of *Jade Green* that only a monomeric structure for 16,17-ethylenedioxyviolanthrone *(Indanthrene Navy Blue G)* would be consistent with its absorption spectrum which does not show any large shift. The conformation of the ether bridge is such that the oxygen lone pairs cannot participate in the resonance of the aromatic system. This conformation can not be expected to be present in the dimeric structure that has been considered for the molecule.

We may now consider how far the spectra of 16-amino and 16,17-diaminoviolanthrones are in agreement with the picture that has thus emerged. The data for these compounds in dimethylformamide solution are presented in Table 1 along with those for the corresponding methoxy derivatives and the parent quinone.

Table 1. Absorption Spectra of violanthrone derivatives

No.	Substituents	λ_{max}/mμ	ε_{max}
1	None	600	60,000
		555	43,950
2	16-Methoxy	598	38,670
3	16-Amino	680	13,780
		620	14,720
		570 (s)	6,680
4	16,17-Dimethoxy	636	41,250
5	16,17-Diamino	700	6,540
		640	10,040
		585 (s)	5,260

In order to be able to speak meaningfully about the shifts of the long wavelength band in question, it is necessary to pay some attention to the vibrational fine structure that is observed. An examination of the absorption peaks of the Table show that the λ_{max} values of the centre peaks for the compounds listed are respectively 600, 598, 620, 636 and 640 mμ and they form a comparable set of values representing the bands. It appears that the peaks corresponding to those at 680 and 700 mμ in the amino derivatives have become unobservable in the methoxy derivatives and the parent quinone because of their low intensities as compared with the other peaks. Unlike 16-methoxyviolanthrone the 16-amino derivative shows an appreciable bathochromic shift (20 mμ). This is in agreement with the stronger electron donor action of the amino group which will lower the energy of the electron transfer state to which the transition takes place. For the 16,17-diamino derivative, if the distortion of the aromatic framework is negligible, we should expect, on the basis of the behaviour of the methoxy derivatives, a stronger bathochromic shift than observed. The decreased bathochromic shift is indicative of a steric effect that is superposed. It is natural that the steric effect of an amino group is larger than that of a methoxy group

since the nitrogen is tricovalent. The increased steric interaction has apparently deformed the aromatic skeleton to some extent and the corresponding hypsochromic effect is superposed on the bathochromic shift expected from electronic repulsion in the ground state and internal solvation in the excited state. The pronounced hypochromic effects of substitution at the 16- and 17-positions are probably associated with steric effects, although it does not seem possible to account for the observed intensity variation solely in steric terms.

Acknowledgement. We are grateful to Professor K. VENKATARAMAN for his kind interest.

Der elektronegativierende Effekt der Cyansubstitution am Kohlenstoffatom*

Von K. WALLENFELS

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg im Breisgau

Summary

Cyanosubstitution of carbon atoms changes certain characteristic properties of many compounds in a similar way as do heteroatoms at the same place. A number of examples are given from the literature for the effects of $>C(CN)_2$ and O respectively as structure elements in different compounds. Pairs of compounds containing $>C-CN$ and $=N-$ at the same place in the molecule have been synthesized and are compared with respect to physical and chemical properties. The principle of similarity holds as long as the cyanosubstitution does not add to the possibilities for new mesomeric forms by taking over negative charges in dipolar canonic structures.

Was ich im folgenden mitteilen möchte, ist als Antwort auf eine Frage zu betrachten, die mir von R. WIZINGER im Anschluß an einen Bericht über Arbeiten auf dem Gebiet der Cyankohlenstoffchemie gestellt wurde[1]. Er erinnerte daran, daß es eine alte Erfahrung in der Farbenchemie sei, daß die Strukturelemente $=C-CN$ und $=N-$ in vielen Fällen austauschbar seien, ohne wesentliche Änderungen im Farb- oder sonstigen Charakter der Verbindungen zu bewirken.

Der erste, der dies feststellte, war PAUL EHRLICH. Er verglich die Eigenschaften von Pyronin- und Acridiniumfarbstoffen und stellte fest: «Die Atomgruppe $=C-CN$ in orthochinoiden Farbstoffen übt auf die Nuance den gleichen Einfluß aus wie ein Ringstickstoff $=N-$»[2].

Grundlage dieser Betrachtungen waren die in Abb. 1 abgebildeten Strukturen. Es ist zweifellos reizvoll, dieses von PAUL EHRLICH zuerst gesehene qualitative Prinzip an einer größeren Zahl von Verbindungen zu untersuchen und seine theoretischen und praktischen Grenzen zu diskutieren.

Versuchsweise kann man das Prinzip auch auf Sauerstoff und eventuell auf Halogen ausdehnen und Beispiele dafür finden, daß diesen die Gruppen $-C(CN)_2$ bzw. $-C(CN)_3$ qualitativ entsprechen. Der Elektronegativitätsreihe der ersten Serie des Periodensystems N, O, F entspräche dann die Sequenz $=C-CN$, $-C(CN)_2$, $-C(CN)_3$ der cyansubstituierten C-Atome. Obwohl unsere eigenen Erfahrungen nur die Analogie $=N-$ und $=C-CN$ betreffen, sei es mir gestattet, noch etwas über die Erweiterung der EHRLICHschen Regel zu spekulieren. Hierbei beschränke ich mich auf den Vergleich der Wirkung der Strukturelemente $-O-$ und $-C(CN)_2$. Einige bekannte Analogien sind in Abbildung 2 zusammengestellt.

Nun zurück auf den Boden der Wirklichkeit eigener Laboratoriumserfahrung und zur Frage, welche WIZINGER gestellt hatte. Diese betraf die Analogie $=C-CN$ und $=N-$. Ich nenne im folgenden einige Beispiele hierfür:

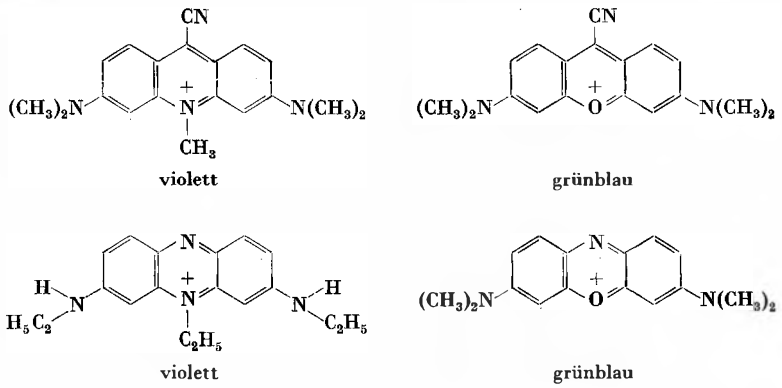


Abb. 1

Beispiel 1

Es wird die Reaktivität von 3-Cyanpyridinen und Pyrimidinen in der Alkylierungsreaktion mit *p*-Toluolsulfonsäuremethylester unter Bildung von N-Methylpyridinium- bzw. N-Methylpyrimidiniumsalzen verglichen.

* (Eingegangen am 20. 7. 1966). Nach Arbeiten mit J. BRETSCHNEIDER, K. FRIEDRICH, W. HANSTEIN, W. LITTKE, P. NEUMANN und F. WITZLER.

[1] K. WALLENFELS, (nach Versuchen mit G. BACHMANN, H. DIEKMANN, K. FRIEDRICH, D. HOFMANN und R. KERN), *Angew. Chem. 76* (1964) 275.

[2] P. EHRLICH und L. BENDA, *Chem. Ber. 46* (1913) 1931.

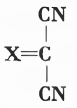
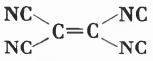
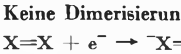
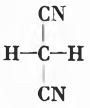
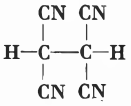
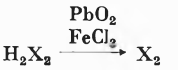
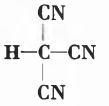
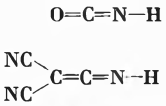
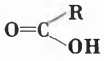
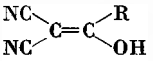
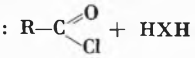
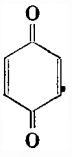
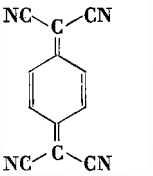
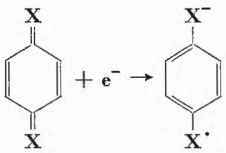
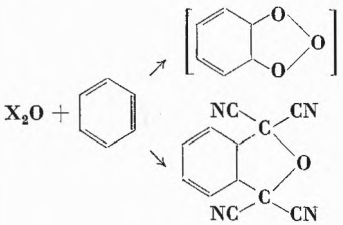
X=O		Charakteristische Reaktivität	Literatur
O=O		Keine Dimerisierung 	3
H–O–H			4
H–O–O–H			5
H–O–CN		Reagiert als 	4
		Darstellung: 	6
			7
			8

Abb. 2. Sauerstoff-Dicyankohlenstoff-Analogie

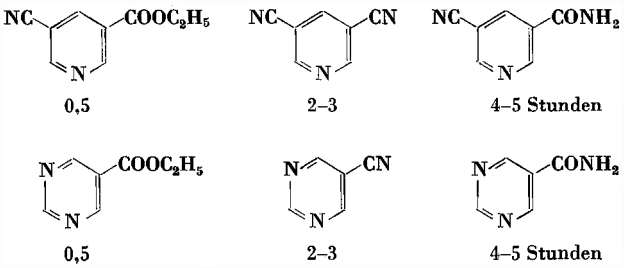


Abb. 3. Reaktivitätsabstufung gegenüber *p*-Toluolsulfonsäure-methylester (10% Überschuß, Schmelze bei 120–125°), Reaktionszeiten bis zu etwa 80prozentigem Umsatz

Die Leichtigkeit bzw. Schwierigkeit, mit der diese Reaktion erfolgt, ist ein Maß für die Elektronendichte am Stickstoff des nichtalkylierten Ringsystems. Diese Reaktivität wurde an der Zeit gemessen, die notwendig ist, um 80% der Base umzusetzen[9] (siehe Abbildung 3).

[3] T. L. Cairns und B. C. McKusick, *Angew. Chem. 73* (1961) 520.
[4] R. H. Boyd und Chien Hsien Wang, *J. Amer. Chem. Soc. 87* (1965) 430.
[5] W. J. Middleton, R. E. Heckert, E. L. Little und C. G. Krespan, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 2783.
[6] F. Arndt, H. Scholz und E. Frobel, *Liebigs Ann. Chem. 521* (1936) 95; B. Libis und J. P. Fleury, *Bull. Soc. Chim. France 11* (1965) 3323.
[7] D. S. Acker *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc. 82* (1960) 6408; R. G. Kepler *et al.*, *Physic. Rev. 5* (1960) 503.
[8] A. Rieche und P. Dietrich, *Chem. Ber. 96* (1963) 3044; W. J. Linn, O. W. Webster und R. E. Benson, *J. Amer. Chem. Soc. 85* (1963) 2032.
[9] W. Hanstein, Dissertation, Freiburg 1966.

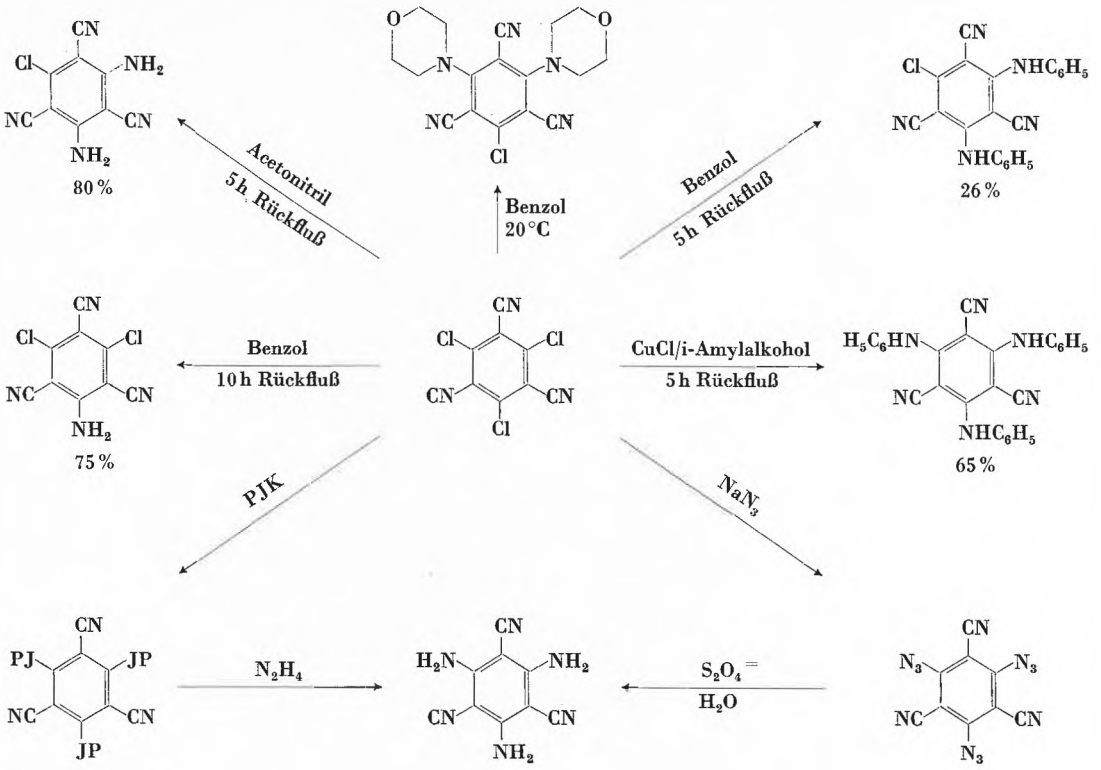

Acetonitril
5 h Rückfluß
80 %
Benzol
20 °C
Benzol
5 h Rückfluß
26 %
Benzol
10 h Rückfluß
75 %
CuCl/i-Amylalkohol
5 h Rückfluß
65 %
PJK
NaN3
PJ
JP
N2H4
S2O4=
H2O
PJ = Phthalimido

Abb. 4

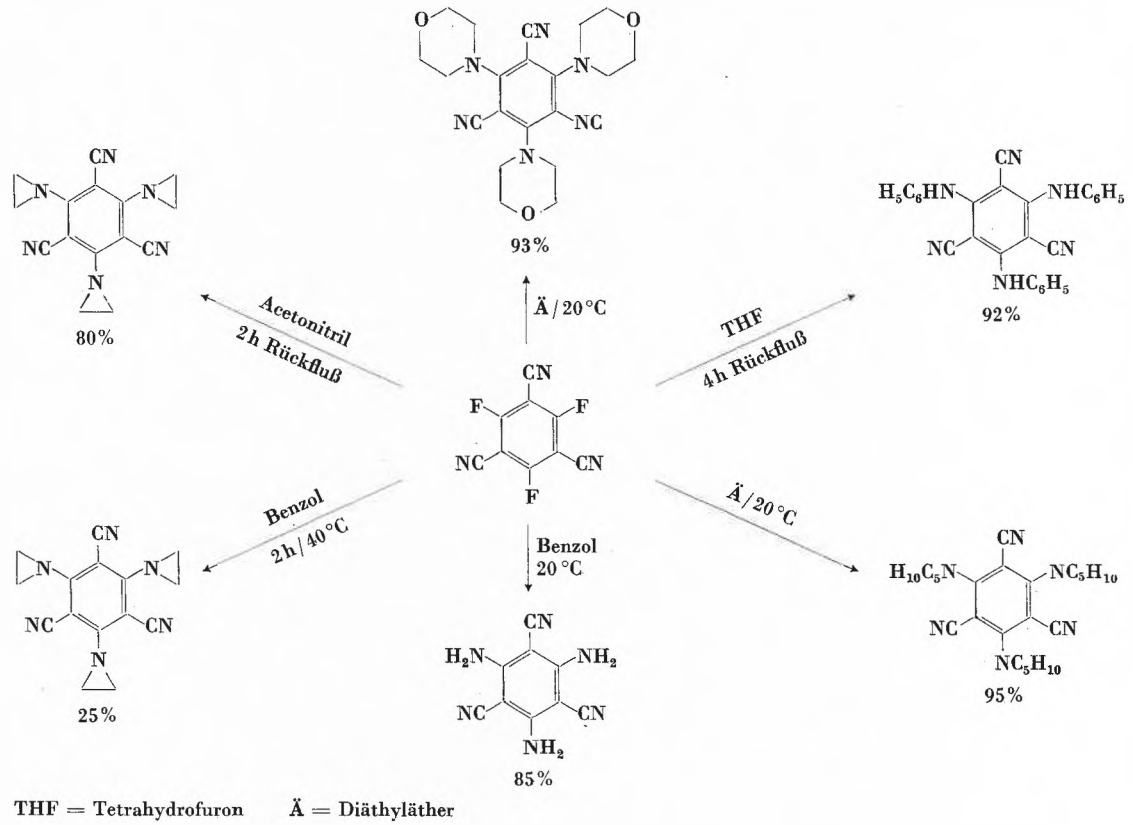

93 %
Ä / 20 °C
Acetonitril
2 h Rückfluß
80 %
THF
4 h Rückfluß
92 %
Benzol
2 h / 40 °C
25 %
Benzol
20 °C
85 %
Ä / 20 °C
95 %
THF = Tetrahydrofuron
Ä = Diäthyläther

Abb. 5

Beispiel 2

beschäftigt sich mit der Reaktivität von Tricyan-trichlor- bzw. Tricyan-trifluorbenzol[10],[11]. Jedem Kenner der Chemie des Cyanurchlorids bzw. Cyanurfluorids springt die Ähnlichkeit der Reaktionsweisen, welche in den Abb. 4 und 5 zusammengefaßt sind, ins Auge.

Die Aktivierung, die die =C–CN-Gruppe am aromatischen Ring bewirkt, ist quantitativ vielleicht nicht so groß, wie sie durch eine Aza-Substitution bewirkt wird, denn nur mit den nukleophilsten Partnern wie Phthalimid- oder Azidionen werden im Tricyan-trichlorbenzol drei Halogenatome substituiert.

Beispiel 3

PAUL EHRLICH hat bei seiner Feststellung die Lichtabsorption im sichtbaren Bereich von =C–CN und =N– enthaltenden Farbstoffen im Sinne gehabt. Abbildung 6 zeigt, daß sich auch die IR-Spektren derartiger Strukturanaloga sehr stark ähneln.

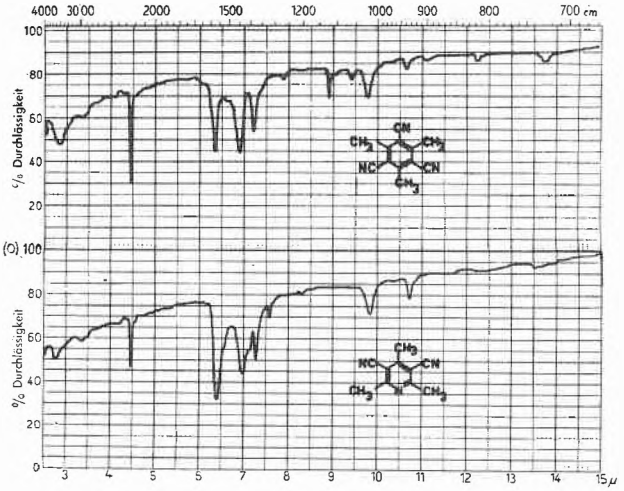


Abb. 6

Auch die τ-Werte in den NMR-Spektren solcher Analoga stimmen auffallend gut überein[12] (Abb. 7).

Beispiel 4

Man kann der Frage der Vertretbarkeit dieser beiden Strukturelemente beliebig tief nachgehen. Die langwierigste und schwierigste Untersuchung dieser Art wird zur Zeit von W. LITTKE in meinem Laboratorium durchgeführt. Sie betrifft die Folgen des Austausches dieser beiden Einheiten auf die exakten Bindungslängen und Bindungswinkel am Beispiel von Hexacyanbenzol und Pentacyanpyridin. Die Feinstrukturanalyse ist noch nicht abgeschlossen. Ich kann Ihnen aber schon

[10] K. FRIEDRICH, Dissertation, Freiburg 1964.
[11] F. WITZLER, Dissertation, Freiburg 1965.
[12] P. NEUMANN, unveröffentlichte Ergebnisse.

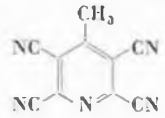
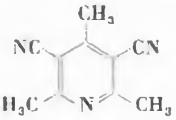
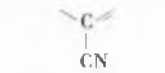
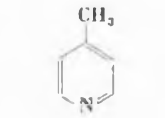
	τ-Werte in Acetonitril	τ-Werte in Nitromethan
	7,04	6,95
	7,07	6,95
	7,25 (α) 7,30 (γ)	7,21 (α) 7,25 (γ)
	7,29	7,25
	7,67	7,62
	7,60	7,56

Abb. 7. NMR-Banden der Methyl-Wasserstoff-Atome

	Hexacyan-benzol	Pentacyan-pyridin
Volumen	1266,72 Å^3	1974,75 Å^3
Formeleinheiten	$n = 4$	$n = 8$
Dichte (ber.)	1,196 g · cm^{-3}	1,373 g · cm^{-3}
Raumgruppe	P a 3	P b c n

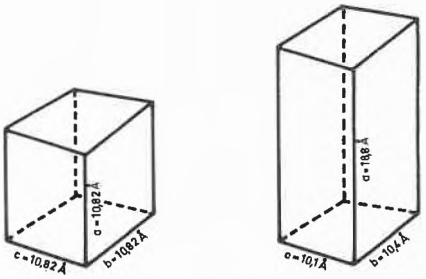


Abb. 8

mitteilen, wie sich dieser Austausch von Strukturelementen auf die Kristallstruktur auswirkt (siehe Abb. 8).

Ich möchte diese Betrachtung nicht schließen, ohne darauf hinzuweisen, daß man die Analogie auch nicht überbewerten darf. Zwei Beispiele zeigen die Grenzen der Analogie:

Gegenbeispiel 1

Vergleicht man Benzol mit Pyridin und Benzonitril, ferner Pyridin mit Pyrimidin und 3-Cyanpyridin spektroskopisch[13], so erkennt man, daß der Effekt der *Aza-Substitution* sich immer in einer *Hypsochromie* aus-

[13] S. F. MASON, *Chem. Soc. 1959*, 1248.

wirkt, während die =C–CN-Substitution zu einer bathochromen Verschiebung der α-Bande führt (Abb. 9).

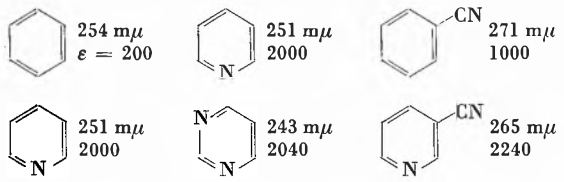


Abb. 9

Dies hängt offenbar damit zusammen, daß die Cyansubstitution am Kohlenstoffatom zu einer Erweiterung des mesomeriefähigen Systems führt, was für das analoge N-System nur in geringem Maße gegeben ist. Bei den von PAUL EHRLICH verglichenen Farbstoffen sind denn auch die Cyangruppen nicht an der für die Absorption im Sichtbaren verantwortlichen Mesomerie beteiligt:

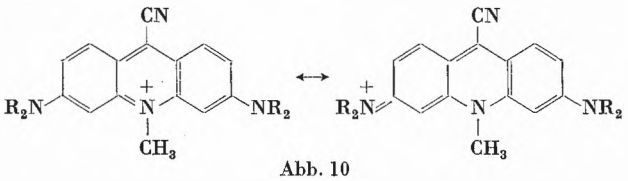


Abb. 10

Es lassen sich hier keine Mesomerieformeln schreiben, bei denen die Cyangruppe eine negative und gleichzeitig ein Stickstoff eine zusätzliche positive Ladung trägt (Abbildung 10).

Gegenbeispiel 2

Tricyan-trichlor- bzw. Tricyan-trifluorbenzol lassen sich, wie schon erwähnt, durch Basen ein-, zwei- und dreimal substituieren. Überträgt man diese Reaktion auf asymmetrisches Diphenylhydrazin, so lassen sich die in Abbildung 11 dargestellten Verbindungen in guten Ausbeuten gewinnen.

Die Oxidation mit Bleidioxid führt zu tieffarbigen, schön kristallisierenden Stoffen, denen wir die Strukturen der Abbildung 13 (siehe S. 308) zuschreiben.

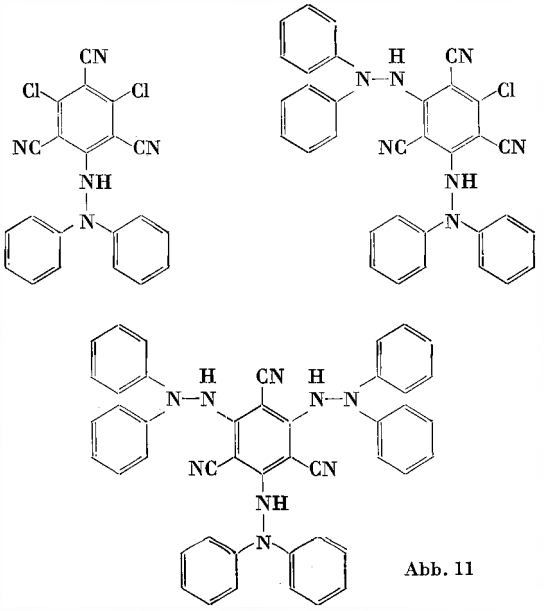
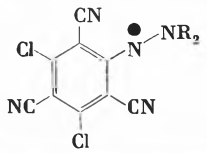
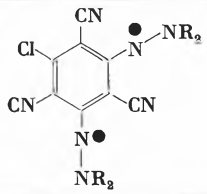
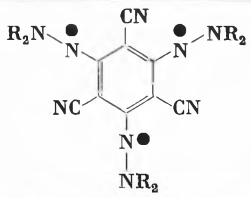


Abb. 11

	Quantitative katalytische Mikrohydrierung [Mol H_2 pro Mol]	Reduktion mit 3,5-Dicarbäthoxy-1,4-dihydrolutidin [Mol Reduktionsmittel pro Mol]	Langwellige Bande des Elektronenspektrums λ [mμ]	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$ $\left[\frac{cm^2}{mMol}\right]$	ESR-Spektrum
	0,5	0,5	653,2	3,76	5-Linien-Spektrum wie Diphenylpikrylhydrazyl, 1:2:3:2:1 Aufspaltung ~ 11 Gauß
	1,0	1,0	630,0	7,50	Signal, aber bei Normaltemperatur keine Auflösung
	1,3	1,5	620,0	11,74	Signal, aber bei Normaltemperatur keine Auflösung

R =

Abb. 12

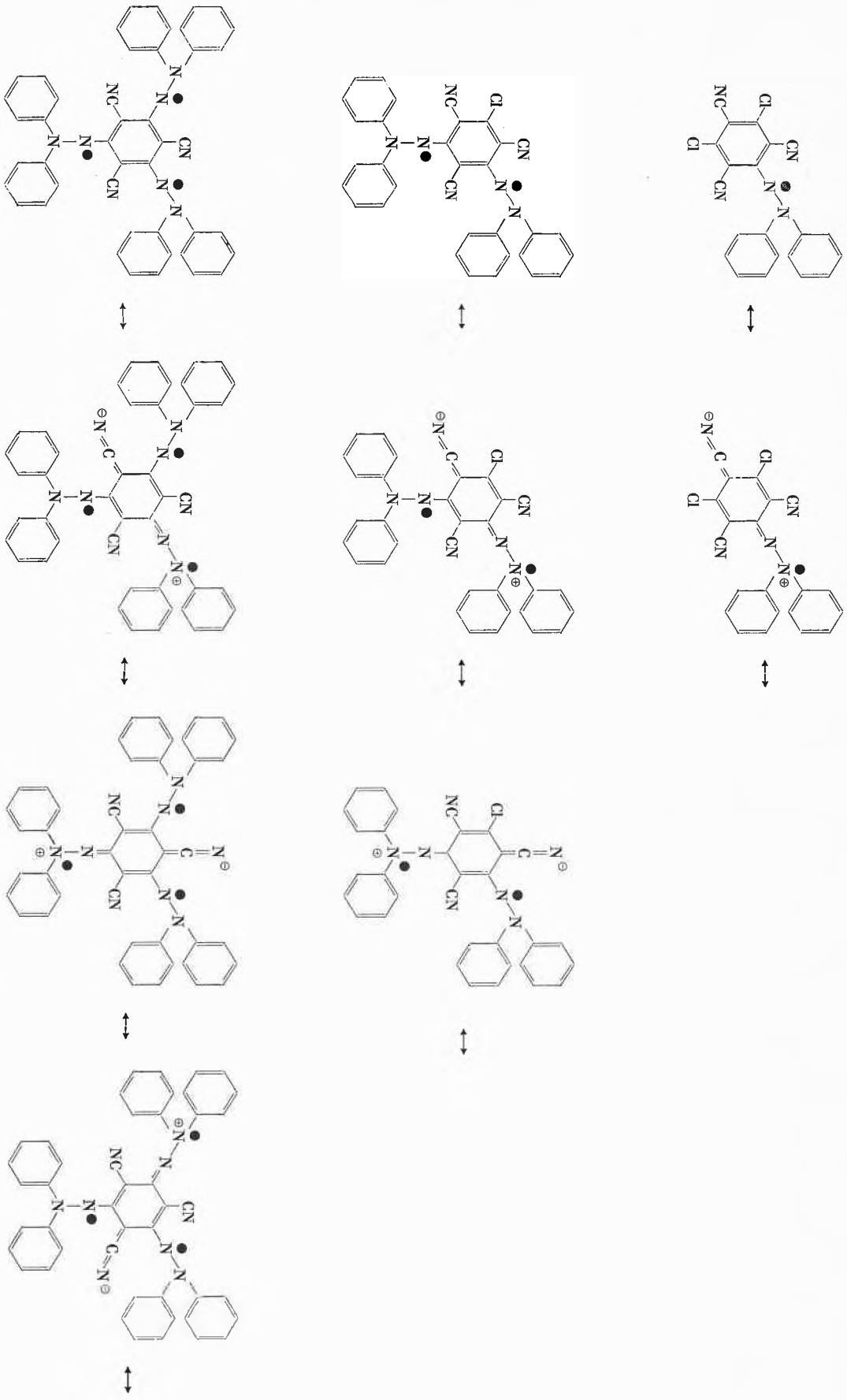


Abb. 13

Die Argumente für diese Formulierungen sind in der Tabelle (Abb. 12, S. 307) zusammengefaßt.

Inzwischen konnte gezeigt werden, daß auch die oxidierten Di- und Trisubstitutionsprodukte bei −80° ESR-Signale geben, die denen des GOLDSCHMIDT-Radikals sehr ähnlich sind.

Nach dem Vorhergesagten ist es klar, daß der nun naheliegende Versuch, die aza-analoge Verbindung zu einem Triradikal zu oxidieren, scheitern mußte. Das bisher nicht beschriebene Tris-asym. diphenyl-hydrazino-triazin (Abb. 14) ließ sich gut gewinnen.

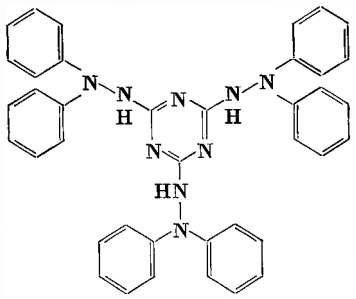


Abb. 14

Die Verbindung wird mit Bleidioxyd auch oxydiert, aber es wird kein stabiles Radikal gebildet. Sie erkennen die Grenzen der Analogie zwischen $=\overset{|}{C}-CN$ und $=N-$: Der Stickstoff ist nur sehr ungern bereit, auf die Dauer eine negative Ladung zu übernehmen. Die Mesomeriestabilisierung entfällt.

Eine logische Rechtschreibung: Carben-Carbenium*
Beitrag zum Problem der Formulierung von Carben

Von J. J. JENNEN

Gevaert-Agfa, Mortsel (Belgien)

Summary

a) The author quotes the previously[1] discussed arguments in favour of the term carbenium ion and also mentions that the IUPAC[5] now prefers carbenium to carbonium.

b) Among other evidences the nomenclature rule C 82.4 is reported, according to which *an organic cation formed by addition of a proton to an unsaturated hydrocarbon is named by adding "-ium" to the name of the hydrocarbon, with elision of terminal "e" if present.*

Following examples are given by the IUPAC:

ethene + H^+ → ethenium CH_3-CH_2^+

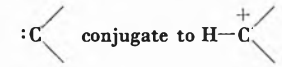
benzene + H^+ → benzenium $C_6H_7^+$

As a logical addition the author gives two further examples:

carbene + H^+ → carbenium CH_3^+

benzyne + H^+ → benzynium $C_6H_5^+$

1) According to rule C 83 *the name carbenium may be used for* CH_2^+. Only the nucleophilic carbenes however can be regarded as bases conjugate to the carbenium ions



The formal relationship of carbenes to carbanions and to carbenium ions is represented in fig. 1, in classical (1a) and in segment notation (1b).

In its singlet state the genuine carbene is a 1.1-dipole and has an empty orbital and a pair of unshared electrons, corresponding to a virtual (electrophilic) and a real (nucleophilic) segment, respectively. In segment notation positive charges can be neutralised but are never annihilated. Therefore the author formulates e.g. the dihalocarbenes as $X_2Cl^{\pm}$.

The above carbenes add to olefins to form cyclopropanes. Both segments can react simultaneously leading to stereospecific addition.

Whether the electrophilic or nucleophilic character of a singlet carbene will predominate, depends on the ability of the segments of adjacent atoms to overlap with the real or virtual segment of the divalent carbon. Fig. 4 illustrates the exclusion of overlap with the other segment as a result of orthogonality.

The nucleophilic character of a carbene is mostly exemplified in the aminocarbenes of WANZLICK[8], which fail to react with olefins (no longer 1.1-dipole.)

2) The carbon atom $-\overset{+}{C}=$ is designated as a carbynium atom. It is encountered in the benzynium ion, hetarynium ion, dipole form of acetylenes, acyl cations and in diphenylcarbene, which therefore has electrophilic character.

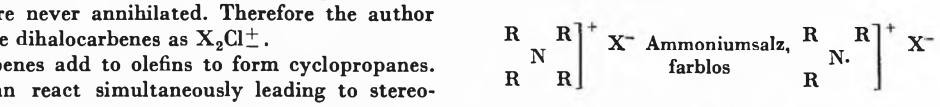
c) In the final chapter the author deals with the azenes $R-N^{\pm}$ (nitrenes), which are isoelectronic with the carbenes. The aminoazenes can be protonated to azenium ions. Also included are the electron-deficient sulfenium and oxenium ions having a sextet of electrons, as well as the sulfinium salts. An oxinium oxygen atom is also considered.

* Eingegangen am 25. Juli 1966.

I. Carbenium und Carbonium

Der Ausdruck «Carbenium» wird erstmals in R. WIZINGERS Lehrbuch *Organische Farbstoffe* (Bonn 1933, S. 21) klar definiert:

Denkt man sich aus den quaternären Ammoniumsalzen eine Gruppe R entfernt, so gelangt man zu der hochinteressanten Klasse der *Ammeniumsalze.*



Der Name Ammeniumsalze – gebildet in Anlehnung an die Bezeichnung Äthylen, Diën, Triën usw. – soll betonen, daß in diesen Verbindungen das zentrale Stickstoffatom koordinativ

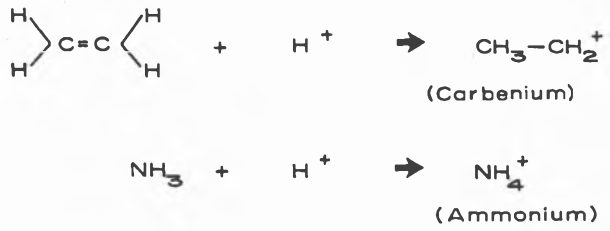
ungesättigt ist. Ganz entsprechend sollen Verbindungen des Typs $R_3C\cdot]^+X^-$ als *Carbeniumsalze* bezeichnet werden, während in Anlehnung an Ammoniumsalze der Name Carboniumsalze beschränkt werden soll auf Salze mit koordinativ gesättigtem C wie $(C_6H_5)_3C \cdot NH_3]^+ X^-$.

Im Gegensatz zu der hier vorgeschlagenen Nomenklatur wird jedoch in der angelsächsischen Literatur (und bisweilen auch in der deutschen) für Carbeniumsalze der Ausdruck «Carboniumsalze» verwendet. Die von R. WIZINGER gemachte Differenzierung ist aber wesentlich, wie wir nachfolgend zeigen werden.

A) Symposium Leiden 1952

Im Zusammenhang mit dieser Unstimmigkeit, sei an Diskussionsbemerkungen[1] am Symposium über «Carboniumionen-Reaktionen» (Leiden 1952) erinnert.

L. J. OOSTERHOFF erwähnte in der seinem Vortrag («Einleitende Betrachtungen über Bildung und Stabilität von Carboniumionen») folgenden Diskussion, daß man den Ausdruck «Carbeniumion» verteidigen kann, wenn man beachtet, wie diese Ionen aus ungesättigten Verbindungen entstehen können. Ein Äthylkation bildet sich aus einem Äthylenmolekül durch Anlagerung eines Protons an das Elektronenpaar, welches für die zweite Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen verantwortlich ist. Ganz analog verläuft die Bildung eines Ammoniumions aus NH_3 durch Addition eines Protons an das einsame Elektronenpaar des Stickstoffatoms.



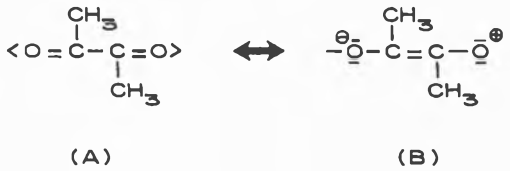
In beiden Fällen geht das Auftreten der positiven Ladung mit einer Vergrößerung der Zahl der kovalenten Bindungen einher. Man spricht in solchen Fällen von der Bildung von Oniumverbindungen. Das e in «Carbenium» erinnert daran, daß man von einer ungesättigten Verbindung ausgegangen ist.

Wir haben diesen Bemerkungen folgendes angefügt: Es gibt noch einen anderen Grund, weshalb unserer Meinung nach Carbenium dem Ausdruck Carbonium vorzuziehen ist. Das Carbeniumkohlenstoffatom besitzt ein Elektronensextett. Es können aber auch Sauerstoffverbindungen formuliert werden, welche am O ein Elektronensextett besitzen. Hier muß man dann aus Analogiegründen von «Oxeniumsauerstoffatomen» sprechen*.

[1] Diskussion veröffentlicht in: *Chem. Weekbl. 48* (1952) 854.

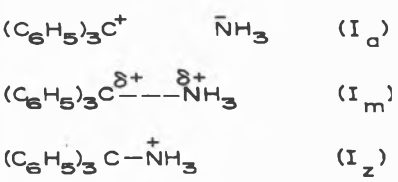
* Tatsächlich ist inzwischen das Sulfenium-Ion $R—S^{\oplus}$ bekanntgeworden (vgl. Abschnitt VI).

Ein interessantes Beispiel ist «Diacetyl», für welches CALVIN und WOOD[2] eine Grenzform B annehmen, die ein Sauerstoffatom mit Elektronsextett enthält:



(A) (B)

Das Wort «Carbonium» kann gleichwohl für folgendes beibehalten werden: Wenn man in einer bimolekularen Reaktion einen Übergangszustand (transition state) zwischen Kohlenstoff mit Sextett (= Carbenium) und Kohlenstoff mit Oktett annimmt, dann besitzt in diesem Fall der Kohlenstoff ein Septett. Für dieses Kohlenstoffatom bevorzugen wir[3,4] den Namen «Carbonium-Perichrom» von KÖNIG. Für das Carboniumsalz von WIZINGER würden wir die Zwischenstufe seiner Bildung als I_m schreiben.



Zwischen der Stufe I_m (δ^+ = halbe positive Ladung) und der Endstufe I_z sind aber eine Reihe von gleitenden Übergängen denkbar.

WEPSTER fügte diesen Ausführungen hinzu, daß der Ausdruck «Carbonium» folgenderweise verteidigt werden kann: Man kann sich Wasser durch Bindung von zwei Wasserstoffatomen aus dem Grundzustand des Sauerstoffatoms gebildet vorstellen, wie auch Ammoniak durch Bindung von drei Wasserstoffatomen aus dem Grundzustand des Stickstoffatoms. Anlagerung eines Protons liefert dann Oxonium- bzw. Ammoniumionen. Kohlenstoff im Grundzustand ist zweiwertig; Kombination mit zwei Wasserstoffatomen führt dann zu CH_2, das spektroskopisch nachgewiesen wurde. Addition eines Protons ergibt CH_3^+, das in Analogie zu der Nomenklatur für die entsprechenden Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen Carboniumion genannt werden darf.

Um dieselbe Zeit (auf dem 119. Meeting der Chemical Society, 1951) wurde der Ausdruck «Carben» zum ersten Male für Verbindungen mit zweiwertigem Kohlenstoffatom vorgeschlagen. Siehe «Abstracts of Paper» S. 2M.

[2] M. CALVIN und C. L. WOOD, *J. Amer. Chem. Soc. 62* (1940) 3152.

[3] J. J. JENNEN, *Meded. Vlaamse Chem. Veren. 13* (1951) 101. – Siehe auch Tabelle auf S. 140.

[4] J. J. JENNEN, *J. prakt. Chem. [4] 25* (1964) 188. Siehe dort auch Tab. 3, S. 204.

B) I.U.P.A.C. Regeln 1965

Vor einigen Tagen erhielt ich von Professor P.E. Verkade, Vorsitzender der «Commission on the Nomenclature of Organic Chemistry of the I.U.P.A.C.», eine Druckprobe der «I.U.P.A.C. 1965 Regeln[5]» für Sektion C (= characteristic groups containing carbon, hydrogen, ...). Bei der Regel 83.1 über Kationen, gebildet durch Abspaltung eines Elektrons aus einem Radikal, lesen wir, daß CH_3^+ «Carbenium» genannt werden darf. Als Beispiel wird $(C_6H_5)_3C^+$ angegeben, welches «Triphenylcarbenium» oder «Triphenylmethylkation» genannt wird.

Rule C-83

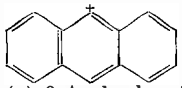
83.1—When a cation can be considered as formed by loss of an electron or electrons from a radical at the free valence position(s) it may be named (*a*) by adding the word "cation" to the radical name or (*b*) by replacing the suffix "-yl" of the univalent radical by "-ylium". Method (*b*) can be extended to multivalent cations by using the suffixes "-diylium", "-triylium", *etc.*, attached to the name of a hydrocarbon or heterocycle. The name "carbenium" may be used for CH_3^+. When the charge is on carbon, such cations are known generically as "carbo-cations".

Examples:

$CH_3—CH_2^+$
(*a*) Ethyl cation
(*b*) Ethylium
or Ethenium (Rule C-82.4)

$C_6H_5^+$
(*a*) Phenyl cation
(*b*) Phenylium

CH_2^{2+}
(*a*) Methylene dication
(*b*) Methanediylium


(*a*) 9-Anthryl cation
(*b*) 9-Anthrylium

$(CH_3)_3C—CH_2^+$
(*a*) Neopentyl cation
(*b*) Neopentylium

$(C_6H_5)_3C^+$
(*a*) Triphenylmethyl cation
(*b*) Triphenylmethylium
or Triphenylcarbenium

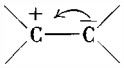
Für Regel C-82.4 siehe Abschnitt IV.

II. Segmentnotierung

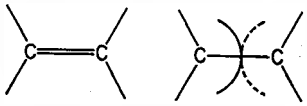
1956 wurde von der «Vlaamse Chemische Vereniging» der 100. Jahrestag der erstmal von Perkin ausgeführten Synthese eines organischen Farbstoffes gefeiert. Bei dieser Gelegenheit wurde in Antwerpen ein Symposium über «Farbe und Struktur von organischen Verbindungen» abgehalten. R. Wizinger sprach als Festvortragender zu dem Thema «Über einatomige und mehratomige Chromophore».[6]

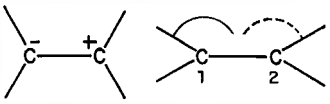
Unter den mehratomigen Chromophoren behandelte R. Wizinger den amphoteren Wittschen Chromophor Äthylen, den er formal abgeleitet denkt als Kombination des Carbeniumchromophors und des Carbeniatauxochroms.

Diese Art der Elektronenverschiebung wird bekanntlich mesomerer Effekt genannt und meistens durch einen gebogenen Pfeil in Richtung der Elektronenverschiebung dargestellt.

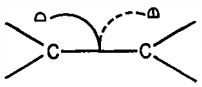


Wir sind der Meinung, daß sich auch die positive Ladung verschiebt. Diesen Begriff haben wir in unsere Segmentschreibweise[4] eingeführt. Eine Doppelbindung wird in der üblichen und in der neuen Schreibweise wie folgt wiedergegeben:





Das Elektronenpaar (= reelles Segment) dreht sich um C_1. Die punktierte Linie (= virtuelles Segment) gibt die Stelle an, an der sich das Elektronenpaar befinden müßte, wenn es sich um C_2 drehen würde, was ebenso möglich ist. Mit der neuen Ausdrucksform ist es jedoch auch möglich, den Übergangszustand zwischen den beiden Grenzformen durch folgende mesomere Form (Mesoform genannt) wiederzugeben.



Nun trägt das reelle Segment an beiden Enden stets eine halbe negative Ladung, das virtuelle Segment dagegen eine halbe positive Ladung. Da, wo die Segmente einander in der Mesoform berühren, sind die halben Ladungen neutralisiert (aber nicht vernichtet). Schließlich bleiben hier für die beiden Kohlenstoffatome nur eine halbe positive (⊕) und eine halbe negative Ladung (⊖) übrig. In der Mesoform trägt das Carboniumperichrom von C_2 eine halbe positive Ladung; es weist ein Elektronenseptett auf. Auch R. Wizinger betrachtete in seinem Vortrag koordinativ ungesättigte Atome mit Elektronenseptett, doch nur für radikalartigen Kohlenstoff oder Stickstoff.

In der Segmentformel der Doppelbindung C=C sind die Ladungen teilweise getrennt. In der neuen Schreibweise werden Elektronenlücken stets lokalisiert, auch wenn sie ganz aufgefüllt (d.h. neutralisiert) werden (siehe z.B. Abb. 4).

[5] Definitive Rules for Nomenclature of Organic Chemistry 1965. Section C. (London, Butterworths, 1966.)

[6] R. Wizinger, *Meded. Vlaamse Chem. Veren. 19* (1957) 65–115; *Chem. Zbl. 1960*, 14997. Auch erschienen in *Symposium over Kleur en Structuur van Organische Verbindingen*, Antwerpen (Oktober 1956); *Chem. Zbl. 1961*, 3607. Für eine Besprechung dieses Büchleins siehe *Chimia 14* (1960) 385.

III. Bildung von Carben

A) Carben als 1,1 Dipol

Das in Abb. 1a aufgeführte Schema der Bildung eines Carbens stammt von KÖBRICH[7]. Es gibt auf klare Weise die Bildung von Carbeniat, Carbenium und Carben

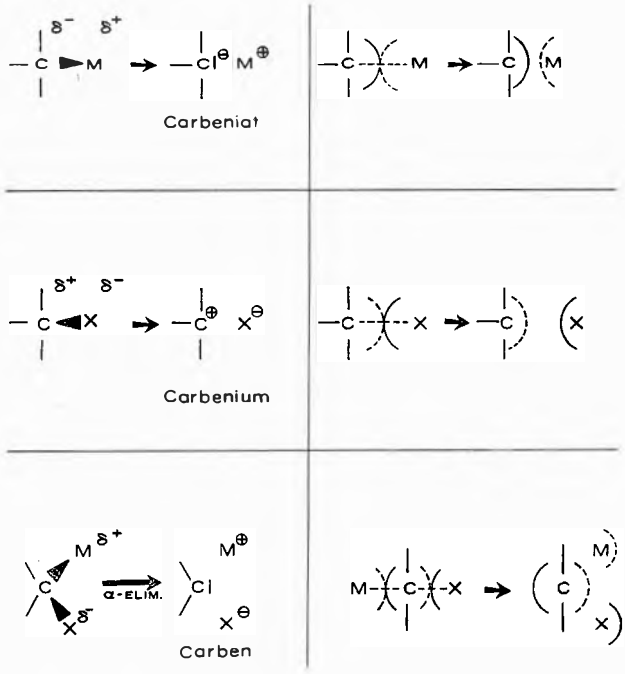


Abb. 1a

Abb. 1b

wieder. Weil wir durch Segmente (siehe auch [4], S. 196) für eine σ-Bindung auf einfache Weise die Polarität wiedergeben können, wird bei seiner Bildung gemäß Abb. 1b das «echte Carben» ein virtuelles und ein reelles Segment übrighalten. Man darf daher das Carben als eine Kombination eines Carbeniums und eines Carbeniats an demselben Kohlenstoffatom betrachten und es als

$R_2\overset{\oplus}{C}|^{\ominus}$ (oder $R_2C^{+}_{-}$ oder $R_2\underset{-}{\overset{+}{C}}$) anstatt $R_2C|$

formulieren.

Das Carben ist also ein 1,1-Dipol, wie WANZLICK[8] zu Recht schreibt.

Das für Carben typische Kohlenstoffatom verfügt über ein einsames Elektronenpaar (a pair of unshared electrons), aber auch über eine Elektronenlücke (empty orbital), und letztere wird normalerweise nicht geschrieben. Deswegen lautet die Definition[9] oft: «A carbene is formally represented as possessing a bivalent carbon atom with two unshared electrons».

B) Raumorientierung der Segmente

SKELL und ETTER[10] haben Orthogonalität von unbesetzten und gefüllten Orbitalen (vacant and full orbitals) postuliert. Sie stellen Dibrom- und Carbäthoxycarben durch Abb. 2 dar. Das Carben CBr_2 wird stabilisiert durch Überlappung des vakanten p-Orbitals des Kohlenstoffs mit dem gefüllten p-Orbital des Broms. Bei Carbäthoxycarben wird eine Überlappung des gefüllten «non-bonding»-Orbitals des Kohlenstoffs mit dem Carbonyl-π-Orbital bevorzugt, so daß sich das leere p-Orbital senkrecht zum Carbonyl-π-Orbital orientiert.

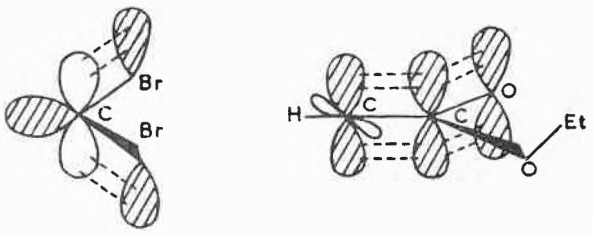


Abb. 2

Auch wir nehmen an, daß die zwei freien (einsamen) Segmente des Carbenkohlenstoffs aus obiger Abb. 1b sich eigentlich in senkrecht zueinander stehenden Flächen (XY und XZ in Abb. 3a) befinden.

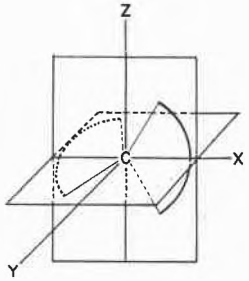


Abb. 3a. Raumorientierung der beiden einsamen Segmente des Carben-C-Atoms (siehe auch Abb. 6 von [4])

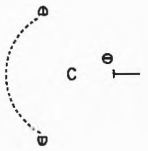


Abb. 3b. Projektion der beiden Segmente in die XY-Ebene[11]

Die beiden Carbene von SKELL werden in Abb. 4 wiedergegeben, in Anlehnung an die Abb. 3b.

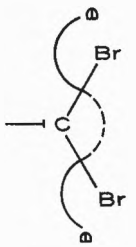


Abb. 4a. In Dibromcarben ist die Elektronenlücke am C-Atom ganz aufgefüllt: die positive Ladung ist zu den Bromatomen hin verschoben

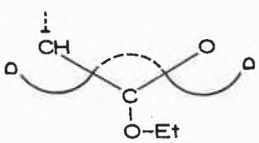


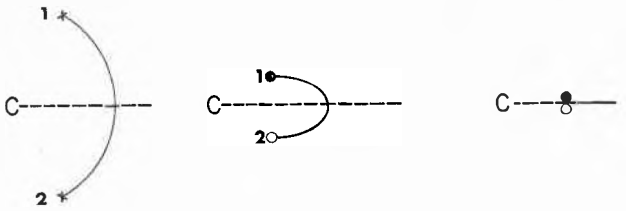
Abb. 4b. In Carbäthoxycarben ist die negative Ladung am Carben-C-Atom teilweise neutralisiert: eine halbe negative Ladung ist zum O-Atom verlagert

C) Segmentenspin

Durch Rotation um die z-Achse (vgl. Abb. 3) können die zwei Segmente ihre Plätze wechseln. Wenn das Segment um die z-Achse einen Winkel $\Theta = 180°$ be-

[7] G. KÖBRICH, Vortrag bei E.R.A. in Brüssel den 17. März 1966.
[8] H.W. WANZLICK, *Angew. Chem.* 74 (1962) 129.
[9] H. KLOOSTERZIEL, *Chem. Weekbl.* 59 (1963) 77.
[10] P.S. SKELL und R.M. ETTER, *Chem. & Ind. 1958*, 624.
[11] J.J. JENNEN, *Meded. Vlaamse Chem. Veren.* 14 (1952) 29 und 73.

schreibt, dreht es sich gleichzeitig um die Segmentachse um einen Winkel $\alpha = \Theta/2 = 90°$ und geht von der vertikalen in die horizontale Position über.



Beide Elektronen liegen in der *xy*-Ebene (= Zeichenfläche)

Elektron 1 = oberhalb der *xy*-Ebene Elektron 2 = unterhalb der *xy*-Ebene

Die Elektronen stehen senkrecht aufeinander (parallel zur *z*-Achse)

Diese Bewegung haben wir[12] Segmentenspin genannt.

D) Spin-Umwandlung

Nach dem Prinzip der Spin-Erhaltung verkehrt das Carben beim Entstehen in einem angeregten Singulettzustand. Durch Kollision von Carbenmolekülen kann ein Elektron vom reellen zum virtuellen Segment überspringen (siehe Elektron 2 in Abb. 5), so daß ein Triplettzustand resultiert. Als Beispiel hierfür vgl. Diphenylcarben in Abschnitt V c.

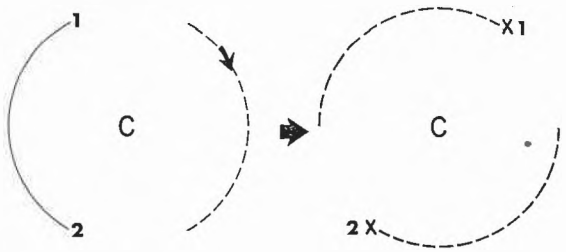


Abb. 5. Übergang Singulett → Triplett des Carbens ohne Berücksichtigung der Raumorientierung
Singulettzustand: das eine Segment ist mit zwei Elektronen besetzt, das andere bleibt leer. Beide Elektronen haben antiparallele Spins
Triplettzustand: die beiden Segmente sind mit je einem Elektron besetzt. Diese Elektronen haben parallel gerichtete Spins und stehen einander diagonal gegenüber

IV. Reaktionen von Carben

Reaktionen mit dem virtuellen (= elektrophilen) oder dem reellen (= nukleophilen) Segment verleihen dem Carben elektrophilen oder nukleophilen Charakter. Ist eines der beiden Segmente verschleiert (aufgefüllt durch Konjugation mit Segmenten der Liganden), dann überwiegt der Charakter des anderen (einsam gebliebenen) Segments.

A) 1,2-Addition

Bleiben beide Segmente frei (nicht bindend), dann findet man bei diesem echten Carben beide Eigenschaften vor. Ein Beispiel ist Methylen[13]. Im Augenblick der Reaktion mit Olefinen wird den Carbenen ein Singulettzustand zugeschrieben. Bei dieser typischen Umsetzung mit Doppelbindungen treten beide Segmente gleichzeitig in Reaktion. Man kann sich die Addition an die Doppelbindung so vorstellen, daß das Carben «quasi-zangenartig» von zwei Punkten her angreift, des weiteren mit seinem virtuellen Segment (= leeren nichtbindenden Orbital) an das reelle Segment des Olefins herantritt und sich mit seinem reellen Segment an das virtuelle Segment des Olefins angliedert. Dieser Mechanismus, bei welchem in einem Schritt die Cyclopropanverbindung gebildet wird, hat eine wichtige Konsequenz bezüglich des stereochemischen Verlaufs. Siehe auch Abb. 1 von FRANZEN[13].

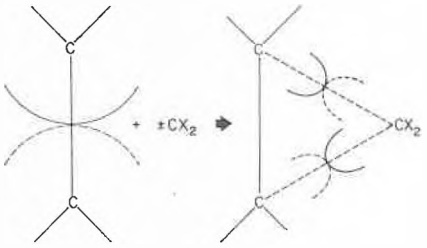
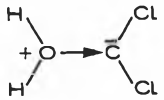


Abb. 6. Mechanismus der 1,2-Addition. Im Augenblick des Entstehens des Cyclopropanrings ist für beide Segmente $\Delta\Theta = 60°$ und deswegen liegen sie in Flächen, die miteinander einen Winkel von $\Delta\alpha = 30°$ bilden

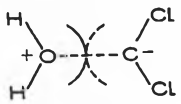
Diese Vorstellung einer Cycloaddition in einem einzigen Schritt findet eine Parallele in den Anschauungen von R. HUISGEN über den Mechanismus der 1,3-dipolaren Additionen, die auch nicht radikalisch verlaufen. Die nukleophilen Carbene von WANZLICK reagieren nicht mit Olefinen, da nur eines der beiden Segmente frei geblieben ist.

B) Elektrophiler Charakter

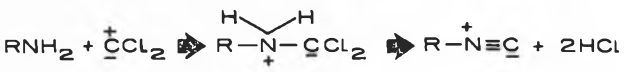
1. Die Lücke kann aufgefüllt werden durch Anlagerung eines reellen Segments. Auf diese Weise reagieren Verbindungen mit freiem Elektronenpaar. Die Reaktion von CCl_2 mit Wasser gibt:



oder nach der Segmentschreibweise:

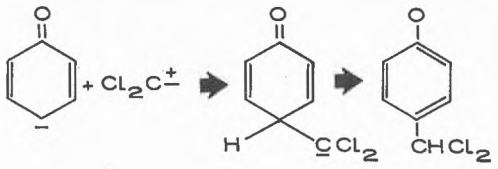


2. Die Reaktion mit Aminen ergibt:



3. Eine analoge, sehr bekannte Reaktion ist die von REIMER-TIEMANN, wobei Dichlorcarben mit einem Phenoxidion reagiert:

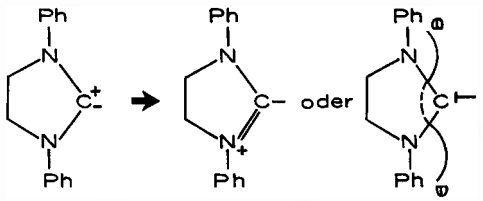
[12] J. J. JENNEN, *Angew. Chem. 77* (1965) 1026.
[13] V. FRANZEN *et al. Liebigs Ann. Chem. 617* (1958) 1.



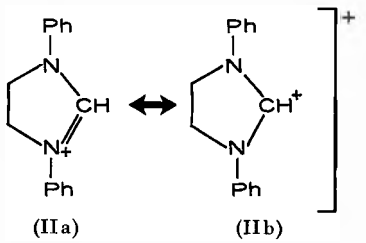
C) Nukleophiler Charakter

1. Es wird allgemein angenommen, daß das Carben von Natur aus elektrophil ist. Durch Einführung von Substituenten kann man dem Carben eine gewisse Nukleophilität verleihen:

Der Substituent muß als ein genügend starker Elektronendonator fungieren können. WANZLICK[8] hat gezeigt, daß Aminocarben, welches durch Dissoziation von bis-[1,3-Diphenyl-imidazolidinyliden-(2)] entsteht, einen ausgeprägt nukleophilen Charakter aufweist. Dies findet seine Ursache in den reellen Segmenten der Stickstoffatome, die mit dem virtuellen Segment des Carbenkohlenstoffatoms konjugieren: die Valenz-Lücke ist aufgefüllt und das Carben reagiert mit seinem übriggebliebenen reellen Segment.



So erfolgt bei der Reaktion mit Chlorwasserstoff Protonanlagerung unter Bildung von II,



(IIa) (IIb)

wobei IIb die Carbeniumgrenzform darstellt.

Bei dieser nukleophilen Reaktion ist das *Carben* in ein *Carbeniumion* übergegangen; daher der Titel dieses Vortrages.

2. Das erste Beispiel einer nukleophilen Reaktion von Dichlorcarben wurde von SEYFERTH[14] beschrieben. Es ist dies die Reaktion von Phenyl-(bromdichlormethyl)-quecksilber mit HCl. SEYFERTH zeigte, daß es sich um eine anormale Dihalomethylenierung von HCl handelt, wobei das gebildete Dichlorcarben als ein nukleophiles Agens reagiert.

[14] D. SEYFERTH *et al. J. Amer. Chem. Soc. 86* (1964) 2961.

und

Hier tritt also intermediär ein *Carbeniumion* auf.

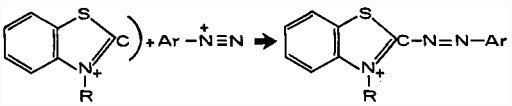
Der Übergang Carben → Carbenium ist völlig in Einklang mit Regel C-82.4 der oben erwähnten neuen I.U.P.A.C.-Regeln 1965.

82.4—An organic cation formed by addition of a proton to an unsaturated hydrocarbon is named by adding "-ium" to the name of the hydrocarbon, with elision of terminal "e" if present.

Examples:

Ethenium	$CH_3—CH_2^+$
Benzenium	$C_6H_7^+$

3. Eine andere nukleophile Reaktion ist die Umsetzung einer Diazoverbindung mit einem energiearmen Carben, wofür WANZLICK[15] nachstehendes interessantes Beispiel gab.



Analog reagiert Dimethoxycarben[16], das wir als nukleophiles Carben folgenderweise formulieren:

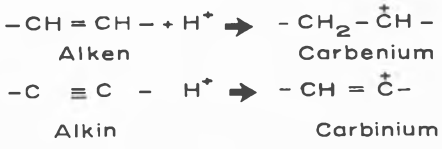
V. Carbinium = Carbenium mit KZ 2

Im zitierten Vortrag betrachtete WIZINGER zwei einatomige Grundchromophore, abgeleitet vom koordinativ ungesättigten C mit Elektronensextett:

Einatomige Grundchromophore:

mit KZ 3: $>C—]^+$ Carbenium-C
mit KZ 2: $—C=]^+$ Nomenklatur noch ausstehend

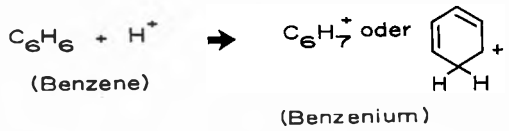
Wir sahen vorher, daß ein *Alken* unter Aufnahme eines Protons in ein *Carbeniumion* übergeht. Aus Analogiegründen werden wir die Bezeichnung *Carbinium* für das Ion vorschlagen, welches nach der Reaktion Alkin + Proton entsteht.



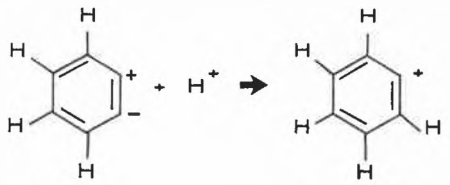
A) Benzinium

Analog erhält man aus Benzol (engl. = *benzene*) das Benzeniumion

[15] H.W. WANZLICK und H.J. KLEINER, *Angew. Chem. 75* (1963) 1204.
[16] R.W. HOFFMANN und H. HÄUSER, *Tetrahedron Letters 21* (1964) 1365.

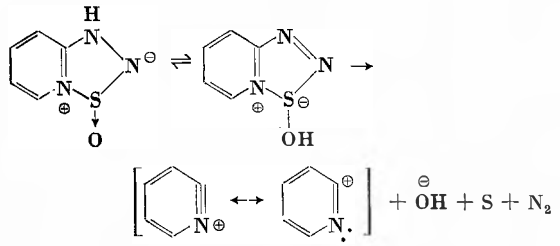


und aus Benz-in das Benziniumion.

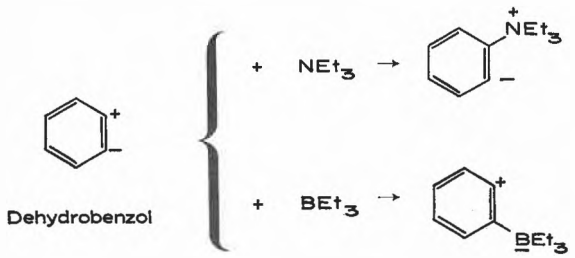


Dieses nennt man auch Phenylkation. Der Übergang Benzyn → Benzynium stellt ein weiteres Beispiel für Regel C–82.4 dar.

Für *o*-Dehydroaromaten (auch Arine genannt) mit Heteroatomen im Ring wurde die Bezeichnung Hetarine vorgeschlagen. Hetarinium-Ionen wurden von KAUFFMANN[18] bei der thermischen Zersetzung von Thiatriazolo-(5,4-a)-pyridin-3-oxyd als intermediäre Ionen angenommen.



Das Verhalten von Dehydrobenzol (Benz-in) gegenüber nukleophilen und elektrophilen Reagenzien wurde durch WITTIG[19] eingehend untersucht. Über seine dipolare Grenzform vereinigt sich freies Dehydrobenzol mit Triäthylamin zum Ylid C (mit Carbiniat-C-Atom) und mit dem stark elektrophilen Triäthylbor zum Addukt D (mit Carbinium-C-Atom).



Man kann Benzyn auch als ein Dipolarophil in der 1,3-dipolaren Addition einsetzen[20].

* Der Ausdruck «Benzyn» wurde in Anlehnung an das englische «benzyne» von E. F. JENNY[17] angewandt.

[17] E. F. JENNY und J. D. ROBERTS, *Helv. Chim. Acta 38* (1955) 1248.

[18] T. H. KAUFFMANN, *Angew. Chem. 77* (1965) 568, *Chem. Ber. 96* (1963) 2519.

[19] G. WITTIG und E. BENZ, *Chem. Ber. 92* (1959) 1999.

[20] R. HUISGEN und R. KNORR, *Naturwiss. 48* (1961) 716.

B) Acetylene

Auch Acetylene reagieren über ihre dipolaren Carbinium-Grenzformen in der 1,3-Dipolaraddition. Die Reaktion mit Carbäthoxycarben führt z. B. zur Bildung von Furanen:

C) Diphenylcarben

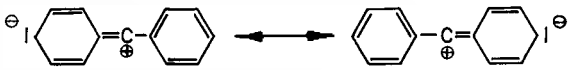
1. In einer Arbeit über das nukleophile Verhalten des Diphenylcarbens glaubte KIRMSE[21] den Nachweis erbracht zu haben, daß Diphenylcarben (durch Photolyse von Diphenyldiazomethan in alkoholischer Lösung erzeugt) unter Aufnahme eines Protons in das Diphenylcarbenium-Ion übergeht,

$$(C_6H_5)_2C| + H^{(+)} \rightarrow C_6H_5\overset{(+)}{C}H{-}C_6H_5$$

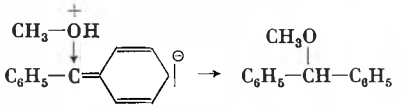
das dann mit nukleophilen Anionen weiter reagiert.

BETHELL[22] *et al.* haben den thermischen Zerfall des Diphenyldiazomethans in Acetonitril/Wasser(Alkohol)-Mischungen untersucht. Sie haben Argumente gegen eine Carben-Protonierung vorgebracht und folgern, daß sich Diphenylcarben nicht als ein nukleophiles, sondern als ein elektrophiles Carben verhält.

Dieses elektrophile Carben können wir am besten durch die folgende Mesomerie veranschaulichen, wobei in dem zentralen Kohlenstoffatom ein Beispiel eines Carbiniumkohlenstoffs vorliegt.



In Gegenwart von Methanol (bei KIRMSE) wird die Lücke am zentralen Kohlenstoffatom durch das einsame Elektronenpaar des Sauerstoffs aufgefüllt. Die nachfolgende oder gleichzeitige Wanderung des Protons liefert dann Benzhydryläther in hoher Ausbeute.



Diesen elektrophilen Angriff des Diphenylcarbens auf Alkohol hat KIRMSE[23] vorerst in Betracht gezogen. Da aber Amine die Autoxydation der Diphenylcarben-Molekel nicht unterbinden, meint KIRMSE[21], daß sich Diphenylcarben nukleophil verhält.

Die Reaktion mit Wasser verläuft analog und liefert in den BETHELLschen Untersuchungen Diphenylmethanol. Stark nukleophile Agenzien (Wasser, Alkohol oder Diphenyldiazomethan) reagieren schnell mit Di-

[21] W. KIRMSE, *Liebigs Ann. Chem. 666* (1963) 9.

[22] D. BETHELL *et al.*, *J. Chem. Soc.* (1965) 2466.

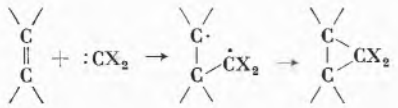
[23] W. KIRMSE *et al.*, *Liebigs Ann. Chem. 614* (1958) 19.

phenylcarben im Singulettzustand und bieten dem Carben keine Gelegenheit, in den Triplettzustand (der mit Sauerstoff reagiert) überzugehen.

2. Beim Umsatz mit Olefinen gibt Diphenylcarben bekannterweise keine stereospezifische Addition; deswegen muß hier das Carben im Triplettzustand vorliegen. BETHELL zufolge ist das Olefin weniger nukleophil als die Hydroxylverbindungen, so daß «spin inversion» auftreten kann:

$$Ph_2C\uparrow\downarrow \rightarrow Ph_2C\uparrow\uparrow$$

Für die nicht stereospezifische Addition dieses Diradikals an Doppelbindungen wird ein Zweistufenmechanismus postuliert:



In der Segmentschreibweise können wir die Spinumwandlung durch Abb. 7 wiedergeben.

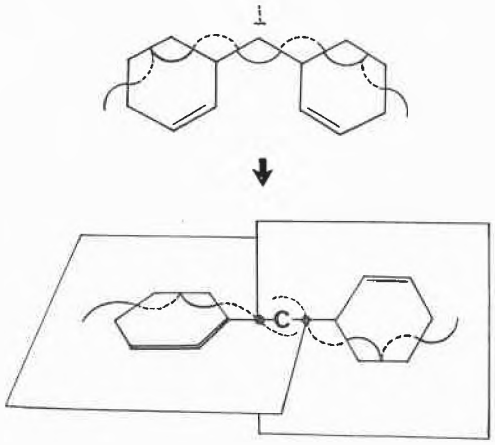


Abb. 7. Singulett–Triplett-Übergang. Die beiden ungepaarten Elektronen sind diagonal um das Carbenkohlenstoffatom herum angeordnet (wie in Abb. 5)

Im Triplettzustand liegen die beiden Molekülhälften in senkrecht aufeinanderstehenden Ebenen. Diese Raumanordnung wurde von ETTER[24] *et al.* postuliert, der ebenfalls die Benennung Methylenderivate für Triplettcarbene vorschlägt.

D) Weitere Beispiele

Einem weiteren Beispiel eines Carbiniumkohlenstoffs begegnen wir im Acetylkation (Acetylium) und Formylkation.

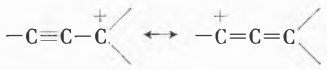
$$CH_3-\overset{+}{C}=O \quad \text{und} \quad H-\overset{+}{C}=O$$

Neuerdings betrachtet DENO[25] die Acylkationen als «commonplace chemical species».

Carbinium-C-Atome finden wir auch in den Nitriliumsalzen, z.B. den N-Phenylbenzonitriliumsalzen von MEERWEIN[26]. Diese setzen sich mit nukleophilen Agenzien zu Oxoniumsalzen um.

$$C_6H_5-\overset{+}{C}=N-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5-\underset{\underset{Et-O-Et}{|}}{\overset{+}{C}}=N-C_6H_5$$

Zwischen Carbinium und Carbenium wird von RICHEY[27] *et al.* Mesomerie angenommen (d.h. für das Tripropinylcarbenium-Ion):



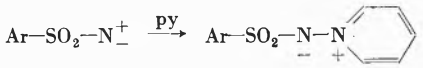
VI. Azenium, Oxenium und Sulfenium

A) Azenium

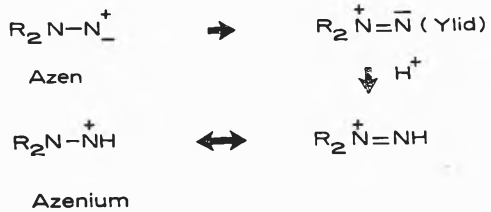
Schließlich wollen wir darauf hinweisen, daß in enger Verwandtschaft mit den Carbenen die Derivate von einwertigem Stickstoff stehen: die Azene (auch Nitrene genannt; für eine Übersicht siehe Ref.[28]). Azene und Carbene sind isoelektronisch. Man formuliert die Erstgenannten als $R-\bar{\underline{N}}$, doch besser wäre $R-\bar{N}^{+}_{-}$ (wie für Carben). Auch hier kann das reelle oder virtuelle Segment mit anderen Segmenten konjugieren, so daß sich die beiden Ladungen weiter trennen und sich der 1,1-Dipol in einen 1,3-Dipol umwandelt.

1. HUISGEN[29] zeigte, daß die 1,3-Cycloaddition von Äthoxy-carbonylazen an Dreifachbindungen zu 2-Äthoxy-oxazolen führt.

Reaktionen von Acylazenen und Sulfonylazenen mit nukleophilen Partnern (Dimethylsulphide oder Amine) sind von HORNER[30] untersucht worden.



2. Wie bei den Carbenen von WANZLICK kann auch den Azenen durch Einführung genügend starker Elektronendonatoren (z.B. Aminogruppen) ein nukleophiler Charakter verliehen werden. Protonanlagerung gibt dann Azenium



[24] R.M. ETTER *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 1008.
[25] N.C. DENO *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc. 86* (1964) 4370.
[26] H. MEERWEIN, *Chem. Ber. 89* (1956) 209.
[27] H.G. RICHEY *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc. 87* (1965) 4017.
[28] R.A. ABRAMOVITCH und B.A. DAVIES, *Chem. Rev. 64* (1964) 149.
[29] R. HUISGEN, *Chem. Ber. 98* (1965) 2985.
[30] L. HORNER, *Angew. Chem. 75* (1963) 707 = *Intern. Edit. 2* (1963) 599.

Fälschlicherweise verwendet hier McBRIDE[31] die Bezeichnungen 1,1-Dialkyldiazen und 1,1-Dialkyldiazenium-Ion. Dieses Beispiel schildert den Übergang Azen → Azenium.

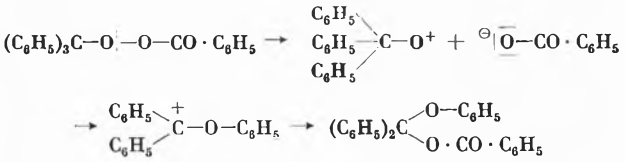
In dem zitierten Vortrag von WIZINGER[6] findet man zahlreiche Beispiele von Farbstoffen mit Azeniumchromophor.

B) Oxenium

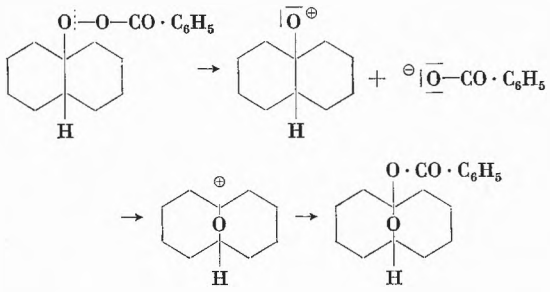
WIZINGER (*l.c.*, S. 103) betrachtet auch Sauerstoff mit der Koordinationszahl 1

Dieses elektropositive Sauerstoffion mit KZ 1 und Elektronensextett dürfte nach WIZINGER an der Mesomerie bestimmter Farbsalze beteiligt sein, die man durch Oxidation von *p*-Dimethyl-aminophenol und analogen Verbindungen erhält.

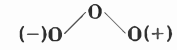
1. CRIEGEE[32] entwickelte Vorstellungen über die Polarisation von O—O-Bindungen. Bei der Spaltung von tertiären Peroxydestern erfolgt eine Umlagerung von «kationischem Sauerstoff» in ein Carbeniumion, wobei sich das Sauerstoffatom in eine C—C-Bindung einschiebt. Charakteristische Beispiele hierfür sind die Umlagerungen der Benzoate des Triphenylmethylhydroperoxyds



und des Dekalinperoxyds



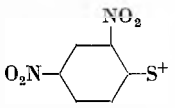
2. Ozon wird ebenfalls mit einem Oxeniumsauerstoff formuliert,



falls dieses nach MEINWALD[33] mit einer (polarisierten) Doppelbindung reagiert.

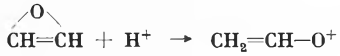
C) Sulfenium

1. Beispiel eines Sulfeniumions ist das Dinitrophenylsulfeniumion von KHARASCH[34].



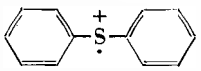
Nach OPITZ[35] kann man *in situ* erzeugte Sulfene $RCH{=}SO_2$ durch Cycloaddition an Enamine abfangen. Eine *logische Rechtschreibung* Sulfen → Sulfenium kann man hier nicht befürworten, weil das Sulfen kein Elektronensextett aufweist Ylidform .

Dasselbe kann man von Oxen (= Oxiran) behaupten, obwohl hier eine Reaktion unter Bildung von Oxeniumsauerstoff



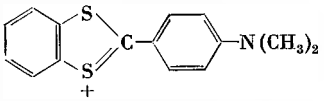
denkbar ist.

2. In Anlehnung an Carbinium und Nitrilium könnte man das Sauerstoffatom in als Oxiniumsauerstoff bezeichnen. Als Sulfiniumsalze beschreibt SCHMIDT[36] organische Schwefel-Radikalionen wie



Weil das Schwefelatom in diesem Falle ein Elektronenseptett besitzt, scheint uns die Bezeichnung «Sulfinium» nicht glücklich gewählt.

3. NEUNHOEFFER[37] schließlich beschreibt Farbstoffe mit einer Sulfenium-Grenzstruktur,



die in ihren Eigenschaften weitgehend mit den von WIZINGER und SODER beschriebenen Homologen übereinstimmen. Alle diese Farbstoffe sind in Wirklichkeit «Sulfoniumsalze», wie auch SODER und WIZINGER[38] in ihrer ersten Mitteilung «Über Benzdithiyliumfarbstoffe» betont haben.

Herrn Prof. Dr. W. KIRMSE, Marburg an der Lahn, und Herrn Doz. Dr. G. KÖBRICH, Heidelberg, möchte ich für wertvolle Hinweise sehr danken. Unser Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr. P. E. VERKADE, für die Zusendung der Druckproben der IUPAC-Nomenklaturregeln 1965.

[31] W. R. McBRIDE und E. M. BENS, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 5546.
[32] R. CRIEGEE, *Liebigs Ann. Chem. 560* (1948) 127. – *Fortschr. Chem. Forsch. 1* (1950) 508 und 552.
[33] J. MEINWALD, *Chem. Ber. 88* (1955) 1889.
[34] N. KHARASCH *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 6035.
[35] G. OPITZ *et al.*, *Liebigs Ann. Chem. 684* (1965) 92.
[36] U. SCHMIDT *et al.*, *Angew. Chem. 72* (1960) 708.
[37] O. NEUNHOEFFER und A. NOWAK, *Naturwiss. 45* (1958) 491.
[38] L. SODER und R. WIZINGER, *Helv. Chim. Acta 42* (1959) 1733.

Zur Umwandlung von Triazatrimethincyaninen in Azamethincyanine (Kinetik und Chemismus)[1,2]

Von H. Balli und F. Kersting[3]

Chemisches Institut der Universität Marburg an der Lahn (DBR)

Summary

Benzothiazole-triazatrimethinecyanines **1, 3, 5** are almost stable at 200 °C in dry solvents as *o*-Dichlorobenzene and Benzonitrile, but in solvents containing water change to Azamethinecyanines **2, 4, 6** by eliminating nitrogen. The transformation of Bis[3-ethyl-benzothiazole(2)]-triazatrimethinecyanine-perchlorate 11 to Bis[3-ethyl-benzothiazole(2)]-azamethinecyanine-perchlorate 12 in Dimethylsulfoxide/water-mixture, 80 °C, buffered by Ethyl-diisopropyl-amine/Ethyl-diisopropylammonium-perchlorate (μ = 0,1 M) has been measured.

The reaction follows the kinetic system:

$$A + OH^{\ominus}\,(H_2O) \xrightarrow{k_1,\ k_1'} O + J + N_2\,(+ H^{\oplus})$$

$$A + J \xrightarrow{k_2} M + J + N_2$$

$$JH^{\oplus} \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} J + H^{\oplus}$$

A: Triazacyanine 11
O: 2-Oxo-3-ethyl-benzothiazoline 9
J: 2-Imino-3-ethyl-benzothiazoline 10
M: Azacyanine 12

The appearent rate constants could be estimated:

$$a = k_1 \cdot [OH^{\ominus}] + k_1' \cdot [H_2O] = (6{,}3 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$$

$$b = k_2 \cdot \frac{K}{K + [H^{\oplus}]} = 8{,}1 \pm 0{,}4\ \text{M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

As a probable mechanism of the transformation of 11 to 12 we postulate a competing hydrolysis (by $OH^{\ominus}$, H_2O) and autocatalytic iminolysis (by 10).

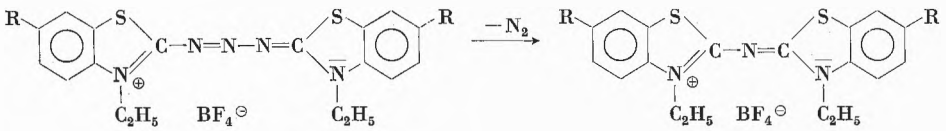
Einleitung

Die relativ junge Verbindungsklasse der Triazatrimethincyanine[4-6], färberisch an Bedeutung gewinnend[6,7], birgt einige Vertreter mit dem Benzthiazolsystem, die durch eine eigenartige Instabilität ausgezeichnet sind.

So zeigt beispielsweise Bis-[3-äthyl-benzthiazol-(2)]-triazatrimethincyanin-fluoroborat 1 in wasserfreien, inerten Lösungsmitteln wie *o*-Dichlorbenzol und Benzonitril eine für eine Polystickstoffverbindung ungewöhnlich hohe thermische Stabilität, die sich darin äußert, daß noch nach achtstündigem Erhitzen in wasserärmstem Benzonitril auf 200 °C 93% des Farbsalzes 1 wiedergewinnbar sind. Diese hohe thermische Stabilität geht jedoch sofort verloren, wenn geringe Wassermengen im Lösungsmittel vorhanden sind. In einer ungewöhnlich glatten, stöchiometrisch so einfach scheinenden Reaktion (1) wandelt sich das Farbsalz 1 z.B. beim Erhitzen in wasserhaltigem Dimethylformamid (DMF) unter Stickstoffeliminierung in hohen Ausbeuten in das stark fluoreszierende Azamethincyanin 2 um.

Auch substituierte Benzthiazolderivate erleiden diese Zerfallsreaktion, wie die Beispiele 3 und 5 zeigen.

Uns interessierte der Reaktionsmechanismus, der in der vorliegenden Arbeit durch präparative und kinetische Untersuchungen eine überraschende Abklärung fand. Schon früher[6] war für das Verbindung 1 entsprechende α,γ-Diazatrimethincyanin ein Zerfall in das Azamethincyanin beobachtet worden.



(1)

1 R = H
3 Cl
5 CH_3O

2 R = H (90%)
4 Cl (88%)
6 CH_3O (82%)

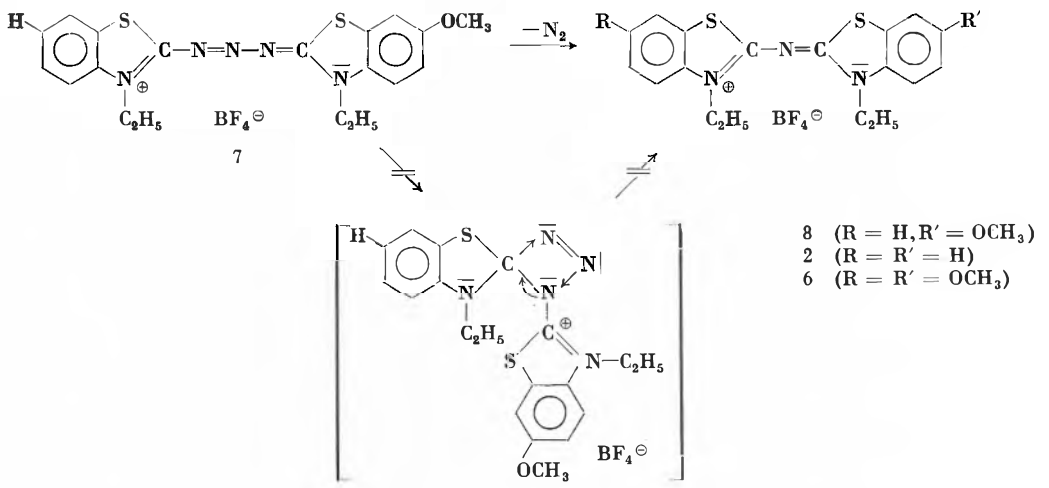
Präparative Untersuchungen

Die für die Untersuchungen benötigten Farbsalze 3, 5 und 7 wurden über die Azidiniumsalze in Anlehnung

[1] VI. Mitteilung zur Chemie der Azidiniumsalze. Eingegangen am 29. Juli 1966.
[2] Vorgetragen auf der Chemiedozententagung in Braunschweig (1963), vgl. *Angew. Chem. 75* (1963) 673; *Angew. Chem.* (internat. Ed.) *2* (1963) 484.
[3] Mitbearbeiter des präparativen Teiles.
[4] H. Balli, *Liebigs Ann. Chem. 647* (1961) 11. H. Balli und F. Kersting, *Liebigs Ann. Chem. 663* (1963) 96.
[5] A. J. Kiprianow, W. J. A. Potschinok und A. J. Tolmatschew, *Ukrain. Chem. J. 15* (1949) 460 (ref. *Chem. Zbl. 1955*, 8153).
[6] J. Voltz, *Angew. Chem. 74* (1962) 680.
[7] J. Voltz und W. Bossard, DAS. 1 069 563 von 11. November 1958, J. R. Geigy AG *(Chem. Zbl. 1960*, 13531*)*.

an *l.c.*[4, 8] hergestellt. Die Möglichkeit eines wasserkatalysierten intramolekularen Zerfalls nach (2) konnten wir durch Studium am unsymmetrisch substituierten Farbsalz 7 ausschließen.

Einen ersten Einblick in den Zerfallsmechanismus ließ eine sorgfältige Analyse der Nebenprodukte zu. Bei der Zerfallsreaktion von 1 in wasserhaltigem Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid zu 2 konnten 2-Oxo-3-äthyl-

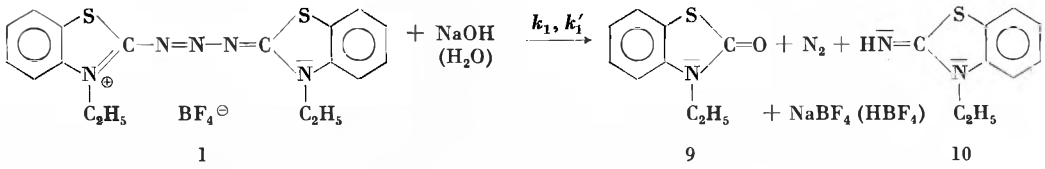


(2)

8 (R = H, R′ = OCH_3)
2 (R = R′ = H)
6 (R = R′ = OCH_3)

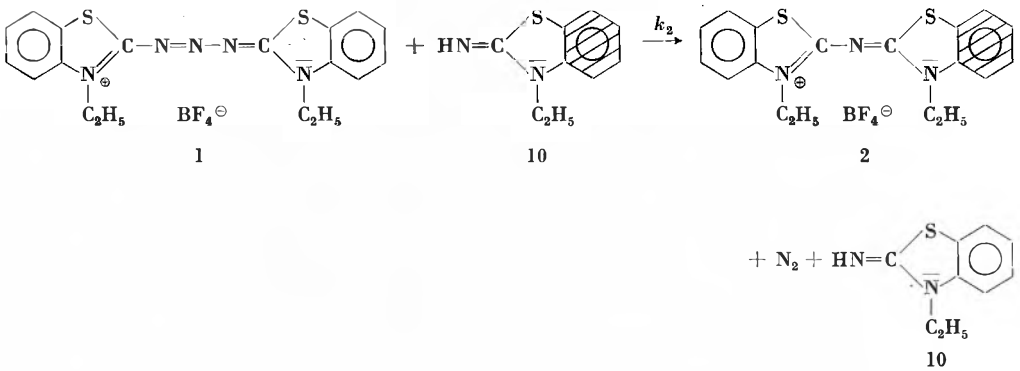
Bei dem Zerfall des Farbsalzes 7 entstehen nicht allein das Azamethincyanin 8, wie es eine intramolekulare Reaktion nach (2) fordert, sondern auch die Azamethincyanine 2 und 6, die sich papierchromatographisch trennen und mit authentischen Proben identifizieren ließen. Eine in Erwägung zu ziehende Äquilibrisierung von 8 zu 2 und 6 unter den Reaktionsbedingungen konnte durch Kontrollversuche ausgeschlossen werden.

benzthiazolin 9 und 2-Imino-3-äthyl-benzthiazolin 10 nachgewiesen werden. 9 und 10 aber sind *Hydrolyseprodukte* von 1[9], so daß der Verdacht auf eine *konkurrierende Hydrolyse* (3) in der komplexen Zerfallsreaktion bestand:



(3)

Reaktion (3) erklärt auch zwanglos die Notwendigkeit von Wasser für den Ablauf der Zerfallsreaktion zum Azamethincyanin 2, das sich in einer mit (3) konkurrierenden «Iminolyse» durch die Base 10 nach (4) bilden könnte:



(4)

[8] H. Balli und F. Kersting, *Liebigs Ann. Chem. 663* (1963) 103.
[9] H. Balli, unveröffentlichte Versuche.

Die konkurrierenden Reaktionsschritte (3) und (4) sind sicher komplexen Charakters[9], mit den *RG*-Konstanten 2. Ordnung k_1 (Hydrolyse von 1 durch das Hydroxidion), k_1' (Hydrolyse von 1 durch Wasser) und k_2 («Iminolyse» von 1 durch die Base 10). Der autokatalytische Charakter von (4), durch die Base 10 verursacht, verdient Aufmerksamkeit.

Reaktionskinetische Untersuchungen

Der mit den Reaktionsschritten (3) und (4) postulierte Mechanismus der Zerfallsreaktion des Triazatrimethincyanins 1 in 2, Stickstoff und Spuren von 9 und 10 sollte in reaktionskinetischen Untersuchungen exakt abgeklärt werden.

Es wurde die zeitliche Konzentrationsänderung von Bis-[3-äthylbenzthiazol-(2)] triazatrimethincyanin-perchlorat 11 (A) bei 80 °C in Dimethylsulfoxid, das einen Zusatz von Wasser ($5 \cdot 10^{-1}$ m) und das Puffersystem der «Hünig-Base»[10] Äthyldiisopropyl-amin/Äthyl-diisopropylammoniumperchlorat (10^{-1} m) enthielt, spektralphotometrisch bei $\lambda = 485$ mμ im Konzentrationsbereich von $[A]_0 = (1\text{–}20) \cdot 10^{-3}$ m verfolgt.

Unter Zugrundelegung des postulierten Mechanismus (3) und (4), dem das kinetische Schema (5) entspricht,

$$\begin{aligned} A + OH^{\ominus}(H_2O) &\xrightarrow{k_1, k_1'} O + J + N_2(+H^{\oplus}) \\ A + J &\xrightarrow{k_2} M + J + N_2 \qquad (5) \\ JH^{\oplus} &\underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} J + H^{\oplus} \end{aligned}$$

A: Bis-[3-äthyl-benzthiazol-(2)]-triazatrimethincyanin-perchlorat 11
M: Bis-[3-äthyl-benzthiazol-(2)]-azamethincyanin-perchlorat 12
O: 2-Oxo-3-äthyl-benzthiazolin 9
J: 2-Imino-3-äthyl-benzthiazolin 10

konnten die kinetischen Gleichungen für das gepufferte Reaktionssystem (5) ($[OH^{\ominus}]$, $[H_2O]$ = const) abgeleitet werden[11].

Für die zeitliche Konzentrationsabhängigkeit von A gilt danach (6):

$$\log \frac{[A]}{[A]_0} = -\frac{r \cdot t}{2{,}303} - 2 \cdot \log \frac{r + a + (r-a) \cdot \exp[-r \cdot t]}{2r} \qquad (6)$$

mit

$$r = a \cdot \sqrt{1 + 2\,[A]_0/q} \qquad (7)$$

$$q = a/b \qquad (8)$$

$$a = k_1\,[OH^{\ominus}] + k_1'\,[H_2O] \qquad (9)$$

$$b = k_2 \cdot \frac{K}{K + [H^{\oplus}]} \qquad (10)$$

r ist ein für die graphische Bestimmung der scheinbaren *RG*-Konstanten a und b eingeführter Parameter, q der Quotient aus a und b.

[10] S. Hünig und M. Kiessel, *Chem. Ber. 91* (1958) 380.
[11] Vgl. Anhang zu dieser Arbeit.

Für die relative Azamethincyaninausbeute $[M]_\infty \cdot 100 / [A]_0 = M_\infty\%$ läßt sich eine charakteristische Abhängigkeit von q und $[A]_0$ ableiten (11)[11].

$$M_\infty\% = 100\left(1 + \frac{q - \sqrt{q^2 + 2q[A]_0}}{[A]_0}\right). \qquad (11)$$

Aus den Gleichungen (6) und (11) lassen sich die gewünschten Konstanten a und b nach (12), (13), (14) und (15) ermitteln:

$$q = [A]_0\left(\frac{50}{M_\infty\%} + \frac{M_\infty\%}{200} - 1\right). \qquad (12)$$

$$r = -2{,}303 \cdot \lim_{t \to \infty} d \log [A]_t / dt. \qquad (13)$$

$$a = r/\sqrt{1 + 2\,[A]_0/q}. \qquad (14)$$

$$b = a/q. \qquad (15)$$

Beziehung (12) liefert aus Meßwerten ($[A]_0$, $M_\infty\%$) q. r läßt sich nach (13) zunächst näherungsweise graphisch aus dem Grenzwert des Richtungsfaktors der Funktion (6) bestimmen und mit Hilfe des Iterationsverfahrens unter Zuhilfenahme von Meßwertpaaren $[A]/t$ und Funktion (6) in einen genaueren Wert überführen. Eine Parameterapproximation mit Hilfe eines Digitalrechners nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme führte eleganter zum Ziel[12]. Damit ist über (14) a, über (15) b bestimmt.

In Abb. 1 findet sich ein repräsentatives Diagramm von Meßwerten. Die Übereinstimmung der Meßpunkte mit der eingezeichneten Funktion (6) unter Verwendung der ermittelten Funktionsparameter ist erstaunlich gut.

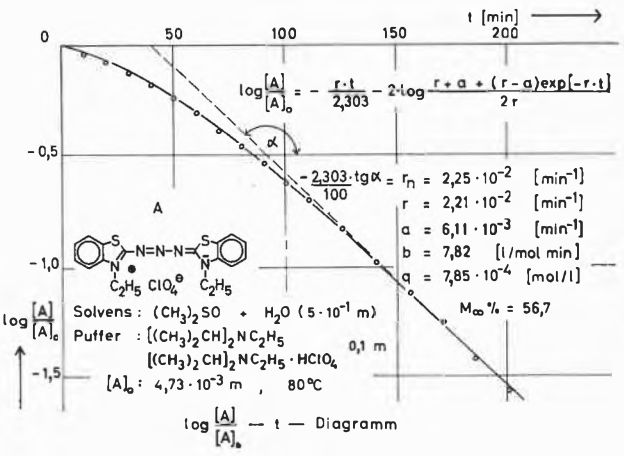


Abb. 1

Bei einer Variation der Anfangskonzentration des Farbstoffs A um mehr als eine Zehnerpotenz zeigen die ermittelten scheinbaren *RG*-Konstanten des Systems (5) mit

[12] Wir danken Herrn Dr. H. D. Försterling, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg, für die Durchführung der Rechnungen.

$$\bar{a} = 6{,}3 \cdot 10^{-3}\ [\text{min}^{-1}]\ (\pm 3\%)$$

$$\bar{b} = 8{,}1\ [\text{l/Mol} \cdot \text{min}]\ (\pm 5\%)$$

noch eine befriedigende Konstanz.

Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der unter Variation der Anfangskonzentration $[A]_0$ aus nach Abb. 1 analogen Messungen gewonnenen abgerundeten Parameter a, b sowie die Werte für $M_\infty\%$ und q.

Tabelle 1. Meßwerttabelle der *RG*-Konstanten

$[A]_0 \cdot 10^3$[m]	$a \cdot 10^3$[min^{-1}]	b[m$^{-1}\cdot$min^{-1}]		$q \cdot 10^4$[m]	$M_\infty\%$
0,945	6,0	8,7	(8,75)*	7,0	31,7
1,89	7,1	9,2	(9,13)	7,7	41,8
4,73	6,1	7,8	(7,94)	7,8	56,7
9,45	6,0	7,9	(7,94)	7,6	67,3
18,9	6,4	6,7	(6,75)	9,5	73,0
	$\overline{6{,}3}$	$\overline{8{,}1}$	$\overline{(8{,}1)}$	$\overline{7{,}9}$	

* Durch Parameterapproximation aus Funktion (6) und Meßwerten mittels eines Digitalrechners nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme bestimmt.

Die Werte von a, b, q und $M_\infty\%$ in Tabelle 1 sind Mittelwerte aus mindestens zwei Messungen. Abb. 2 zeigt in einem $M_\infty\%/[A]_0$-Diagramm die gute Übereinstimmung der Meßpunkte mit der nach (11) geforderten Kurve.

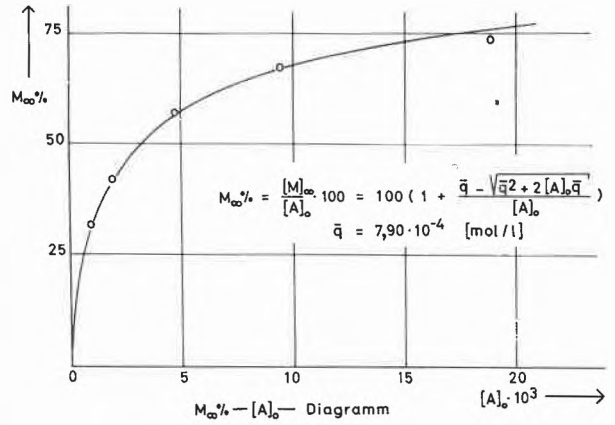


Abb. 2

Die Kinetik der autokatalytischen, konkurrierenden Folgereaktion (5) läßt sich wesentlich vereinfachen und auf ein System 1. Ordnung reduzieren, wenn neben $[OH^\ominus]$ und $[H_2O]$ auch [J] konstant ist.

Hierbei geht (6) in (16) über:

$$\log \frac{[A]}{[A]_0} = -\frac{a + b\,[J]}{2{,}303} \cdot t. \qquad (16)$$

Außerdem gilt:

$$\frac{[M_\infty]}{[A]_0 - [M_\infty]} = \frac{b\,[J]}{a}. \qquad (17)$$

Die Bedingung [J] = const erreicht man für den hier behandelten Triazatrimethincyanin-Zerfall durch Zugabe einer Überschußkonzentration $[J]_0$ an J gegenüber A zum Reaktionssystem. Abb. 3 zeigt mit dem $\log[A]/[A]_0$-t-Diagramm einer repräsentativen Messung den exakten Übergang zum kinetischen System 1. Ordnung.

Die Übereinstimmung des aus Abb. 3 ablesbaren Wertes der scheinbaren *RG*-Konstanten b mit $\bar{b}$ ist sehr gut, während a mit $8{,}4 \cdot 10^{-3}$ [min^{-1}] gegenüber $\bar{a}$ um

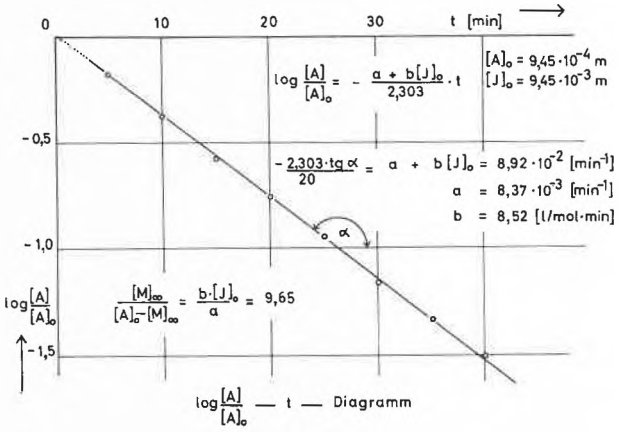


Abb. 3

etwa 30% zu hoch liegt, wahrscheinlich bedingt durch die starke Meßfehlerbelastung, die durch den großen Wert des Quotienten (17) $b\,[J]_0/a$ eingeht.

Diskussion des Reaktionsmechanismus

Die reaktionskinetischen Ergebnisse unserer Untersuchungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem kinetischen Schema (5) und damit auch mit den postulierten Reaktionsschritten (3) und (4).

Die Zerfallsreaktion des Triazatrimethincyanins 11 in das Azamethincyanin 12 und Stickstoff analog (1) ist als konkurrierende Hydrolyse und Iminolyse aufzufassen.

Neben der Hydrolyse von 11, die in langsamer Reaktion zu Stickstoff, den Nebenprodukten 2-Oxo-3-äthyl-benzthiazolin 9 und 2-Imino-3-äthyl-benzthiazolin 10 führt[9], findet konkurrierend durch die neugebildete Iminbase 10 eine nukleophile heteroaromatische Substitution an 11 statt, wobei sich das Azamethincyanin 12 bei geeigneten Konzentrationsbedingungen als Hauptprodukt bildet und unter Rückbildung des «katalysierenden» Imins 10 Stickstoff eliminiert wird. Damit ist die Möglichkeit der Umwandlung von 11 durch Spuren von 10 gegeben. Den Reaktionsschritten (3) und (4) sind die Pseudo-*RG*-Konstanten

$$a = k_1\,[OH^\ominus] + k_1'\,[H_2O] \quad \text{bzw.} \quad b = k_2 \cdot \frac{K}{K + [H^\oplus]}$$

zuzuordnen. Die mangelnde Kenntnis der Hydroxidionenkonzentration gestattet die Ermittlung von k_1 und k_1' nicht, während $k_2 = b$ sein sollte, da bei Raumtemperatur die Relation $K \gg [H^\oplus]$ nachgewiesen werden konnte.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG (Ludwigshafen) für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen.

Anhang

Ableitung der kinetischen Gleichungen zum kinetischen System (5) für den Fall: $[OH^{\ominus}]$, $[H_2O]$ = const. Man setzt:

$$[A] = x,\ [J] = y,\ a = k_1[OH^{\ominus}] + k_1'[H_2O],$$
$$f = k_2,\ c = a \cdot K/K + [H^{\oplus}]$$

unter Berücksichtigung des Dissoziationsgleichgewichts von $J/JH^{\oplus}$:

$$[J]_0 = [J](K + [H^{\oplus}])/K, \text{ wobei } [J]_0 = [J] + [JH^{\oplus}].$$

Die Zeitgleichungen lauten:

$$-dx/dt = ax + f \cdot x \cdot y, \text{ Anfangsbedingungen: } y(0) = 0 \quad (18)$$
$$+dy/dt = c \cdot x \qquad x(0) = x_0 = [A]_0 \quad (19)$$

Man differenziert (19) zu:

$$-d^2y/dt^2 = -c \cdot dx/dt \text{ und setzt (18) ein:} \quad (20)$$
$$-d^2y/dt^2 = c(ax + fxy), \text{ man setzt (19) in (21):} \quad (21)$$
$$-d^2y/dt^2 = (a + fy) \cdot dy/dt. \quad (22)$$

Man setzt:

$$dy/dt = p(y[t]) \quad (23)$$
$$d^2y/dt^2 = p \cdot \frac{dp}{dy} = p \cdot p' \quad (24)$$

(23), (24) in (22) ergibt:

$$-p \cdot p' = (a + fy) \cdot p. \text{ Man integriert (25):} \quad (25)$$
$$-p = a \cdot y + f/2 \cdot y^2 + c_1 \text{ und erhält mit den} \quad (26)$$

Anfangsbedingungen: $y(0) = 0$, $dy/dt(0) = c \cdot x_0 \rightarrow c_1 = -cx_0$

$$-dy/dt = f/2 \cdot y^2 + ay - cx_0 \quad (27)$$

Integration nach Separierung der Variablen ergibt:

$$-2/f \int \frac{dy}{y^2 + \frac{2a}{f} \cdot y - \frac{2cx_0}{f}} = t + c_2. \quad (28)$$

Integration durch Partialbruchzerlegung ergibt über:

$$y_{1,2} = -\frac{a}{f} \pm \sqrt{\frac{a^2}{f^2} + \frac{2cx_0}{f}};$$

$$\frac{1}{(y-y_1)(y-y_2)} = \frac{A}{y-y_1} + \frac{B}{y-y_2}$$

$$A = \frac{1}{y_1 - y_2}, \quad B = -\frac{1}{y_1 - y_2}$$

$$\frac{2}{f(y_1-y_2)}\left[\int \frac{dy}{y-y_1} - \int \frac{dy}{y-y_2}\right] = -(t + c_2) \text{ mit} \quad (29)$$

$$-c_2 = \frac{2}{f(y_1-y_2)} \ln y_1/y_2$$

$$\frac{y-y_1}{y-y_2} = e^{-f/2(y_1-y_2)(t+c_2)} \quad (30)$$

$$y = \frac{y_1 - y_2 \cdot E}{1-E} \text{ mit } E = e^{-f/2 \cdot (y_1-y_2)(t+c_2)} \quad (31)$$

Differenziation von (31) ergibt:

$$dy/dt = \frac{(1-E) \cdot y_2 \cdot E \cdot f/2 \cdot (y_1-y_2) - (y_1 - y_2 \cdot E) \cdot E \cdot f/2 \cdot (y_1-y_2)}{(1-E)^2} \quad (32)$$

$$-dy/dt = f/2(y_1-y_2)^2 \cdot \frac{E}{(1-E)^2} \quad (33)$$

Aus (33) und (19) folgt:

$$x = -f/2c \cdot (y_1-y_2)^2 \cdot \frac{y_1/y_2 \cdot e^{-f(y_1-y_2) \cdot t/2}}{(1-y_1/y_2 \cdot e^{-f(y_1-y_2)\,t/2})^2} \quad (34)$$

$$\text{mit } \frac{y_1-y_2}{2} = \frac{\sqrt{a^2 + 2fcx_0}}{f} \text{ und } y_1/y_2 = \frac{\sqrt{a^2 + 2fcx_0} - a}{\sqrt{a^2 + 2fcx_0} - a}$$

Man setzt $\sqrt{a^2 + 2fcx_0} = r$ und erhält

$$x(t) = x_0 \cdot e^{-rt} \cdot \left(\frac{2r}{r + a + (r-a) \cdot e^{-rt}}\right)^2 \quad (35)$$

$$\ln \frac{x}{x_0} = -r \cdot t - 2 \cdot \ln \frac{r + a + (r-a) \cdot e^{-rt}}{2r} \quad (36)$$

oder

$$\log \frac{[A]}{[A]_0} = -\frac{r \cdot t}{2{,}303} - 2 \cdot \log \frac{r + a + (r-a) \cdot \exp[-rt]}{2r} \quad (6)$$

Es gilt die stöchiometrische Beziehung:

$$[M] = [A]_0 - [A] - [J] \cdot \frac{K + [H^{\oplus}]}{K} \quad (37)$$

Daraus folgt für $t \rightarrow \infty$

$$[M]_\infty = [A]_0 - \frac{(K + [H^{\oplus}])(r-a)}{Kf} \quad (38)$$

$$\frac{[M]_\infty}{[A]_0} \cdot 100 = M_\infty\% = 100\left(1 + \frac{q - \sqrt{q^2 + 2q[A]_0}}{[A]_0}\right) \quad (11)$$

bei

$$q = a\frac{(K + [H^{\oplus}])}{f \cdot K}$$

$$q = [A]_0\left(\frac{50}{M_\infty\%} + \frac{M_\infty\%}{200} - 1\right) \quad (12)$$

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Kofler-Mikroheiztisch bestimmt und sind korrigiert.

2-Chlor-3-äthyl-6-methoxy-benzthiazolium-fluoroborat 13

20,0 g (0,1 Mol) 2-Chlor-6-methoxy-benzthiazol[13] werden in 60 ml trockenem Äthylenchlorid gelöst und mit 20,0 g (0,105 Mol) Triäthyloxonium-fluoroborat bei 40 °C quaterniert. 24,5 g (77,5%) farblose Prismen, Smp.: 185–90 °C (190–192 °C, aus Äthylenchlorid) (ber. für $C_{10}H_{11}ONSClBF_4$ (316,1): Cl 11,22; gef. 11,28%.

2-Azido-3-äthyl-6-methoxy-benzthiazolium-fluorocorat 14

15,8 g (0,05 Mol) 2-Chlor-3-äthyl-6-methoxy-benzthiazolium-fluoroborat 13 werden in 50 ml Methanol suspendiert, auf −5 °C gekühlt und unter Rühren mit 3,25 g Natriumazid versetzt. Dabei steigt die Temperatur der Reaktionsmischung auf etwa +15 °C an. Man rührt noch 10 min, kühlt auf −10 °C, saugt die ausgefallenen Kristalle ab und wäscht mit Methanol (−10 °C) nach. 11,6 g (72%) gelbliche Nadeln, Smp.: 132–

[13] C. G. Stuckwisch, *J. Amer. Chem. Soc. 71* (1949) 3417.

42 °C, (140–42 °C, aus Methanol) (ber. für $C_{10}H_{11}ON_4SBF_4$ (322,5): BF_4 26,9; gef. 26,5%).

2,6-Dichlor-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat 15

39 g (0,191 Mol) 2,6-Dichlorbenzthiazol[14] werden in 100 ml trockenem Äthylenchlorid gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluß mit 36,5 g (0,192 Mol) Triäthyloxonium-fluoroborat versetzt. Die Reaktion setzt nach Erwärmung auf 50 °C rasch ein und ist nach 10 min beendet. Ausgefallene Kristalle nach dem Erkalten (— 5 °C) abgesaugt, mit kaltem Äthylenchlorid (— 10 °C) gewaschen und im Vakuum-Exsikkator getrocknet. Man kristallisiert aus Äthylenchlorid unter Zusatz von Triäthyloxonium-fluoroborat um. 45,9 g (75%) farblose Kristalle, Smp.: 236–49 °C. (ber. für $C_9H_8Cl_2NSBF_4$ (320,0): Cl 22,16; gef. 22,23%).

2-Azido-3-äthyl-6-chlor-benzthiazolium-fluoroborat 16

16 g (50 m Mol) 2,6-Dichlor-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat 15 werden unter Rühren in 100 ml Methanol suspendiert und sofort auf — 2 °C gekühlt. Dann gibt man unter weiterem Rühren 3,25 g (50 m Mol) Natriumazid in einer Portion hinzu und läßt die Temperatur nicht über 5 °C steigen. Dunkelgefärbte Reaktionslösung wird nach 5 min auf — 15 °C abgekühlt und 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Saugt die ausgefallenen Kristalle ab und wäscht mit vorgekühltem Methanol (— 15 °C) nach. Das sehr empfindliche Azidiniumsalz muß scharf getrocknet werden. 7,6 g (47%), farblose Kristalle, Smp.: 172–8 °C (Zers.). (ber. für $C_9H_8ClN_4SBF_4$ (326,5): Cl 10,86; gef. 10,85%).

Bis-[3-äthyl-benzthiazol-(2)]-triazatrimethincyanin-perchlorat11

Aus dem entsprechenden Fluoroborat[4] durch Umfällung mit Natriumperchlorat in Dimethylformamid/Wasser. Orangerote Kristalle, Smp.: 273–74 °C (Zers.) (aus Dimethylformamid/Wasser + $NaClO_4$), (ber. für $C_{18}H_{18}N_5S_2 \cdot ClO_4$ (468,0): C 46,20, H 3,87, N 15,05%; gef. C 46,38, H 3,90, N 15,00%)
$UV_{(CH_3OH)}$: 485 mμ (41500).

Bis-[3-äthyl-6-methoxy-benzthiazol-(2)]-triazatrimethincyanin-fluoroborat 5

3,22 g (10 m Mol) 2-Azido-3-äthyl-6-methoxy-benzthiazolium-fluoroborat 14 werden in 25 ml Dimethylformamid gelöst und unter Rühren mit 0,33 g Natriumazid versetzt. Nach einigen Minuten wird das Farbsalz mit Äthanol/Wasser ausgefällt. 2,48 g (96%) grünglänzende Blättchen, Smp. 272–74 °C, aus Dimethylformamid/Wasser, (ber. für $C_{20}H_{22}O_2N_5S_2 \cdot BF_4$ (515,3): C 46,60, H 4,31, N 13,50%; gef. C 46,26 H 4,27, N 13,64%).
$UV_{(CH_3OH)}$: 512 mμ (41500).

Bis-[3-äthyl-6-chlor-benzthiazol-(2)]-triazatrimethincyanin-fluoroborat 3

3,27 g (10 m Mol) 2-Azido-3-äthyl-6-chlor-benzthiazolium-fluoroborat 16 werden in 20 ml Dimethylformamid gelöst, portionsweise mit 0,325 g (5 m Mol) Natriumazid versetzt und 45 min ohne Kühlung gerührt. Zu der auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösung gibt man 10 ml Methanol, saugt die ausgefallenen Kristalle ab und wäscht mit Methanol nach. 1,65 g (63%) rote Prismen, Smp.: > 300 °C (Zers.), (ber. für $C_{18}H_{16}Cl_2N_5S_2 \cdot BF_4$ (524,2): C 41,24, H 3,08, N 13,36%; gef. C 41,17, H 3,06, N 13,11%). $UV_{(CH_3OH)}$: 487 mμ (42000).

[3-Äthyl-benzthiazol-(2)]-[3-äthyl-6-methoxy-benzthiazol-(2)]-triazatrimethincyanin-fluoroborat 7

Das Farbsalz wurde in Anlehnung an die Synthese unsymmetrischer Triazatrimethincyanine nach l.c.[8] aus 2-Diazo-azo-3-äthyl-benzthiazolin und 2-Azido-3-äthyl-6-methoxy-benzthiazolium-fluoroborat hergestellt. Smp.: 262–63 °C (ber. für $C_{19}H_{20}OS_2N_5 \cdot BF_4$ (485,3): C 47,00, H 4,13, N 14,43%; gef. C 47,48, H 4,37, N 14,52%). $UV_{(CH_3OH)}$: 502 mμ (41000).

Azamethincyanine aus Triazatrimethincyaninen

2 m Mol des entsprechenden Triazatrimethincyanin-fluoroborats werden in 5 ml Dimethylformamid gelöst und 1 Std. unter Rückfluß erhitzt. Aus der noch heißen Lösung fällt man das Azamethincyanin-fluoroborat durch Zugabe von Wasser aus.

Bis-[3-äthyl-benzthiazol-(2)]-azamethincyanin-fluoroborat 2 aus 1[4]

0,77 g (90%) farblose Nadeln, Smp.: 280–3 °C. Identisch mit authentischem Präparat[4].
$UV_{(CH_3OH)}$: 375 mμ (49500), 365 mμ (48000).

Bis-[3-äthyl-6-chlor-benzthiazol-(2)]-azamethincyanin-fluoroborat 4 aus 3

0,87 g (88%) gelbliche Kristalle, Smp.: > 300 °C (ber. für $C_{18}H_{16}Cl_2N_3S_2 \cdot BF_4$ (496,2): C 43,56, H 3,25, N 8,47%; gef. C 43,56, H 3,30, N 8,53%).
$UV_{(CH_3OH)}$: 382 mμ (54000), 370 mμ (52000).

Bis-[3-äthyl-6-methoxy-benzthiazol-(2)]-azamethincyanin-fluoroborat 6 aus 5

0,80 g (82%) gelbliche Kristalle, Smp.: 271–2 °C (ber. für $C_{20}H_{22}O_2N_3S_2 \cdot BF_4$ (487,3): C 49,30, H 4,56, N 8,62%; gef. C 49,17, H 4,49, N 8,55%). $UV_{(CH_3OH)}$: 385 mμ (49000).

[3-Äthyl-benzthiazol-(2)]-[3-äthyl-6-methoxy-benzthiazol-(2)]-azamethincyanin-fluoroborat 8

Aus 2-Imino-3-äthyl-benzthiazolin und 2-Azido-3-äthyl-6-methoxy-benzthiazolium-fluoroborat in Anlehnung an *l.c.*[4]. Gelbliche Kristalle, Smp.: 236–8 °C (aus DMF/H_2O). (ber. für $C_{19}H_{20}OS_2N_3 \cdot BF_4$ (457,3): C 49,84, H 4,42, N 9,18%; gef. C 49,69, H 4,38, N 9,06%). $UV_{(CH_3OH)}$: 380 mμ (49000).

Äthyl-diisopropyl-ammonium-perchlorat 17

12,9 g (0,1 Mol) Äthyl-diisopropylamin[10] werden in 30 ml Äthanol gelöst, mit 70prozentiger Perchlorsäure vorsichtig neutralisiert und bis zur völligen Fällung des Salzes mit Äther versetzt. Läßt über Nacht stehen, saugt ab und wäscht mit Äther/Äthanol (2 : 1) nach. Umfällung aus Äthanol-Äther. 20,5 g (90%) farblose Kristalle, Smp.: 231–2 °C. Äquivalentgewicht: ber. 229,6; gef. 229,3.

Reaktionskinetische Messungen

Abgewogene Proben von Triazatrimethincyanin 11 wurden in 100 ml gereinigtem Dimethylsulfoxid[15], das einen Zusatz von Wasser (Endkonzentration $5 \cdot 10^{-1}$ m) und Äthyl-diisopropylamin/Äthyl-diisopropylammonium-perchlorat (Endkonzentration $1 \cdot 10^{-1}$ m) enthielt, gelöst und in einem Reaktionskolben mit Gummimembrane bei 80,0 °C (± 0,05 °C) zersetzt. Die Probenahme erfolgte mit einer Rekordspritze. Für die Extinktionsmessungen wurde das Spektralphotometer DK2 (Firma Beckman) herangezogen.

Die Ausbeutebestimmung an Azamethincyanin 12 (M_∞%) geschah durch Extinktionsmessung bei 385 mμ in der ausreagierten Lösung nach Verdünnung mit Methanol.

Sämtliche Konzentrationsangaben beziehen sich auf die Meßtemperatur (80 °C).

[14] R.C. Elderfield und F.W. Short, *J. Org. Chem. 18* (1953) 1092.

[15] H.L. Schläfer und W. Schaffernicht, *Angew. Chem. 72* (1960) 618.

Bromkomplexe von 1,1-Diphenyl-äthenen*

Von H. M. Buck, S. J. Oldenburg und L. J. Oosterhoff

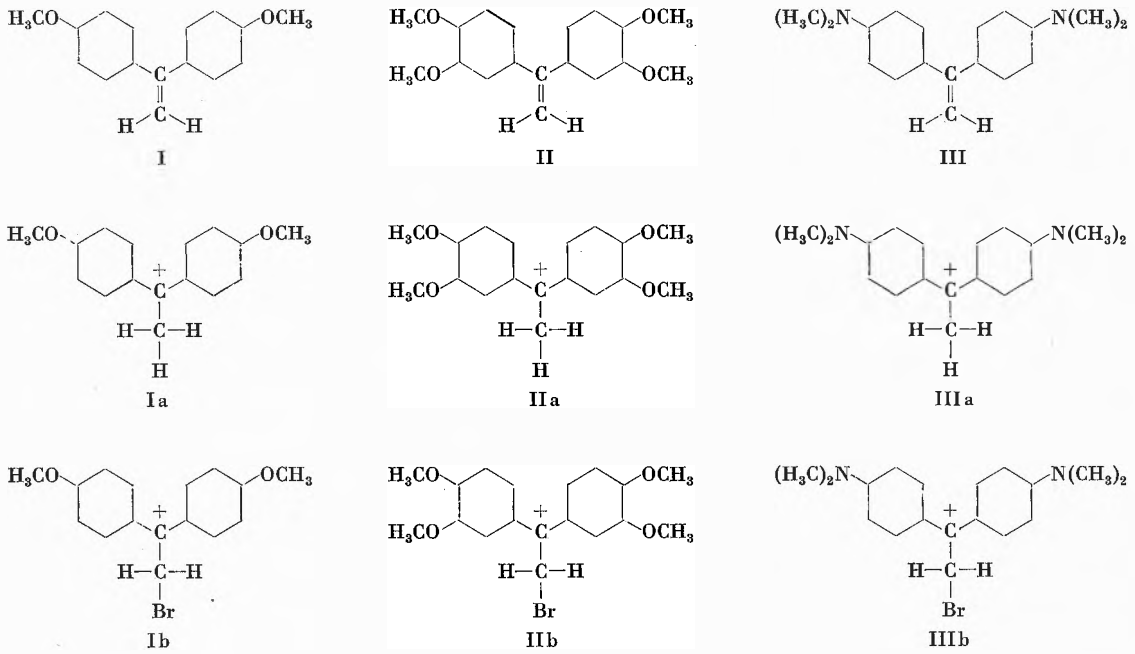
Chemische Laboratoria, Rijksuniversiteit Leiden (Holland)

Im Jahre 1928 publizierten P. Pfeiffer und R. Wizinger die Arbeit «Zur Theorie der Halogensubstitution». Sie war gewissermaßen eine Fortsetzung von Wizingers Dissertation aus den Jahren 1922/23.

Ausgangspunkt dieser Untersuchungen war eine von Gattermann (1889) beschriebene Farbreaktion des 1,1-Dianisyl-äthens (I). Diese Substanz gibt in festem Zustand (und manchmal auch in Lösung) mit Bromdampf ein kurzlebiges Zwischenprodukt (Ib) von schöner, violetter Farbe. Die Reaktion führt schließlich zu einem Bromsubstitutionsprodukt.

Dieser Reaktionsverlauf wird für aromatische Substitutionsreaktionen als typisch angesehen. Gattermanns Reaktion unterscheidet sich von anderen ähnlichen Umsetzungen nur durch die Lebensdauer der Zwischenstufe, die unter Umständen so groß werden kann, daß das Zwischenprodukt zum Endprodukt wird. Das ist z. B. der Fall, wenn an Stelle von Methoxylgruppen Dimethylaminogruppen in Diphenyl-äthen eingeführt werden (III).

Diese Betrachtungen sind auch heute noch gleich wertvoll. Die grundlegenden Erscheinungen, auf welchen die Theorie aufgebaut wurde, sind außerordentlich interessant, und jeder, der in der glücklichen Lage war, Vorträge von R. Wizinger über dieses Thema zu hören, wird sich der schönen Experimente erinnern, auf Grund derer die theoretischen Überlegungen veranschaulicht wurden. In Vorlesungen über die chemische Bindung an der Leidener Universität zeigen wir immer diese Experimente, weil sie ganz besonders dazu geeignet sind,



mittels des Pfeiffer-Wizingerschen Gedankenganges zur quantenmechanischen Theorie des Reaktionsmechanismus überzuleiten.

Es hat uns aber immer etwas verwundert, weshalb die Farbe der Bromierungszwischenstufe des 1,1-Dianisyl-äthens violett, während die des Protonkomplexes tief orange ist. Dieser Unterschied schien uns zu groß zu sein, als daß er einfach mit einem induktiven Effekt des Bromatoms erklärt werden könnte. Dieses Gefühl der Unsicherheit war Anlaß zu einer näheren Untersuchung. Die Arbeit ist noch keineswegs abgeschlossen; doch möchten wir hier gerne einiges darüber mitteilen, denn es zeigt sich, daß die Untersuchungen und Gedankengänge, mit denen R. Wizinger seine wissenschaftliche Laufbahn begonnen hatte, noch immer anregend und fruchtbar sind.

Vorerst möchten wir noch einmal an die bekannten Wizingerschen Experimente erinnern. Werden Filtrier-

* Eingegangen am 12. August 1966.

papierstreifen, welche mit den Verbindungen I, II oder III imprägniert worden sind, kurz in eine mit Bromdampf gefüllte Küvette eingetaucht, so wird die Farbe der bromierten Carbeniumionen Ib, IIb und IIIb sichtbar. Im ersten Fall ist die Farbe violett und kurzlebig. Im zweiten Fall ist sie blau und etwas stabiler. Die dritte Substanz liefert ein ziemlich stabiles, blaugrünes Carbeniumion, das man einige Zeit beobachten kann.

Um diese Farben mit denen der Protonkomplexe (Ia, IIa, IIIa) zu vergleichen, kann man mit Vorteil Trifluoressigsäure als Lösungsmittel verwenden. Diese Säure ist für spektroskopische Messungen sehr geeignet, und die Bromkomplexlösungen sind stabil.

Der Protonkomplex (Ia) von I ist orange, also bedeutend heller als der violette Bromkomplex (Ib). Die Farbe des Protonkomplexes (IIa) von II ist rotviolett und die seines Bromkomplexes (IIb) blau. Bei der Substanz III ist, wegen der Basizität der Aminogruppen, die Protonierung der CH_2-Gruppe schwierig. Unter speziellen Umständen gelingt es jedoch, den Protonkomplex IIIa zu beobachten. Seine Farbe ist blau, während der Bromkomplex (IIIb) blaugrün ist.

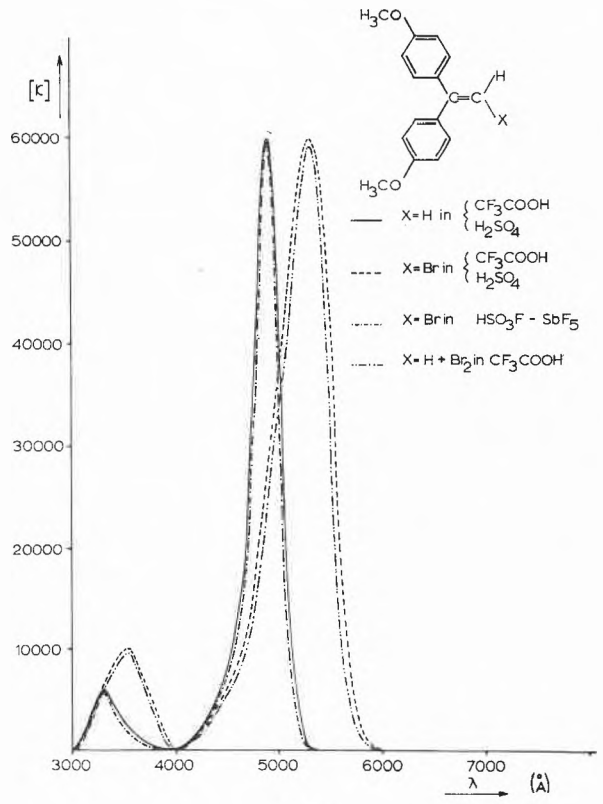


Abb. 1

Der bathochrome Effekt der Bromsubstitution ist also bedeutend, was auch quantitativ aus den Ultraviolettspektren hervorgeht. In Abb. 1 sind einige Spektren von Substanzen zusammengestellt, die aus 1,1-Dianisyl-äthen entstehen. Die ausgezogene Linie zeigt das Spektrum des Protonkomplexes in Trifluoressigsäure oder Schwefelsäure, die gestrichelte Kurve dasjenige des Bromkomplexes in demselben Lösungsmittel. In beiden Fällen hat ein Unterschied in der Säurestärke auf das Spektrum keinen Einfluß. Bromsubstitution bewirkt also eine bathochrome Verschiebung von rund 400 Å (4900 Å → 5300 Å). Auch wenn die Methoxylgruppe durch das schwächere Methylauxochrom ersetzt wird, tritt dieser Effekt auf (bathochrome Verschiebung 4550 Å → 4900 Å) (Abb. 2). Beim unsubstituierten 1,1-Diphenyl-äthen aber sind die Spektren des Protonkomplexes und des Bromkomplexes einander gleich. Werden umgekehrt in jede Phenylgruppe zwei Methoxylgruppen eingeführt (II), so ist die bathochrome Verschiebung wieder größer (5300 Å → 5800 Å) (Abb. 4).

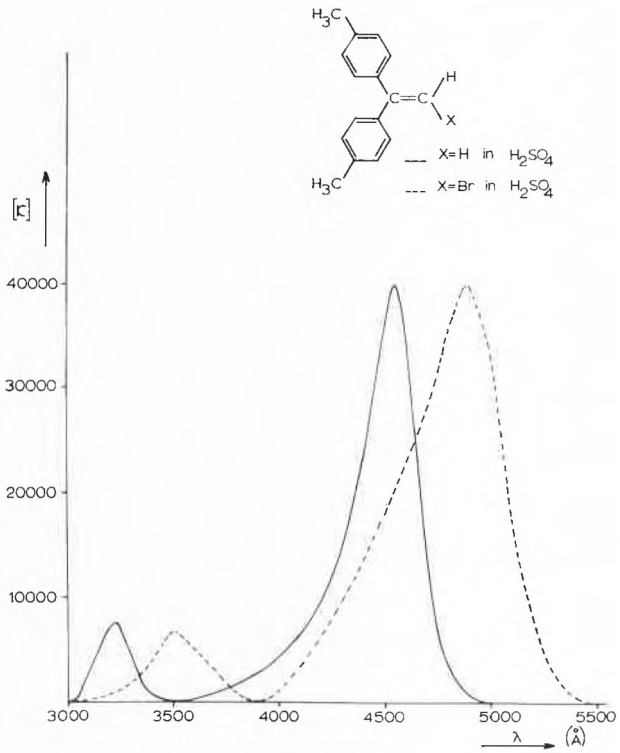
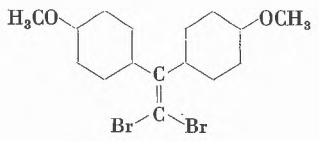


Abb. 2

Betrachten wir noch einmal Abb. 1. Wir erwähnten schon, daß die Bromkomplexlösungen in Trifluoressigsäure und Schwefelsäure einander visuell und spektroskopisch gleich sind. Benutzt man aber als Lösungsmittel Fluorsulfonsäure, die man außerdem mit Antimonpentafluorid versetzt hat, wodurch eine außerordentlich starke Säure entsteht, so kann man eine merkwürdige Erscheinung beobachten. Die Lösung ist wiederum orange statt violett. Das Spektrum entspricht dem der Protonkomplexlösung, aber das Bromatom ist nicht ausgetauscht worden. Setzt man die Säurestärke herab – z.B. durch Zugabe von Essigsäure –, so kommt die violette Farbe wieder zurück.

Einen zusätzlichen Beweis liefert das Verhalten des Dibromsubstitutionsprodukts (IV). In Schwefelsäure gelöst ist es karminrot; in Fluorsulfonsäure mit Antimonpentafluorid ist es immer noch rot, obwohl die Absorption etwas hypsochrom verschoben ist (Abb. 4). Wäre ein Bromatom ausgetauscht worden, so müßte die oben erwähnte orangefarbene Lösung entstehen.



IV

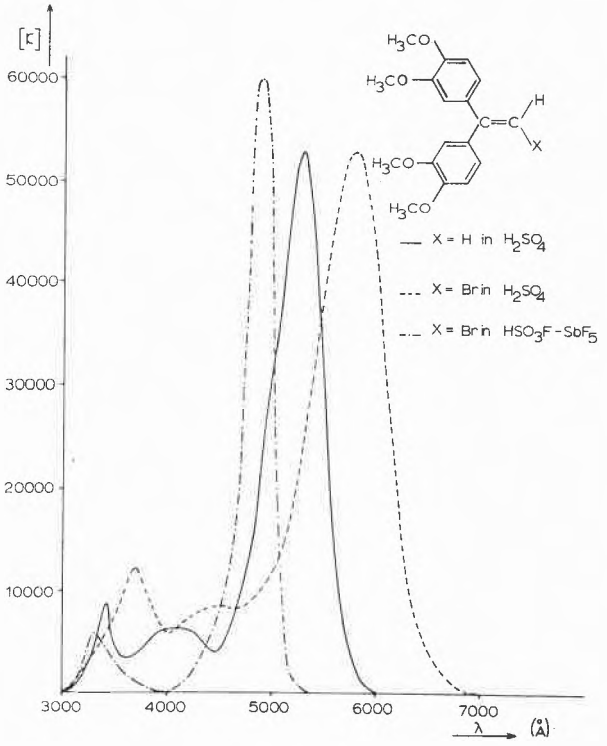
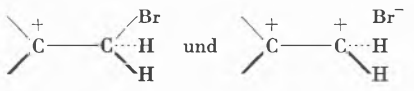
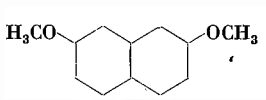


Abb. 3

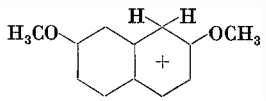
Eine Erklärung dieser Tatsachen steht noch aus. Dazu brauchen wir mehr experimentelles Material. Auch unsere quantenchemischen Berechnungen sind noch nicht weit genug fortgeschritten. Vielleicht könnte man eine Mesomerie zwischen den Grenzstrukturen:



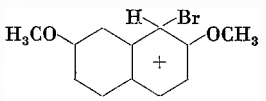
und



V



Va, 4350 Å



Vb, 5200 Å

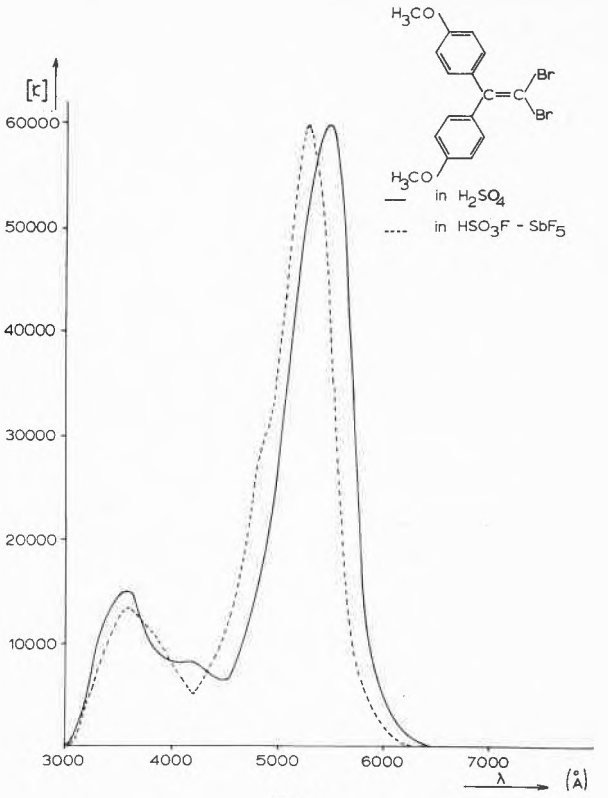


Abb. 4

annehmen. In sehr starken Säuren wird die zweite Struktur zurückgedrängt.

Im Zusammenhang mit dieser Untersuchung der Bromkomplexe von 1,1-Diphenyl-äthenen möchten wir noch auf zwei Tatsachen hinweisen.

In einem 1952 in Nancy gehaltenen Vortrag[1] «Über den Mechanismus der Additions- und Substitutionsreaktionen» erwähnt WIZINGER: «Das 2,7-Dimethoxynaphthalin löst sich in konzentrierter Säure intensiv gelb; in festem Zustand wird es beim Anblasen mit Brom intensiv karminrot, und dann tritt Entfärbung unter Bildung des Substitutionsproduktes ein». Die bathochrome Verschiebung beim Ersatz eines aliphatischen Wasserstoffatoms durch Brom ist hier also außerordentlich groß (V, Va, Vb).

Wird Verbindung IIb in Fluorsulfonsäure bei Gegenwart von Antimonpentafluorid gelöst, erwartet man die rotviolette Farbe des Protonkomplexes IIa. In Wirklichkeit aber ist die Farbe orange, wie bei Ia (Abb. 3). Offenbar reicht die außerordentliche Säurestärke in diesem Falle aus, um auch die *meta*-ständigen Methoxylgruppen zu protonieren (Abb. 4).

[1] *Chimia* 7 (1953) 273, 296.

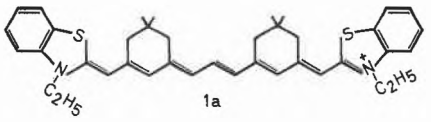
KURZREFERATE

Der Einfluß des Lösungsmittels auf das Gleichgewicht zwischen den Stereoisomeren der Cyanine*

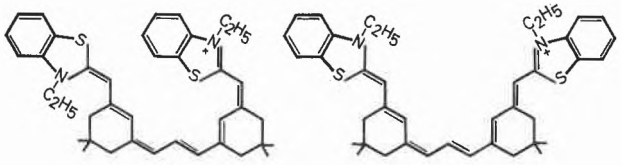
Summary

Certain cyanines undergo characteristic changes in absorption in going from, for example, methanol as solvent to benzene (or similar non-charge stabilizing solvent, e.g., toluene). Such changes are due to shifts in equilibrium between stereoisomers. An explanation is offered why all-*trans* isomers preponderate in benzene, and half-turned and/or hemicyanine structures in methanol.

Das Bestehen von Stereoisomeren bei Cyaninfarbstoffen ist seit langem diskutiert worden. SCHEIBE und Mitarbeiter haben 1956 das Auftreten von Stereoisomeren eines einfachen Pentamethinfarbstoffes nachgewiesen, und zwar anhand der Beobachtung, daß unter Lichteinstrahlung bei −144 °C eine Formveränderung stattfindet[1]. In demselben Jahr ist weiterhin gezeigt worden, daß das Gleichgewicht zwischen Cyaninstereoisomeren durch geeignete Wahl des Lösungsmittels grundlegend geändert werden kann. Als Beispiel wurde das langkettige Cyanin 1 gewählt, worin 1a der *all-trans*-Struktur entspricht, während 1b und 1c typische planare Formen mit *cis*- sowie *trans*-Bindungen zeigen.



1a

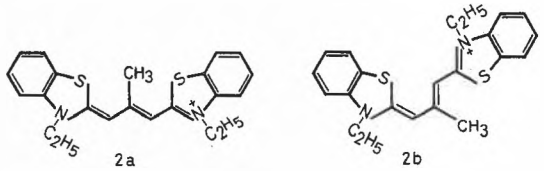


1b 1c

Wegen des beträchtlich größeren Abstandes zwischen den Stickstoffatomen in 1a würde man von diesem Isomeren erwarten, daß es im Vergleich zu 1b und 1c im Bereich längerer Wellenlängen absorbiert. Die Absorptionseigenschaften dieser in Methanol aufgelösten Verbindung stehen im Einklang mit dem Vorliegen einer Mischung von Isomeren. Während die dieser Verbindung entsprechende Absorptionskurve eine dem Isomer 1a zuzuschreibende klar ausgeprägte Spitze bei 982 mμ aufweist, deutet ein breites Band bei 820 mμ weiterhin auf beträchtliche Absorption im kürzeren Wellenlängenbereich hin (z.B. 1b und 1c). In einem (überwiegend) Benzol enthaltenden Lösungsmittel nimmt unter gleichzeitiger Verringerung des kurzwelligen Bandes die Absorption der längeren Wellen beträchtlich zu. Diese Erscheinung ist dadurch zu erklären, daß in Methanol die stark polaren Lösungsmittelmoleküle auf die gleichgeladenen Benzthiazolringe eine Art Abdämpfungswirkung ausüben, so daß das elektrostatische Abstoßungsvermögen zwischen den Ringen in Methanol geringer ist als im verhältnismäßig schwächer abdämpfenden Benzol[2].

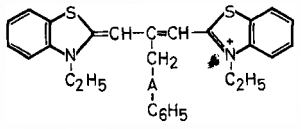
In Benzol hat der Farbstoff somit offenbar eine stärkere Tendenz, auf Kosten der Isomeren 1b und 1c die *all-trans*-Struktur 1a anzunehmen; daher die erhöhte Absorption der längeren Wellen. Der vorliegenden Arbeit liegt die Auswertung anderer Cyaninarten gemäß der oben erläuterten Theorien zugrunde.

Für die stereochemisch isomeren Moleküle des 9-Methylthiacarbocyanins 2 würde sich sowohl ein *all-trans*-(2a) als auch ein *cis-trans*-(2b)-Strukturbild ergeben. Da in dem Isomeren 2a die beiden gleichgeladenen Benzthiazolkerne räumlich weiter voneinander entfernt sind als in 2b, könnte auch hier erwartet werden, daß 2b gegenüber 2a kürzere Wellen absorbiert. In Methanol



2a 2b

erzeugt 2 im Gegensatz zu dem einfachen Thiacarbocyanin ein Absorptionsband mit merklich größerer Halbbreite, was darauf hindeutet, daß diese zwei Stereoisomeren in dicht nebeneinander liegenden Wellenlängenbereichen absorbieren. Beim allmählichen Übergang von Methanol zu Toluol verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen den Isomeren zugunsten von 2a, bis dieses schließlich in nahezu reinem Toluol überwiegend vorherrscht. Ähnliche Ergebnisse haben 3 und 4 geliefert.



3, A=O
4, A=S

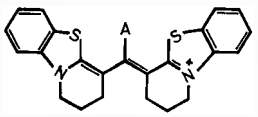
Es kann dagegen anhand von Strukturmodellen und -bildern gezeigt werden, daß in den Farbstoffmolekülen

* Diese Arbeit wurde wegen Erkrankung des Autors (L.G.S. BROOKER) am Basler Symposium nicht vorgetragen (Red.). Eingegangen am 15. März 1966.

[1] F. BAUMGÄRTNER, E. GÜNTHER und G. SCHEIBE, *Z. Elektrochem. 60* (1956) 570.

[2] BROOKER und VITTUM, *Proceedings of the Perkin Centennial, 1856–1956;* American Association of Textile Chemists and Colorists, S. 387; *J. Photogr. Sci. 5* (1957) 79.

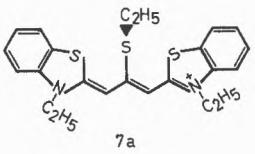
5 und 6 eine *cis-trans*-Anordnung ernstlich sterisch gehindert ist, es sei denn, die Bindungswinkel wären



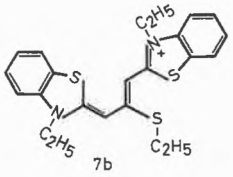
5, A = H
6, A = CH_3

drastisch geändert. Keiner dieser Farbstoffe erleidet beim Übergang von Methanol zu Toluol eine Änderung der Kurvenform, wie das bei einem Gleichgewichtswechsel zwischen Stereoisomeren der Fall sein würde. Diese Beobachtung läßt darauf schließen, daß unter den Bedingungen des Experiments nur *all-trans*-Moleküle vorliegen.

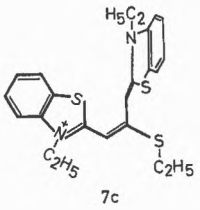
Die ausgeprägt doppelbandige Absorption des 9-Alkylthiolthiacarbocyanins 7 in Methanol ist seit langem ein Rätsel. In diesem Farbstoff ist das Schwefelatom der



7a

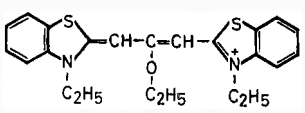


7b



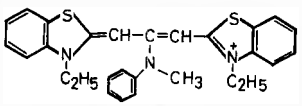
7c

—S—Äth.-Gruppe so gebunden, daß es die positive Ladung zusammen mit den Stickstoffatomen teilen kann, aber nur dann, wenn S-Äth. in der Cyaninebene liegt, wie in der *cis-trans*-Struktur 7b gezeigt ist. Der gemäßigten sterischen Hinderung kann in diesem Isomeren, wie 7c zeigt, jedoch dadurch abgeholfen werden, daß einer der Benzthiazolkerne aus der Ebene des anderen verdrängt ist. Die Absorption dieses Farbstoffes in Methanol bestätigt das Vorhandensein sowohl der Isomeren 7b und 7c als auch der *all-trans*-Form 7a. Da die sterische Natur von 7a verlangt, daß der Äthylrest der —S—Äth.-Gruppe aus der Cyaninebene verdrängt sein muß, ist —S—Äth. nicht mehr als Auxochrom wirksam $\left(\overset{|}{\text{S}}\text{—Äth.} \leftrightarrow \oplus\overset{\|}{\text{S}}\text{—Äth.}\right)$, und es hat folglich seine stark hypsochrome Eigenschaft verloren. Die gegenseitige Abstoßung der Benzthiazolringe in Toluol begünstigt 7a, welches bei langen Wellenlängen absorbiert. Carbocyaninfarbstoffe, die eine 9-Alkoxy-Gruppe enthalten, wie z. B. 8, verhalten sich in ähnlicher Weise.

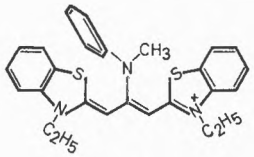


8

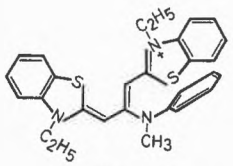
Von besonderem Interesse ist der Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf ein durch eine 9-Methylanilinogruppe substituiertes Carbocyanin (z. B. 9).



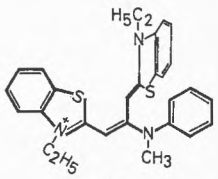
9



9a



9b



9c

Während in Methanol die stärkste Absorption dieses Farbstoffes bei 398 mμ dem mit einem seiner Benzthiazolkerne aus der Ebene verdrängten Isomeren 9c zuzuschreiben ist, ergibt sich ein zweites, etwas weniger ausgeprägtes und durch 9b bewirktes Band bei 493 mμ. Weiterhin zeigt die Kurve bei 565 mμ eine Schulter, die dem *all-trans*-Isomeren 9a entspricht, das auf Grund seiner gedrehten Methylanilinogruppe als Auxochrom fast völlig ausgeschaltet ist. In Toluol herrscht bei diesem Farbstoff abermals die *all-trans*-Form 9a stark vor, obgleich die zwei anderen Banden niemals ganz verschwinden.

Die Verwendung einer Reihe binärer Lösungsmittel, wie z. B. Methanol und 2,6-Lutidin sowie ihrer Gemische, hat bisher Einsicht in die Lichtabsorption der Merocyanine und der allopolaren Cyanine gewährt[3]. Es ist hier gezeigt worden, daß mit derselben Methode ebenfalls Kenntnisse über die räumliche Anordnung der Moleküle der ionisierten Cyanine erlangt werden können. Dieses Gebiet ist bisher nur schwer zugänglich gewesen.

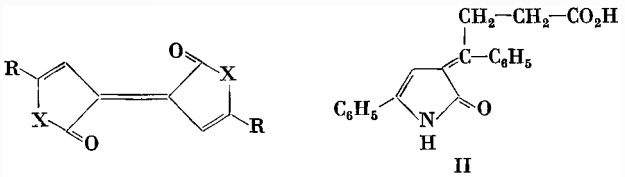
L. G. S. Brooker, D. W. Heseltine
und L. L. Lincoln

Research Laboratories, Eastman Kodak Company, Rochester 4 (N. Y., USA)

[3] Brooker, *Experientia 1955*, Suppl. II, S. 229.

Über Pyrrolfarbstoffe*

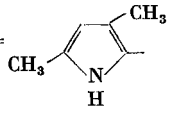
Vergebliche Versuche eine Pyrrolketobuttersäure mit Ammoniak in ein Pyrrylpyrrolon überzuführen, gaben Anlaß als Modellreaktion die γ-Phenyl-γ-ketobuttersäure mit Ammoniak umzusetzen. Dabei wird ein violetter Farbstoff I erhalten, der bereits bekannt war; die Reaktion kann aber auch so geleitet werden, daß eine gelbe Verbindung II entsteht, nicht wie früher vermutet, das Pyrrolon, von dem sich II durch Kondensation mit der Ketosäure herleitet.

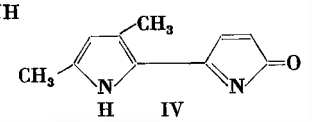


II

I $R = C_6H_5$ $X = NH$

III $R = C_6H_5$ $X = O$

V $R =$  $X = NH$



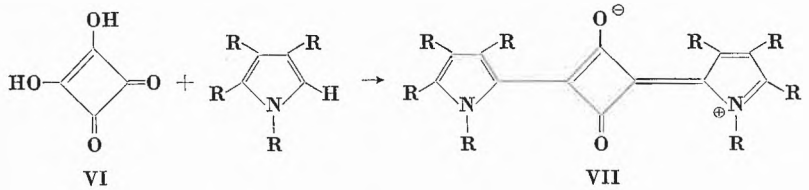
IV

Da nun II sehr leicht in den Farbstoff I übergeführt werden kann, ergaben sich Zweifel an der Formulierung I, denn II hätte formal einen 7-Ringlacton-Ringschluß zu einem Diazaazulenderivat eingehen können. Durch eingehende chemische und physikalische Versuche, wobei auch der Pechmann-Farbstoff III herangezogen wurde und die Identität von dessen Lactam mit I bewiesen wurde, konnte die Konstitution I bestätigt werden. Die Verbindung II wird extrem leicht wieder zurückgespalten, und aus dem hypothetischen Pyrrolon bildet sich dann der Farbstoff I.

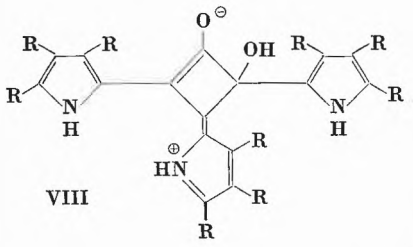
Schließlich gelang die Synthese des gesuchten Pyrrylpyrrolons IV über das Imin des entsprechenden Pyrrolketobuttersäureesters. Überraschenderweise liegt ein Δ-1,2-Derivat vor, unseres Wissens die erste derartige Verbindung. Das entsprechende Phenylderivat konnte nicht gefaßt werden. IV läßt sich leicht in den blauen Pyrrol-isoindigo V überführen, der sich von einem α,β,α-verknüpften Tetrapyrrol ableitet. Auch gemischte Pyrrol-Indol-Isoindigo-Farbstoffe konnten erhalten werden.

Die interessante Quadratsäure VI, von der bisher nur Reaktionen, die ihre Säurenatur betrafen, bekannt waren, während Ketonreagenzien nicht einwirken, konnten wir mit verschiedenen aktiven Pyrrolen zu violettroten Farbstoffen VII kondensieren. An diese Dioxotetracyclotrimethin-farbstoffe kann sich ein weiteres Molekül Pyrrol anlagern zu Carbinolverbindungen vom Typ VIII ohne Farbstoffcharakter, die mit Säuren blaue Kationen bilden.

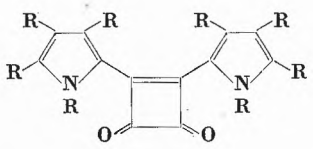
Die Reaktion kann aber auch so gelenkt werden, daß sich neben Farbstoffen die gelben Dipyrrylcyclobutendione IX bilden. Auch die VII analogen Indolfarbstoffe mit β-Verknüpfung konnten erhalten werden. Ebenso gelingt es, hochaktive Phenole zu analogen Dioxotetracyclo-trimethinfarbstoffen X sowie Verbindungen analog VIII umzusetzen.



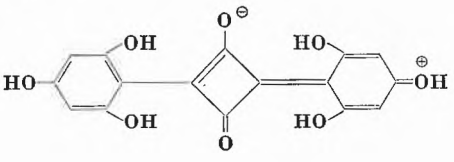
VI VII



VIII



IX



X

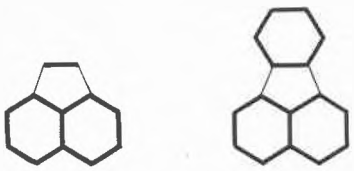
A. Treibs

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

* Zusammenfassung. Eingegangen am 2. Mai 1966.

Zur Klassifikation der Elektronenbanden in aromatischen Systemen[1]

Acenaphthylen (I) und Fluoranthen (II) verhalten sich in ihrem elektronischen Grundzustand in guter Näherung, wie wenn sie sich aus zwei nur locker miteinander gekoppelten Teilsystemen (Naphthalin/Äthylen bzw. Naphthalin/Benzol) zusammensetzen würden.



I II

Dies legt zunächst die Vermutung nahe, daß sich auch die niedrigst liegenden elektronisch angeregten Zustände von I und II in einfacher Weise mit den L_b, L_a, B_b und B_a-Zuständen des Naphthalins und des Benzols in Beziehung setzen lassen, indem man sich des von SIMPSON[2] vorgeschlagenen «Independent System Approach» oder des «Molecules in Molecules»-Verfahrens von LONGUET-HIGGINS und MURRELL[3] bedient. Es zeigt sich aber, daß dies nicht der Fall ist.

Der Grund für das Versagen der genannten Betrachtungsweise ist darin zu suchen, daß sowohl in I als auch in II bereits in den elektronisch angeregten Zuständen niedrigster Energie lokal angeregte Konfigurationen der Teilsysteme eine Rolle spielen, die nicht zu deren L_b, L_a, B_b und B_a-Zuständen beitragen, sondern zu Zuständen höherer Energie.

E. HEILBRONNER

Laboratorium für Organische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

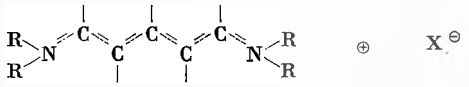
[1] Zusammenfassung, eingegangen am 7. Juli 1966. Ausführliche Mitteilung: E. HEILBRONNER, J. MICHL, J.-P. WEBER und R. ZAHRADNIK, *Theoret. Chim. Acta* (im Druck).

[2] W. I. SIMPSON, *Theories of Electrons in Molecules*, Prentice Hall, New York 1962.

[3] H. C. LONGUET-HIGGINS und J. N. MURRELL, *Proc. Physic. Soc. (A)*, *48* (1955) 601.

Polymethinfarbstoffe*

Unter den vielen Farbstoffklassen bestechen die Polymethine durch ihren einfachen Aufbau. Bei ihnen liegt ein Konjugationsgerüst vor, das in den Streptocyaninen



am klarsten erscheint. Die Vielzahl der heute bekannten Polymethinfarbstoffe ergibt sich durch konstitutionelle Ringschlüsse zwischen den einzelnen Gliedern der Konjugationskette.

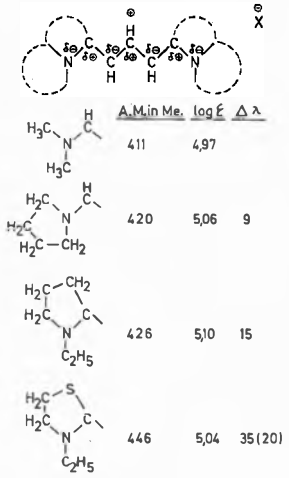


Abb. 1. Beispiele für Pentamethine

Die Ringschlüsse zwischen den N-Substituenten und der 1. Methingruppe durch aliphatische Gruppen ergeben in ihrer optischen Wirkung wenige nm (9–15). Einen etwas größeren Effekt ergibt der Ringschluß durch ein substituierendes S (35 nm bzw. 20). Ähnlich stark wirkt ein Phenylrest am N, der aber erst durch einen Ringschluß zum N oder zum 1. Methin die erhebliche bathochrome Verschiebung um mehr als 100 nm erbringt, d.h. daß der Benzolring mit in den schwingenden Farbstoffteil einbezogen ist.

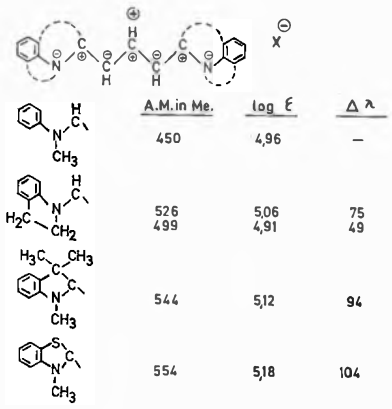


Abb. 2

* Gekürzte Fassung. Eingegangen am 22. Juli 1966.

Im Falle des Indolins und des Benzthiazols kommt wie beim Thiazolin noch ein Substituenteneffekt (Induktion) hinzu, der etwa +20 nm beträgt.

Es ist schon die Frage aufgetaucht, was ein Ringschluß vom N zum 2. Methin bewirkt.

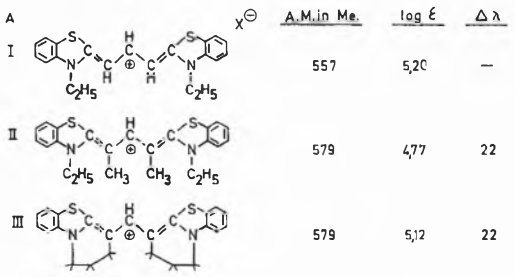


Abb. 3

Nach zunächst vergeblichen synthetischen Versuchen ist es mehreren Arbeitsgruppen gelungen, diesen Ring über eine Alkylgruppe zu schließen[1,2,3]. Der positive Effekt von 22 nm zeigt die optische Wirkung, die allerdings zahlenmäßig genau der Wirkung einer Substitution durch Methylgruppen in α-Stellung entspricht. Hier muß ausdrücklich erwähnt werden, daß die Extinktionskurve erheblich mehr zum Ausdruck bringt als die bloße Angabe des Absorptionsmaximums. Während der α-substituierte Farbstoff eine sehr verbreiterte und stark erniedrigte Extinktion zeigt, ist die Form der Extinktionskurve der ringgeschlossenen Verbindung «normal» eng.

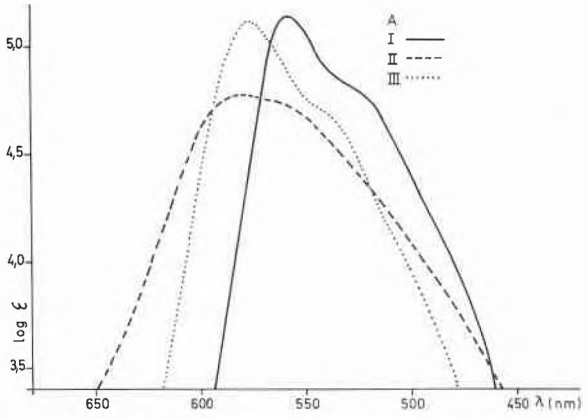


Abb. 4

Dies erklärt sich aus dem Effekt, den die Verdrehung aus der planaren Anordnung des farbgebenden Molekülteils durch die Methylgruppen hervorbringt (Torsionseffekt). Durch den Ringschluß wird diese Verdrehungstendenz weitgehend aufgehoben.

Es sei hier an Farbstoffe erinnert, bei denen Ringschlüsse in der Methinkette verwirklicht worden sind[4,5,6].

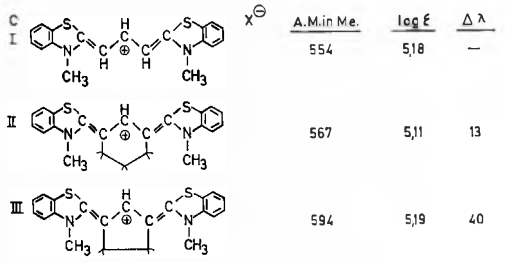


Abb. 5

Beträgt die Differenz im Falle des 6-Rings nur +13 nm, so ist beim 5-Ring der ungewöhnlich starke bathochrome Effekt +40 nm, der auf eine «Hyperkonjugation» deutet. Die Höhe der Extinktion und die Form der Extinktionskurve sind normal:

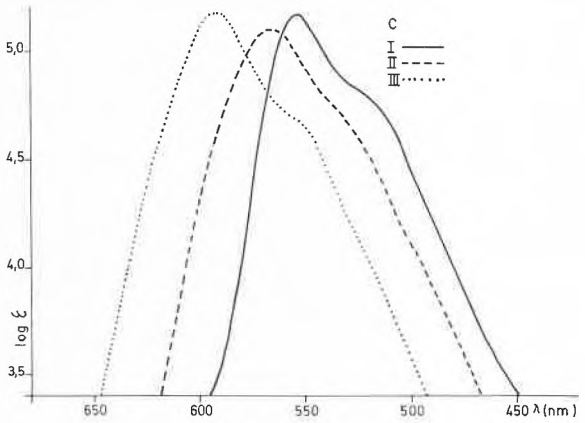


Abb. 6

Substitution mit Alkoxygruppen in α-Stellung ergibt eine Langverschiebung um 37 nm auf 594 nm, und ebenfalls ein Absinken des log ε, wenn auch nicht so stark wie bei der mehr Raum beanspruchenden Methylgruppe. Das geht auch aus der Form der Extinktionskurve hervor (VI).

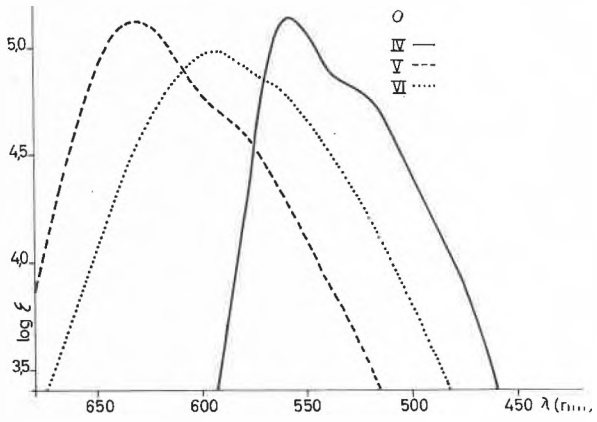


Abb. 7

[1] L. L. Lincoln und D. W. Heseltine, FR 1392489 (1962/65).
[2] F. S. Babičev *et al.*, *Ž. Obšč. Chim. 32* (1962) 2793.
[3] Fuji Photo, JA 13759/65 (1962/65).
[4] IG Farben, GB 483045 (1936).
[5] Gevaert Photo, GB 511940 (1937).
[6] I. D. Kendall, GB 546565, 546566 (1941).

Wir hatten uns zur Aufgabe gemacht, dabei die Wirkung eines Ringschlusses zu untersuchen. Unser Syntheseweg (Abb. 8 rechts) war folgender[7]:

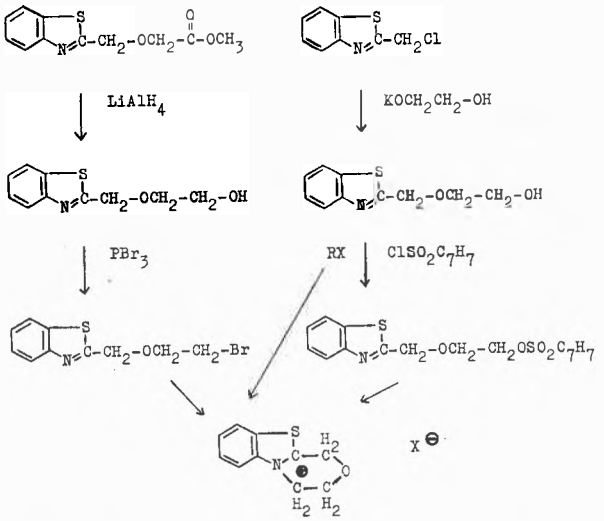
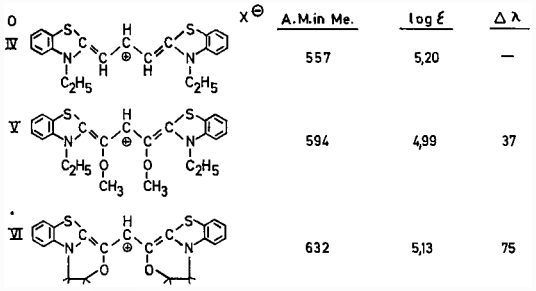


Abb. 8

Inzwischen wurde ein weiterer Syntheseweg von anderer Seite beschrieben[8]: (Abb. 8 links). Das daraus erhaltene Trimethincyanin absorbiert bei 632 nm, also mit einer außerordentlich starken Verschiebung um 75 nm (Abb. 7, V, Abb. 9, VI).



	A.M.in Me.	log ε	Δλ
IV	557	5,20	—
V	594	4,99	37
VI	632	5,13	75

Abb. 9

Um die Wirkung eines anderen negativen Substituenten am negativierten α-CH zu untersuchen, haben wir das 2-Fluor-methyl-benzthiazol als Ausgangsprodukt auf folgenden Wegen hergestellt (s. auch [9]):

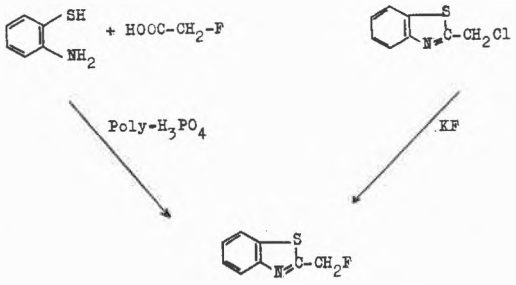
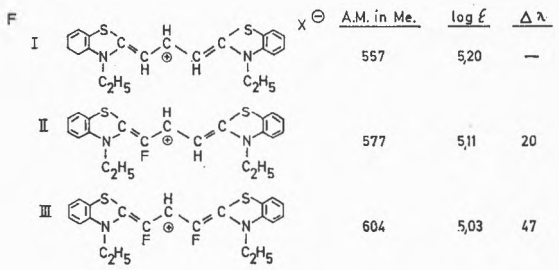


Abb. 10

Es wird in der üblichen Weise zu Trimethincyaninen umgesetzt, deren Absorptionsmaxima in der erwarteten Richtung verschoben sind.



	A.M. in Me.	log ε	Δλ
I	557	5,20	—
II	577	5,11	20
III	604	5,03	47

Abb. 11

Es war auch vorauszusehen, daß dieser wenig Raum beanspruchende Substituent die Form der Absorptionskurve und die Extinktionshöhe nicht wesentlich beeinflußt.

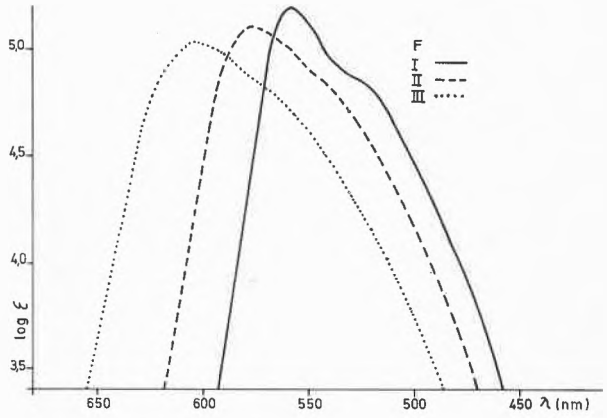
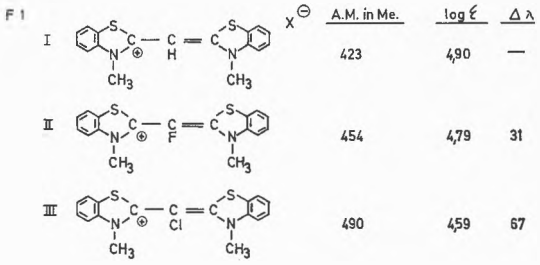


Abb. 12

In dem Monomethincyanin wirkt die Fluorsubstitution etwas stärker bathochrom, da hier noch ein sterischer Effekt dazukommt, der sich auch in der Erniedrigung



	A.M. in Me.	log ε	Δλ
I	423	4,90	—
II	454	4,79	31
III	490	4,59	67

Abb. 13

[7] O. Riester, FR 1406740 (1963/65).
[8] F.S. Babičev und V.D. Khilya, *Ž. Org. Chim. 1* (1965) 562–76.
[9] L.M. Jagupol'skij und B.F. Gruz, *Ž. Obšč. Chim. 31* (1961) 3955–61.

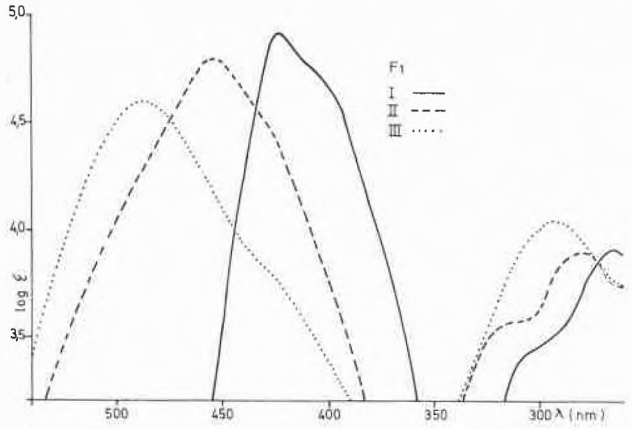


Abb. 14

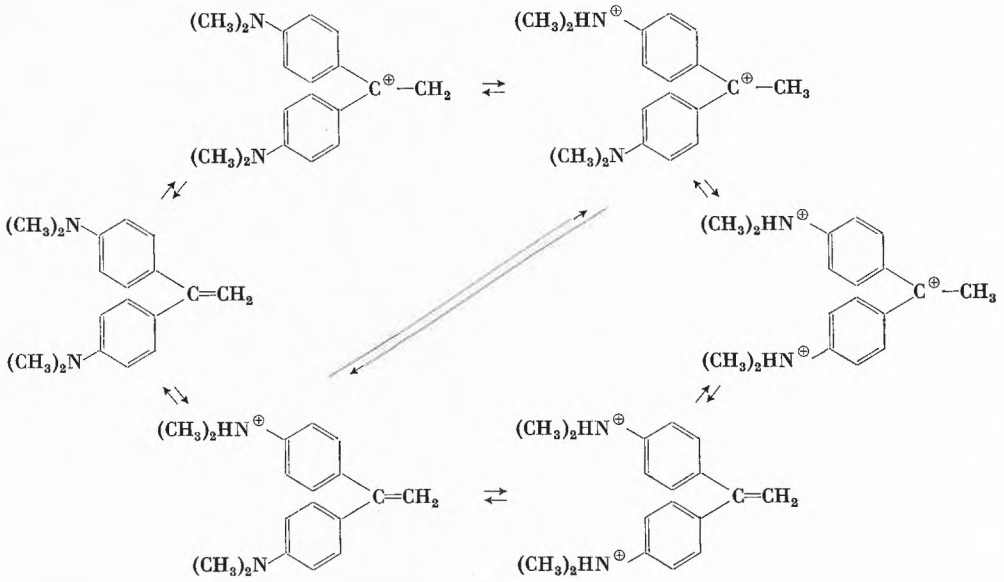
der Extinktion manifestiert. Diese Effekte treten noch viel stärker bei der Chlorsubstitution ein. Auch hier zeigen sich diese Erscheinungen in den Extinktionskurven besonders deutlich.

O. Riester
Agfa-Gevaert AG, Leverkusen (DBR)

Kernresonanzspektren von Diaryläthylen-Komplexen*

Die durch W. Pfeiffer und R. Wizinger erfolgte Aufklärung der Farberscheinungen, welche bei der Addition von elektrophilen Partikeln an 1,1-Diaryläthylen-Verbindungen auftreten, bildete den ersten und einen der wichtigsten Beweise für den Mechanismus elektrophiler Substitutionen an ungesättigten Kohlenstoffatomen. In der Folge hat R. Wizinger gezeigt, daß noch viele andere Phänomene mit den Grundlagen, die die Farbreaktionen von Diaryläthylenen liefern, erklärt werden können.

Wir haben damit begonnen, die Protonen-Additionskomplexe von Bis-(4',4''-dimethylamino)-1,1-diphenyläthylen in Perdeutero-dimethylsulfoxyd und perdeuteriertem Methanol zu untersuchen. Dies setzt eine Untersuchung der ultravioletten und sichtbaren Spektren als Funktion der Wasserstoffionen-Aktivität in den beiden Lösungsmitteln voraus. Aus dem Formelschema ergibt sich, daß je zwei Monoprotonierungs- und Diprotonierungs-Verbindungen denkbar sind, wenn man nur klassische Strukturen berücksichtigt.



Nachdem vor einigen Jahren nachgewiesen wurde, daß bei elektrophilen aromatischen Substitutionen sowohl σ- als auch π-Komplexe als Zwischenstufen entstehen können, war es von Interesse zu untersuchen, welche Struktur den stabilen Zwischenstufen der Substitution von Diaryläthylenen zukommt. Zur Untersuchung dieser Frage eignet sich die magnetische Kernresonanz[1].

Die experimentellen Resultate zeigen, daß neben oder nach einer raschen Protonierung eine Umlagerung in eine Verbindung anderer Struktur erfolgt. Zur Zeit untersuchen wir, ob es sich bei dieser Umlagerung, die in

* Zusammenfassung. Eingegangen am 27. Juli 1966.

[1] M. Christen, W. Koch, W. Simon und H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 2077.

Methanol kaum, jedoch sehr stark in Dimethylsulfoxyd zur Geltung kommt, um eine Prototropie handelt.

Das Kernresonanzspektrum der Diaryläthylen-Verbindung in deuteriertem Dimethylsulfoxyd ohne Säurezusatz entspricht in jeder Beziehung den Erwartungen. Im Spektrum der protonierten Verbindung kann man jedoch das addierte neue Proton nicht lokalisieren. Überraschenderweise enthält das Methylensignal nur zwei, nicht aber drei Protonen, wie man es auf Grund eines σ-Komplexes erwarten würde.

Diesen besonderen Verhältnissen der Kernresonanzspektren in Dimethylsulfoxyd entsprechen auch gewisse charakteristische Unterschiede in den sichtbaren und ultravioletten Spektren der Protonenadditionsprodukte in diesem Lösungsmittel im Vergleich zu den entsprechenden Lösungen in Methanol. Die Vermutung liegt deshalb nahe, daß diese Diaryläthylen-Verbindung in Dimethylsulfoxyd Protonen an einer anderen Stelle addiert, als in Lösungsmitteln von der Art des Methanols. Die Vermutung, daß es sich dabei um einen π-Komplex handeln könnte, wird zur Zeit mit verschiedenen experimentellen Methoden weiter untersucht.

Grundsätzlich ergibt sich deshalb, daß Diaryläthylene nicht nur zur Aufklärung des Mechanismus von elektrophilen Substitutionen in bezug auf die Folge mehrerer Stufen, sondern auch in bezug auf die Struktur von Zwischenprodukten die dabei auftreten, von grundsätzlichem Interesse sind.

Diese Untersuchung wurde vom Schweizerischen Nationalfond zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 3737) unterstützt.

H. Zollinger (in Zusammenarbeit mit T. Iijima, W. Koch und M. Wakae)

Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

Chronique Chronik Cronaca

Universität Bern. PD Dr. H. A. Kastrup, zur Zeit an der Universität Princeton, New Jersey (USA), wurde zum Gastdozenten für theoretische Physik ernannt.

Universität Freiburg. Für die Amtsperiode 1966 bis 1968 wurde Prof. Dr. E. Giovannini, Ordinarius für organische Chemie, zum Rektor der Universität Freiburg gewählt.

Universität Genf. Dr. Bernard Glasson, Titularprofessor für biochemische Pharmakologie an der Universität Freiburg, wurde zum Professor an der Universität Genf ernannt.

Eidgenössische Technische Hochschule. Auf den 1. Oktober 1966 wurden befördert: Hans Primas, außerordentlicher Professor für spezielle physikalische Chemie, zum Ordinarius *ad personam,* und Dr. Hans Flück, außerordentlicher Professor für Pharmakognosie, zum Ordinarius.

† Direktor Dr. H. Grütter. In Bern starb im Alter von 44 Jahren Dr. Heinrich Grütter, Direktor der Firma Dr. A. Wander AG, Bern. Der Verstorbene trat 1952 in die Dienste der Firma Wander ein, die ihm bald verantwortungsvolle Aufgaben im Ausland übertrug. So hatte er von 1954 bis 1958 den Posten des technischen Leiters der portugiesischen Gesellschaft inne und übernahm anschließend die Leitung der Wander-Ciba S.A. in Istanbul. 1962 wurde er zur Übernahme der Direktion der Abteilung Entwicklung, Technik und Planung des Stammhauses nach Bern zurückgerufen.

Enrico-Fermi-Preis. Die amerikanische Atomenergiekommission hat den mit 50000 Dollar dotierten Enrico-Fermi-Preis unter drei europäische Wissenschafter aufgeteilt. Darunter befindet sich die 87jährige Lise Meitner. Sie ist die erste Frau, die den 1954 geschaffenen Preis erhält. Er wurde ihr für ihre Pionierleistungen auf dem Gebiet der Kernspaltung verliehen. Bei den andern Preisträgern handelt es sich um Professor Otto Hahn, Göttingen, ebenfalls 87 Jahre alt, und Professor Fritz Strassmann, 64 Jahre alt, Direktor des Instituts für anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz.

Minkowski-Preis. Dr. P. J. Randle, Professor für Biochemie an der Universität Bristol (England), erhielt für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Zuckerkrankheit (Auffindung des Glukose-Fettsäure-Zyklus) den kürzlich von den Farbwerken Hoechst gestifteten, mit 10000 Mark dotierten Minkowski-Preis.

Auszeichnung für Betriebssicherheit. Die amerikanische Atomenergiebehörde (AEC) und ihre Kontrahenten erhielten vom National Safety Council die höchste Auszeichnung für den sicheren Betrieb von Industrieanlagen während des Jahres 1965. Es ist dies bereits das sechste Mal, daß der AEC diese Auszeichnung verliehen wird. Die Unfallrate in Anlagen der AEC betrug im Jahre 1965 1,73 pro Million Arbeitsstunden, gegenüber einem nationalen Durchschnitt von 6,53. In der chemischen Industrie, wo die Sicherheitsprobleme im Betrieb jenen der Kernindustrie ähnlich sind, war die Unfallrate 3,13 pro Million Arbeitsstunden. Strahlenunfälle bei der Handhabung von radioaktiven Stoffen mit Arbeitsverlust als Folge wurden im Jahre 1965 in AEC-Anlagen überhaupt keine verzeichnet.

Informations Informationen Notizie

Photokina. In Köln findet vom 6. bis 8. Oktober 1966 ein 1. Internationaler Kongreß für Photographie und Film in Industrie und Technik, genannt Photokina, statt. Auskunft erteilt die Deutsche Gesellschaft für Photographie e.V., Kongreßbüro, Neumarkt 49, D-5 Köln (DBR).

XVII. Internationaler Kongreß «Tage der Chemie 1966». Das Programm dieser Veranstaltung, die vom 10. bis 15. Oktober 1966 in Mailand durchgeführt wird, ist erhältlich bei der Federazione delle Associazioni Scientifiche e Tecniche, Ufficio Stampa, piazzale R. Morandi 2, Milano (Italien). Der Kongreß wird zusammen mit der II. Internationalen Chemieausstellung, welche nach drei Jahren nun wiederholt wird, abgehalten. Mit der Ausstellung ist auch die MAC 1966 mit einer vom Centro Commerciale Americano in Mailand eingerichteten Abteilung mit amerikanischen Erzeugnissen verbunden.

Jahrestreffen 1966 der Verfahrensingenieure. Die Verfahrenstechnische Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure veranstaltet vom 19. bis 21. Oktober in Hamburg gemeinsam mit

der Fachgemeinschaft Apparatebau des Vereins Deutscher Maschinenbauanstalten und der Forschungsgesellschaft Verfahrenstechnik das Jahrestreffen 1966 der Verfahrensingenieure. Diese Tagung ist gleichzeitig die 69. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. Es sind 33 Fachvorträge vorgesehen. Behandelt werden u.a.: Zerkleinerungstechnik, thermische Trennverfahren, Wirbelschichtflußgrößen, mechanisches Mischen und Trennen, Apparate und Anlagen. Interessenten erhalten auf Anforderung das Tagungsprogramm von der Verfahrenstechnischen Gesellschaft im VDI, Postfach 10250, D-4 Düsseldorf 10.

II. Internationale Tagung über glasfaserverstärkte Kunststoffe und Gießharze. Diese Tagung, veranstaltet vom Institut für Kunststoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, findet vom 13. bis 18. März 1967 im Forschungszentrum der Akademie in Berlin-Adlershof statt. Adresse des Organisationsbüros: Institut für Kunststoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Rudower Chaussee 116-125, D-1199 Berlin-Adlershof.

Internationales Symposium über Brennstoffelemente. Dieses Symposium wird gemeinsam von der Chemischen Gesellschaft in der DDR und dem Institut für Elektrochemie und Physikalische Chemie der Technischen Universität Dresden veranstaltet. Es findet vom 29. März bis 1. April 1967 in Dresden statt.

7. Welt-Erdöl-Kongreß. Erdöl zur Wohlfahrt der Menschheit ist das Thema des 7. Welt-Erdöl-Kongresses, der vom 2. bis 8. April 1967 in Mexico City stattfindet. Die Tagung umfaßt technische Sitzungen, an denen in 16 Übersichtsvorträgen maßgebende Fachleute über die neueste Entwicklung auf allen Sparten von der Schürfung, dem Erdbohren, dem Transport, der Verarbeitung bis zur Forschung und Anwendung berichten. Das Kernstück bilden die 42 Panel-Diskussionen, an denen in je etwa 8 Beiträgen enger umrissene Probleme zur Sprache kommen. Schließlich sind noch etwa 60 Referate verschiedener Themen vorgesehen. Während des Kongresses finden kurze technische Exkursionen in die Umgebung statt, und es besteht die Möglichkeit, sich anschließend an den Kongreß an einer Auswahl mehrtägiger Exkursionen zu beteiligen, die neben technischen Objekten vor allem auch die touristischen Aspekte dieses an Naturschönheiten und alter Kultur reichen Landes berücksichtigen. Ein provisorisches Programm ist für Interessenten erhältlich beim Schweizerischen Nationalkomitee, 7. Welt-Erdöl-Kongreß, c/o EMPA, Überlandstraße 129, Dübendorf.

Der Tätigkeitsbericht 1965 der Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e.V., liegt vor und ist bei der Dechema, Postfach 7746, D-6 Frankfurt am Main, kostenlos erhältlich. Die 78 Seiten umfassende Druckschrift gibt Auskunft über die vielseitige Tätigkeit dieses gemeinnützigen technisch-wissenschaftlichen Vereins und über die Leistungen der von ihm ehrenamtlich verwalteten Max-Buchner-Forschungsstiftung. Neben den Hinweisen auf die Veröffentlichungen und die Dokumentationsarbeit der Dechema enthält sie die Berichte über die im Dechema-Institut durchgeführten bzw. in Angriff genommenen Forschungsarbeiten und Ausführungen über die drei Dechema-Fachausschüsse «Chemische Reaktionstechnik», «Oberflächenschutz» und «Werkstoffe für chemische Apparate» mit ihren verschiedenen Arbeitsausschüssen. Ein Verzeichnis der Normblätter des chemischen Apparatewesens, die unter Mitwirkung der Dechema bearbeitet wurden, sowie eine ausführliche Information über die Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen und die Europäische Föderation Korrosion beschließen den Tätigkeitsbericht 1965.

Neuer Katalog der ENEA. Die Europäische Atomenergieagentur hat eine neue Auflage ihres Kataloges der «Kurse über Kernwissenschaft und -technik» in den der OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economiques) angeschlossenen Ländern herausgegeben. Er kann bezogen werden bei der Agence Européenne pour l'Energie Nucléaire, 38, boulevard Suchet, Paris 16e.

Weltunion der Ingenieure. Im Hause der UNESCO, der Organisation der Vereinten Nationen für Erziehung, Wissenschaft und Kultur, in Paris haben die bereits bestehenden internationalen regionalen Ingenieurorganisationen sowie Vertreter einiger nationaler Ingenieurorganisationen die Gründung einer Internationalen Konferenz von Ingenieurvereinigungen erörtert. Eine solche Weltunion der Ingenieure soll die regionalen Gruppierungen und anfänglich, soweit erforderlich, auch einige nationale Vereinigungen umfassen. Die UNESCO hat in Aussicht gestellt, die organisatorischen Vorbereitungen zu treffen.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Communications de l'Association Suisse des Chimistes
Comunicazioni dell'Associazione Svizzera dei Chimici

Neue Mitglieder

Emser Werke AG, Bibliothek, 7013 Domat/Ems
Müller Peter, Dr. Ing., Schwarzenbergstraße 1, 8134 Adliswil

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

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 1. Juni 1966

Professor RUFUS LUMRY (Department of Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis, U.S.A.), *The Mechanism of Oxygenation of Hemoglobin*

Despite the apparent simplicity of the reaction in which oxygen is bound to hemoglobin, it has become clear that the reaction is highly complex, perhaps as complex as an enzymic process. This complexity is due to many factors, but all of these primarily manifest themselves through the conformation of the protein. In essence as in any allosteric protein process there is an interchange of free energy between the binding site for oxygen which is an iron ion in the center of a porphyrin plane (heme group) and the protein conformation. The binding of oxygen to one of the four quarters of hemoglobin occurs with a transfer of free energy to the protein conformation where it takes the form of mechanical energy much like the compression of a spring. The conformation changes associated with this compressive action in turn force changes in other protein sub-units which are tightly bound to the first and this process then results in a mechanical distortion of the other subunit conformations. Nature has designed the proteins in such a way that the latter distortions cause a shift in the positions of the ligands to iron in these sub-units and this shift in geometry

is sufficient to cause the high-spin state of heme iron which is the state when oxygen is absent to go over into the low-spin state, the state of heme iron when oxygen is bound. Hence in summary, the binding of oxygen at the first site causes changes at other heme groups which increase the affinity at these sites for oxygen. This is the mechanism of the so-called heme-heme interaction which is responsible for the cooperative behavior of the isotherm for oxygen binding. The conformation changes themselves are cooperative and of the all-or-none variety, but the extent of conformation change i.e. the limits allowed in protein conformation change, are partially determined by the state of some other groups of the protein. For example, the ionization of a few groups determines the limits on the conformation changes in the well-known BOHR effect.

The conformation changes themselves appear to be of the type known as «subtle changes» in which small displacements occur in a number of atom positions with a net change in the amount of internal free volume and a decided change in the mechanical properties of the protein. The same sorts of processes are now implicated in chymotryptic catalysis and in the oxidation-reduction reaction of cytochrome c and there is good reason to believe that this kind of process with associated exchange of chemical and mechanical free energy is a general characteristic of protein reactions. If so, one wonders whether or not the apparently simpler oxygen binding protein, myoglobin, also operates through a mechanism which involves this type of process. We have not, however, been able to show that this is true. Some evidence such as the abnormally high binding entropies when the binding process produces a change in spin state favor a mechanism of this type, but other experiments such as the specific binding of a xenon atom in contact with the heme plane of myoglobin but produce no change in oxygen affinity speak against the occurrence of such a mechanism. Thus, although the mechanism of hemoglobin becomes clearer, that of myoglobin remains uncertain.

Summarized by the author

Professor RUFUS LUMRY (Department of Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis, U.S.A.), *The Mechanism of Chymotryptic Catalysis*

In 1953 it was proposed by LUMRY, EYRING and SPIKES that proteins carry out their physiological function through mechanisms which involve changes in the protein the effect of which is to distort primary bonds. These mechanisms provide for an exchange of free energy between chemical units of the reacting system and the mechanical system of the protein conformation. There is little doubt that such a mechanism is responsible for the oxygenation of myoglobin and it now remains to show that a similar mechanism supports the catalytic function of enzymic proteins. Rack mechanisms as applied to proteins like chymotrypsin which function to accelerate hydrolysis of esters of peptides must do so either by making specially reactive situations at groups which come in contact with the substrate at appropriate points so as to make the lending and borrowing of electrons particularly efficient or they must actually produce a distortion in the substrate. In the case of chymotrypsin the evidence now favors a substrate-distortion mechanism. Evidence for this is based on a variety of evidence, the most interesting of which is the finding by YAPEL that the binding of inhibitors produces changes in protein conformation with a specificity pattern which is identical to that found with real substrates. This finding and others of a similar type indicate that the substrate on binding triggers a conformation change of the protein which pulls parts of the substrate down into the protein and at the same time distorts the substrate so that it more easily takes on the geometry of the tetrahedral intermediate which is the activated complex, first, for the formation of an acylenzyme using the acid moiety of the substrate and, second, for the hydrolysis of this acylenzyme. With normal substrates the conformation change producing the activated complexes is significant but not large. On the other hand, when some competitive inhibitors are bound there is nothing to prevent large conformation changes in the protein; i.e. there is no acylenzyme formed to stop the enfolding of the substrate at an early point, and large conformation changes occur. Using the method of analysis of data obtained when protein unfolding is produced by temperature change, a large amount of useful information about the general folded state and character of the free protein and the protein combined with inhibitors or reacted with specific acylating reagents is made available. The analyis itself tells many things about the folded characteristics of the protein such as the remarkably small favorable free-energy even in the best folded form. Of more importance in connection with the catalytic mechanism it tells us that there is probably no change in the number of non-polar groups exposed to bulk water during the reactions with substrate and inhibitor. This means that the conformation changes are all within the molecule and not of the unfolding or folding variety. These changes, easily detected through thermodynamic measurements but usually difficult to determine by physical measurements, are called subtle changes. So far as it has been able to characterize these processes they seem to involve small changes in a number of atom positions in the protein with concommitant alteration in the amount of free volume in the protein and with the mechanical properties.

The chymotryptic mechanism as it now stands has both the usual electron-donation and electron-abstraction characteristics of the catalytic processes of small molecules but in addition has a new characteristic which is the ability to borrow and lend mechanical free energy from protein conformation as required to accelerate the catalytic process.

Summarized by the author

Sitzung vom 14. Juni 1966

CESARE CARDANI (Istituto di Chimica del Politecnico di Milano), *La structure de la pédérine, principe toxique du Paederus fuscipes*

Paederus fuscipes est un petit coléoptère inoffensif pour l'homme, mais s'il est écrasé sur la peau il provoque la formation d'une vessie très fastidieuse. En 1952 PAVAN réussit à isoler la substance résponsable de la formation des vessies et il l'appela *pédérine*[1]. L'étude chimique de la substance commença, quelques ans après, lorsque on a pu disposer de considérables quantitées d'insects.

Ce fut en cette occasion qu'à côté de la pédérine on a pu isoler une autre substance, aux semblables propriétés biologiques, qu'on a nommée *pseudopédérine*[2].

Les déterminations analytiques ainsi que les spectres IR et de RMN ont amené à assigner à la pédérine la formule moleculaire $C_{25}H_{45}O_9N$ et à reconnaître la présence de $4C{-}CH_3$, $4O{-}CH_3$, $-NH{-}CO-$ et encore OH et éther cyclique.

La pseudopédérine a la formule $C_{24}H_{43}O_9N$ et tout en possédant les mêmes groupements contient seulement $3O{-}CH_3$. Ceci s'accorde avec la transformation de la pédérine en pseudopédérine qui peut être réalisée par hydrolyse ménagée:

$$\underset{\text{pédérine}}{C_{25}H_{45}O_9N} + H_2O \rightarrow \underset{\psi\text{-pédérine}}{C_{24}H_{43}O_9N} + CH_3OH$$

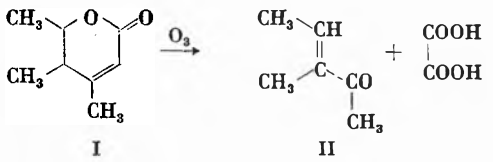
Par action du méthylate de barium ou de la piperidine en presence d'oxygène la pseudopédérine donne, avec des rendements presque quantitatifs, un produit neutre $C_8H_{12}O_2$

[1] M. PAVAN et G. BO, *Mem. Soc. Entom. Italy 31* (1952) 67; *Phys. Compt. et Oecol. 3* (1953) 307.

[2] A. QUILICO, C. CARDANI, D. GHIRINGHELLI et M. PAVAN, *Chim. e Ind. 43* (1961) 1434.

(pédérolactone) et un acide $C_{16}H_{29}O_8N$ *(acide méropédéroique)* qui a été isolé sous la forme de son ester méthylique.

Les résultats de l'ozonolyse ainsi que les spectres UV, IR et de RMN ont amené à assigner à la pédérolactone la structure I, structure qui a été confirmée aussi par synthèse.

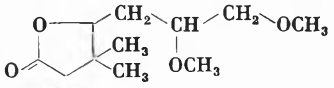


I II

Plus difficile a été de reconnaître la structure de l'acide méropédéroique qui par hydrolyse acide donne de l'acide oxalique, NH_3, CH_3OH et une aldéhyde α,β-insaturée $C_{13}H_{22}O_4$ *(pédérenal)*.

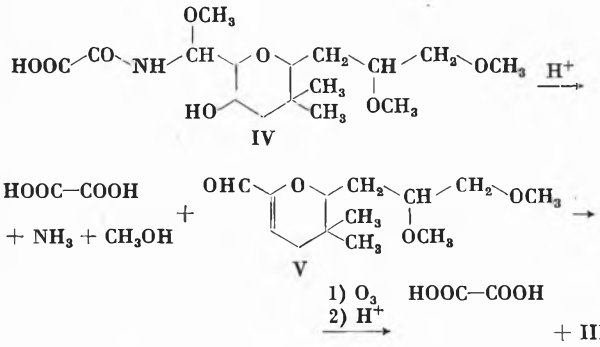
L'ozonolyse du pédérenal donne un acide ester qui a été hydrolysé sans le separer. On a ainsi obtenu de l'acide oxalique et une nouvelle lactone $C_{11}H_{20}O_4$ *(pédélactone)*.

La pédélactone par oxydation permanganique donne de l'acide α,α-dimethyl-succinique et par oxydation avec HIO_4, après hydrolyse avec HBr, donne de la formaldeyde. Ces resultats et les spectres IR et de RMN s'accordent avec la structure. III.



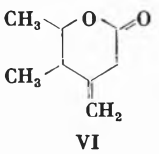
III

De cette structure on peut remonter à celles du pédérenal (V) et de l'acide méropédéroique (IV) qui sont liés par les relations résumées dans le schéma suivant



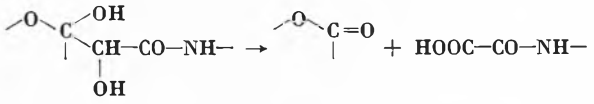
La structure le l'acide méropédéroique s'accorde aussi avec l'obtention d'acide oxamique qu'on a pu isoler parmi les produits qui viennent de l'oxydation permanganique de la pédérine.

L'oxydation de la pseudopédérine avec $Pb(OAc)_4$ amène à une fraction acide, qui par hydrolyse donne du pédérenal et à une lactone *(isopédérolactone)* qui est différent de la pédérolactone mais qui peut être transformée aisement en celle-ci par action des alcalis. Cette réaction et les resultats de l'ozonolyse s'accordent avec la structure VI.

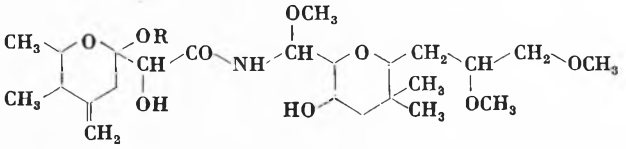


VI

L'isopédérolactone et l'acide méropédéroique contiennent complessivement tous les atoms de C, les $4C{-}CH_3$ et les $3O{-}CH_3$ qu'on a reconnu dans la pseudopédérine. La formation de ces deux produits peut être justifiée d'une réaction d'oxydation et de rétro-aldolisation d'un groupement comme



De toutes cettes considérations on peut donc proposer par la pseudopédérine la structure VII.



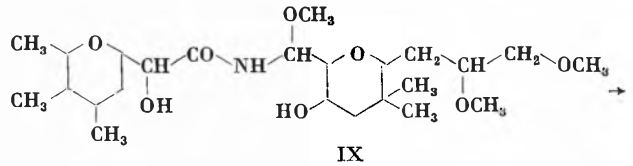
VII R = H pséudopédérine
VIII R = CH_3 pédérine

L'absence de réaction avec méthylat de barium et avec $Pb(OAc)_4$ ainsi que la perte aisée de methanol par hydrolyse, amènent à proposer pour la pédérine, la structure VIII.

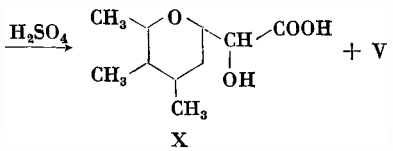
Les formules proposées s'accordent avec les données de la spectroscopie de RMN et on a pu les confirmer aussi par l'étude des produits d'hydrogénation.

Avec catalyseur d'ADAMS pédérine et pseudopédérine absorbent une mole d'hydrogène en donnant les dihydrodérivés qui diffèrent de la substance originale seulement par la saturation du groupement $=CH_2$, comme il est démontré par les résultats des réactions avec $Pb(OAc)_4$.

Avec Pd sur C, pédérine et pseudopédérine absorbent une plus grande quantité d'hydrogène et donnent toutes les deux le même produit. L'identité du produit qui vient de la pédérine avec celui qui vient de la pseudopédérine et le nombre complessif de OCH_3 ne peut être expliquée autrement qu'admettant l'hydrogénolyse de l'OH ou resp. de l'OCH_3 qui determinent la différence entre les deux substances originelles. Au produit obtenu par hydrogénation avec Pd on peut donc attribuer la structure de *dihydro-desoxy-pédérine* IX.



IX



X

Le desoxy-dérivé ne réagit pas avec $Pb(OAc)_4$, mais par hydrolyse avec H_2SO_4 il donne du pédérenal (V) et un acide $C_{10}H_{18}O_4$ *(acide pédolique)* auquel à l'aide des spectres IR, de RMN et de masse on a peu attribuer la structure X.

L'hydrogénation avec Pd peut être expliquée admettant la transposition de la double liaison à l'intérieur de l'anneau dihydropyranique et une successive hydrogénolyse de l'OH ou resp. OCH_3 qui s'est ainsi venu à trouver en position allylique[3].

[3] C. CARDANI, D. GHIRINGHELLI, R. MONDELLI et A. QUILICO, *Tetrahedron Letters* 29 (1965) 2537. C. CARDANI, D. GHIRINGHELLI, R. MONDELLI et A. QUILICO, *Gazz. Chim. Ital. 96* (1966) 3.

Autoréféré

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Juni 1966, verglichen mit Juni des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung		Export				Import			
		Beträge in 1000 Franken							
	Kapitel	Juni 1966	Total Jan.-Juni 1966	Juni 1965	Total Jan.-Juni 1965	Juni 1966	Total Jan.-Juni 1966	Juni 1965	Total Jan.-Juni 1965
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	3911	21931	3376	19068	13977	83384	12610	87259
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	89796	455720	70661	394779	44343	265024	46763	272007
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	50918	305492	55012	275427	8595	52888	7822	45394
Düngemittel	*31a*	311	1832	218	1153	6899	23613	6606	23575
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	64688	338744	51466	315780	11602	59635	12597	70318
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	12884	61583	8858	58655	5834	36180	6322	32294
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	6241	32457	4590	27770	3870	22032	4080	21622
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	590	3576	456	3148	1463	9330	1538	8367
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	207	1386	257	1484	326	2006	464	2181
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	*37c*	59	196	15	109	638	3273	528	2495
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	14586	105436	10951	81353	9731	59202	7707	47200
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	13854	77630	12494	69723	27943	152814	24878	141352
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div.e	4501	21946	3078	19903	16894	90719	18275	95998
Total		262546	1427929	221432	1268352	152115	860100	150190	850062
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:		+ 18,6 %	+ 12,6 %			+ 1,3 %	+ 1,2 %		

Zur Beachtung. Die Ergebnisse der Monatsstatistik, die noch Abänderungen erfahren können, sind als provisorisch zu betrachten. Die endgültigen Resultate erfolgen in der Jahresstatistik.

a Ohne Position 3101. – *b* Ohne Position 3607.10 – *c* Nur Position 3708.01. – *d* Ohne Position 3907. – *e* 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* 2705.01, 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – *40* 4006.10/20/30. – *48* 4812.01. – *59* 5910.01.

Pakistan

Nach einer pakistanischen Regierungsbekanntmachung von Ende Juni 1966 wird das Gesetz über die Einführung metrischer Maße und Gewichte im Herbst 1966 der Nationalversammlung vorgelegt werden. Die Umstellung auf das metrische System soll vorerst für die Gewichtseinheiten erfolgen. Vorgesehen ist für deren Inkrafttreten der Dezember 1966. Die Umstellung für die Längen- und Hohlmaße soll später erfolgen.

Die Regierung hat einen Schutzzoll auf basisches Chromsulfat der Zolltarifnummer 28.38 B (ii) von 35% zusätzlich zum allgemeinen Zollsatz von 25% v.W. und dem Ausgleichszoll von 10% v.W. verfügt. Die Gesamtbelastung für dieses Produkt beträgt somit nunmehr 70% v.W.

Gemäß einer Regierungsverlautbarung vom 12. Juni 1966 müssen alle ausländischen Firmen, die geschäftlich in Pakistan tätig sind, innerhalb von zwei Monaten beim Department of Investment Promotion and Supplies registriert werden.

Thailand

Zur Vereinfachung der Verwaltung wird gemäß Regierungsbeschluß ab 1. August 1966 die Umsatzsteuer bei der Einfuhr von Waren zusammen mit dem Einfuhrzoll durch die Zollbehörden erhoben.

Guyana

Nachdem Britisch-Guyana am 26. Mai 1966 die Selbständigkeit erlangt hat, ist auf allen Warenbegleitpapieren die neue Landesbezeichnung «Guyana» anzugeben. Nach den bis heute vorliegenden Meldungen entfällt nunmehr die Zollfaktura. Es genügen die Handelsrechnung mit den üblichen Angaben und das Konnossement.

Polen

Am 16. Juli 1966 hat das Kunstdüngerwerk in Pulawy seine Produktion aufgenommen. Ab 1970 sollen in diesem neuen Unternehmen jährlich rund 2 Millionen Tonnen Stickstoffdünger hergestellt werden.

Dahomey

Dahomey hat die Einfuhrsteuer (taxe forfaitaire à l'importation) erhöht, indem eine allgemeine gesetzliche Steuer von 20% auf 21% festgelegt wurde.

Rhodesien

Die rhodesische Regierung verfügte die Erhöhung der Verkaufssteuer von 4 d auf 8 d je £-Sterling, was einer Erhöhung von 1⅔% auf 3⅓% entspricht. Für Importgüter wird diese Steuer mit dem ersten Verkauf im Inland nach der Einfuhr erhoben.

Portugal

Portugal hat am 1. August 1966 eine allgemeine Umsatzsteuer in Form einer Mehrwertsteuer von in der Regel 7%, bzw. von 20% auf Luxuswaren, eingeführt. Von dieser Besteuerung sind u.a. ausgenommen Arzneimittel, Desinfektions- und Düngemittel. Die Umsatzsteuer wird im Rahmen eines Produktionsprozesses nur einmal erhoben. Besteuert wird der Großhändler, der die Abgabe auf den Einzelhändler abwälzen kann. Ist letzterer gleichzeitig Importeur, dann wird die Steuer bei der Verzollung erhoben.

Jordanien

Vor kurzem sind die Listen der Waren, deren Einfuhr verboten oder nur mit einer Sondergenehmigung des Wirtschaftsministeriums möglich sind, neu gefaßt worden. Die Liste der Waren, deren Einfuhr genehmigungspflichtig ist, enthält u.a. pharmazeutische und tierärztliche Erzeugnisse.

Uganda

Alle in Uganda einzuführenden Waren bedürfen inskünftig einer Einfuhrlizenz. Entsprechende Genehmigungen erhalten nur Firmen, die in Uganda ihren Sitz haben.

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Juni 1966, kumulativ für Januar–Juni 1966, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Juni 1966	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Juni 1966	Juni 1965	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Juni 1965
Maschinen und Apparate	281 579	22,9	1519 068	236 358	22,3	1 332 616
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	71 090	5,8	394 360	64 231	6,1	356 650
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	52 157	4,3	285 199	48 376	4,6	260 059
Diverse Fahrzeuge	5 344	0,4	43 915	15 513	1,5	41 018
Diverse Metalle	81 417	6,6	445 120	64 740	6,1	371 898
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	47 693	3,9	253 477	39 344	3,7	231 563
Uhren	174 309	14,2	924 588	146 933	13,9	796 956
Chemische Erzeugnisse	262 546	21,4	1427 929	221 432	20,9	1 268 352
Textilien*	107 188	8,7	674 041	96 763	9,2	628 568
Erzeugnisse übriger Industrien	144 417	11,8	634 498	123 490	11,7	737 368
Total	1 227 740	100,0	6 802 195	1 057 180	100,0	6 025 048
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 16,1 %		+ 12,9 %			

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Juni 1966	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Juni 1966	Juni 1965	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Juni 1965
Maschinen und Apparate	158 966	10,8	899 780	141 623	10,6	826 220
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	71 458	4,9	383 395	65 811	4,9	353 011
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	30 016	2,0	215 245	25 543	1,9	152 169
Diverse Fahrzeuge	129 702	8,8	812 623	126 667	9,5	770 379
Diverse Metalle	164 848	11,2	957 662	151 204	11,4	981 743
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	76 507	5,2	295 628	40 891	3,1	246 532
Uhren	7 825	0,5	41 968	6 345	0,5	36 634
Chemische Erzeugnisse	152 115	10,4	860 100	150 190	11,3	850 062
Textilien*	116 136	7,9	751 611	97 918	7,4	730 428
Erzeugnisse übriger Industrien	562 011	38,3	3 082 233	523 479	39,4	2 860 539
Total	1 469 584	100,0	8 300 245	1 329 671	100,0	7 807 717
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 10,5%		+ 6,3 %			

* Ohne Position 5910.01

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Advances in Organic Chemistry. Methods and Results. Vol. 5. Herausgegeben von R.A.Raphael, E.C.Taylor und H.Wynberg. VIII + 337 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 105 s. – Der 5. Band in der Reihe *Advances in Organic Chemistry* enthält drei Beiträge. A.J.Parker gibt auf 46 Seiten eine, allerdings nicht sehr umfassende Übersicht über die Verwendung von dipolaren aprotischen Lösungsmitteln in der organischen Chemie (232 Zitate, bis 1963). Dabei werden, ihrer Bedeutung entsprechend, vor allem Dimethylformamid, Dimethylacetamid und Dimethylsulfoxid berücksichtigt. R.McCrindle und K.H.Overton referieren über die Chemie der zyklischen Diterpenoide (67 Seiten, 237 Zitate, bis 1964). Da der Artikel sich nicht mit Methoden befaßt und sich seinem Inhalt nach ausgesprochen an den spezialisierten Naturstoffchemiker wendet, würde man ihn eher in einer Serie wie «Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe» erwarten. Schließlich bespricht M.Tichy die Bestimmung intramolekularer Wasserstoffbrücken mittels IR-Spektroskopie (184 Seiten, 339 Zitate, bis 1964), wobei speziell die Anwendung der Methode zur Untersuchung stereochemischer Probleme diskutiert wird. Dem Textteil folgt eine tabellarische Zusammenstellung der Hydroxylstreckschwingungen von über 1600 Verbindungen, und zwar werden, sofern bekannt, freie und gebundene Hydroxylfrequenzen sowie die entsprechenden Differenzen als $\Delta\nu$-Werte angegeben. Diese Tabellen, für welche die Literatur bis zum 1. Dezember 1963 berücksichtigt wurde, sind dank ihrer Ausführlichkeit außerordentlich wertvoll. Wie üblich schließt der Band mit einem Autoren- und einem kurzen Sachregister sowie dem Index der bisher veröffentlichten Beiträge.

O. Stamm

Zone Melting. Von W.G.Pfann. 2.Auflage. XIV + 310 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 89 s. – Kernphysik, Transistortechnik, Laser, Weltraumtechnik, Mikroelektronik sind nur einige Fachsparten, die extrem reine, genau definierte Substanzen benötigen. Es ist daher verständlich, daß ein so vielseitiges und leistungsfähiges Verfahren wie die Zonenreinigung ein immer weiteres Anwendungsgebiet findet und daß schon nach acht Jahren eine erweiterte Neuauflage des Standardwerkes von Pfann notwendig wurde. – Das Prinzip der zonenweisen Erstarrung wurde schon 1928 von Kapitza zur Züchtung von Einkristallen vorgeschlagen. W.G.Pfann hat jedoch durch die drei folgenden Ideen dem Zonenschmelzverfahren erst zur technischen Brauchbarkeit verholfen: 1. Das unreine Material soll in einem langen Barren vorliegen. 2. Mehrere, durch die feste Phase getrennte Zonen werden gleichzeitig verwendet. 3. Die Zonen werden stetig, in einer Richtung längs des Barrens, bewegt. – In der vorliegenden 2. Auflage des Werkes wird dem Zusammenhang zwischen Zustandsdiagramm, Seigerung und Zonenreinigung vermehrte Bedeutung geschenkt und damit das Verständnis der Grundlagen zum Zonenschmelzen wesentlich erleichtert (Abschnitte 1, 2). Bei der allgemeinen Behandlung der theoretischen Grundlagen zur Zonenreinigung (Abschnitt 3) sind Zonenchromatographie und Gas/kristallin-Übergänge neu mitberücksichtigt, während die apparativen Angaben (Abschnitt 4) verhältnismäßig wenig erweitert wurden. Völlig neu überarbeitet und wesentlich erweitert ist die Liste der heute durch Zonenreinigung veredelten Elemente und Verbindungen (Abschnitt 5), in der auch nichtmetallische Stoffgemische schon einen wesentlichen Platz einnehmen. Dem heutigen Stand unseres Wissens angepaßt werden in den folgenden Abschnitten (6–10) Sonderfälle, wie Einkristallmethoden, Zone Leveling, der Einfluß flüchtiger Komponenten und die Beeinflussung der Zusammensetzung während der Zonenreinigung, behandelt. Ein letzter, neuer Abschnitt (11) schließlich beschäftigt sich mit dem Einsatz der Zonenreinigung bei der Aufnahme von Zustandsdiagrammen, dem Einfluß eines elektrischen Feldes oder ungelöster Teilchen und mit Gas/fest-Reaktionen. Diese noch wenig untersuchten Erscheinungen zeigen deutlich, daß die Möglichkeiten der Zonenreinigung nicht mit der Präparation höchstreiner Substanzen erschöpft sind. – Die vorliegende Monographie von Pfann vermittelt einen umfassenden Überblick über die Grundlagen und die praktischen Möglichkeiten der Zonenreinigung. Die abschnittweise gegliederten Literaturangaben (etwa 700 Zitate) sind bis Anfang 1965 nachgeführt; die graphischen Darstellungen der Verteilungsverhältnisse in Funktion der Zonenzahl, der Barrengeometrie und des Segregationskoeffizienten (20 Diagramme) sind unverändert von der ersten Ausgabe übernommen und in einem Anhang zusammengefaßt. – Das Werk darf allen, die sich mit Fragen der Reinststoffpräparation, der Phasenlehre und der modernen Verfahrenstechnik befassen, empfohlen werden.

G. Gäumann

Praktikum der makromolekularen organischen Chemie. Von D.Braun, H.Cherdron und W.Kern. 250 Seiten. Verlag Hüthig, Heidelberg 1966. Gebunden DM 26,–. – Etwa ein Siebentel aller Referate der *Chemical Abstracts* finden sich in den Macromolecular Sections. Im Gegensatz zu dieser Aktivität auf wissenschaftlichem und technischem Gebiet steht jedoch die Lehre. Nur an wenigen Hochschulen wird über makromolekulare Chemie gelesen, noch weniger verfügen über Lehrstühle. Ein Praktikumsbuch für das Gebiet der makromolekularen Chemie muß auf diese Sachlage Rücksicht nehmen. Genau das trifft für das Buch von Braun, Cherdron und Kern zu. Es ist ein Buch, das für Aufgaben in bestehenden organisch-chemischen Instituten konzipiert wurde. Das Buch will den Studierenden in die Grundzüge des präparativen Arbeitens in der organischen Chemie synthetischer Makromoleküle einführen. Physikalisch-chemische Methoden werden daher nur so weit angeführt, als zur Kennzeichnung der Präparate erforderlich ist. Sie werden zusammen mit dem mehr präparativen Verfahren in einem 54 Seiten starken Kapitel «Allgemeine Methoden der makromolekularen Chemie» besprochen. Hier findet man allgemeine Hinweise für die Reinigung der Monomeren, die Durchführung von Polyreaktionen, die Isolierung von Polymeren aus dem Reaktionsansatz, die Bestimmung von Lösungsviskositäten, die Ausführung von Fraktionierungen und einige Angaben zur Ermittlung von Schmelz-, Einfrier- und Erweichungstemperaturen sowie zur Feststellung der Kristallinität. Diesem Kapitel ist ein einleitendes von 21 Seiten vorgeschaltet, in dem die Grundzüge der Synthese und Struktur synthetischer Makromoleküle besprochen werden. Die radikalische Unipolymerisation (Homopolymerisation) wird auf 30 Seiten mit 18 Aufgaben, die anionische Unipolymerisation auf 38 Seiten mit ebenfalls 18 Aufgaben, die Kopolymerisation auf 21 Seiten mit 12 Aufgaben und die Reaktionen aus Makromolekülen auf 22 Seiten mit 19 Aufgaben behandelt. Der verbindende Text ist meist so ausführlich, daß das Buch auch als kleines Lehrbuch verwendet werden kann, wenn ein ausführlicherer Unterricht in makromolekularer Chemie fehlt. Die Versuche sind klar beschrieben und gut ausgearbeitet. – Der Referent würde sich freuen, wenn das Buch mit fortschreitender Etablierung der makromolekularen Chemie zu einem Praktikumsbuch der gesamten makromolekularen Chemie ausgebaut werden könnte, wenn also nicht nur die synthetischen Polymeren, sondern auch einige Biopolymere, und nicht nur präparative Aufgaben, sondern auch solche aus der physikalischen Chemie, Physik und der Technik berücksichtigt würden. Dieser Weg dürfte um so einfacher zu gehen sein, als das Buch schon deutliche Tendenzen in dieser Richtung aufweist. In vielen Versuchen werden nämlich nicht nur die Präparate als solche hergestellt, sondern auch die Änderungen der Eigenschaften der entstehenden Produkte mit den Versuchsparametern studiert. – Dem Buch ist eine weite Verbreitung zu wünschen.

H.-G. Elias

Geschichte der analytischen Chemie. Von F.Szabadvary. 410 Seiten. Verlag Vieweg, Braunschweig 1966. Gebunden DM 54,–. – Mit diesem Buch erscheint erstmals eine umfassende Darstellung der Entwicklungsgeschichte der analytischen Chemie; zur Kritik fehlen somit die Vergleichsmöglichkeiten. Trotzdem verdienen die ersten zwölf der insgesamt vierzehn Kapitel nur Anerkennung. Mit präziser Sachkenntnis wird von den analytischen Kenntnissen im Altertum bis zum Stand der analytischen Chemie um 1900 berichtet. Auf jedes Kapitel folgen ausführliche Literaturangaben. Die Präzision des historischen Sachverhaltes wird hier glücklich kombiniert mit einem flüssigen, lebhaften Stil, der das Buch zur fesselnden Lektüre werden läßt. – Die beiden letzten Kapitel, die modernere Analysenverfahren behandeln, sind leider recht knapp gehalten. Dies zu kritisieren ist vielleicht unangebracht, da der Autor ursprünglich die Absicht hatte, die Geschichte der analytischen Chemie nur bis zur letzten Jahrhundertwende zu behandeln. Das Buch ist nicht nur dem Historiker und dem Analytiker zu empfehlen, denn es bietet mehr, als der Titel verspricht: es ist eine eigentliche Geschichte der Chemie, nur eben vom Standpunkt des Analytikers aus betrachtet.

R. Grauer

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Band XXIII. Herausgegeben von L. ZECHMEISTER. VIII + 397 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1965. Gebunden $ 23.40. – Der neue Band der Fortschritte bringt wieder eine Fülle interessanter Beiträge aus vielen zum Teil auch weniger bekannten Bereichen der Naturstoffchemie. Die beiden ersten Artikel sind der Zuckerchemie gewidmet. S. PEAT und J. R. TURVEY geben einen Überblick über die in marinen Algen vorkommenden Polysaccharide. Es handelt sich um Stoffe, die einerseits die Zellwände aufbauen und andererseits als Reservekohlehydrate gespeichert werden. Die Autoren beschäftigen sich vor allem mit dem Metabolismus dieser Verbindungen. Ihre biologische Umwandlung verläuft etwas anders als bei den in Landpflanzen vorkommenden Polysacchariden, weshalb er besondere Beachtung verdient. – H. H. SCHLUBACH beschäftigt sich mit dem Kohlehydratstoffwechsel in Gerste, Hafer und Rispenhirse. – Die Chemie und Biochemie biologisch bedeutsamer Sulfonium-Verbindungen wird eingehend von F. SCHLENK behandelt. Natürliche Sulfonium-Derivate sind erst vor weniger als zwanzig Jahren entdeckt worden. Es hat sich in der Folge gezeigt, daß den Sulfonium-Verbindungen, insbesondere S-Adenosyl-methionin, bei enzymatischen Transmethylierungen eine einzigartige Bedeutung zukommt, die man noch nicht in allen Teilen voll erkannt hat. Der anregend geschriebene, umfangreiche Artikel vermittelt einen ausgezeichneten Überblick über diese Probleme. – In ein ganz anderes Gebiet führt die Abhandlung von W. A. SCHROEDER und R. T. JONES, nämlich in die Chemie und die biologischen Funktionen der menschlichen und tierischen Hämoglobine. In den vergangenen Jahren sind durch die Aufklärung zahlreicher Aminosäuresequenzen und durch die Bestimmung der dreidimensionalen Struktur faszinierende Fortschritte erzielt worden. Diese werden eingehend und kritisch gewürdigt und durch mehrere ausgezeichnete Figuren und Bilder veranschaulicht. – Einen etwas anderen Aspekt der Proteinchemie vermittelt der Aufsatz von W. GRASSMANN und seinen Mitarbeitern. Er betrifft das Thema Kollagen, das, angefangen bei der Aminosäurezusammensetzung, bis zu den Problemen der Tertiärstruktur mit der Sachkenntnis des versierten Spezialisten abgehandelt wird. Die Bibliographie umfaßt 429 Literaturzitate! – Den Abschluß des vorliegenden Bandes bildet der Übersichtsartikel von L. M. JACKMAN über einige Anwendungen der magnetischen Kernresonanzspektroskopie in der Naturstoffchemie. Nach Erläuterung des Prinzips dieser so wichtig gewordenen Methode werden einige ausgewählte Beispiele aus dem Gebiete der Steroide, Kohlehydrate, Carotinoide und offenkettigen Terpene und Flavone diskutiert. Es ist klar, daß es unmöglich ist, im Rahmen eines kurzen Aufsatzes, jede Stoffgruppe mit der vom Fachmann gewünschten Breite und Tiefe zu behandeln. Doch ist es JACKMAN gelungen, in jedem Abschnitt die wesentlichen Punkte herauszuarbeiten. – Alles in allem liegt ein gediegen ausgestatteter Band vor, der über den gegenwärtigen Stand der Forschung auf sehr verschiedenen Gebieten der Naturstoffchemie und Biochemie in ausgezeichneter Weise orientiert. *Ch. Tamm*

Handbuch der analytischen Chemie. Herausgegeben von W. FRESENIUS und G. JANDER. Band IV a α: *Elemente der vierten Hauptgruppe I, Kohlenstoff, Silicium*. Von H. GRASSMANN. XVI + 220 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963. Gebunden DM 61,–. – Obgleich es sich um ein Handbuch der anorganischen Analyse handelt, wird doch auch eine Gruppe einfacher organischer Verbindungen behandelt, mit denen sich auch der Anorganiker zu befassen hat. Auch dem Nachweis der Organosiliciumverbindungen wird ein kurzes Übersichtskapitel eingeräumt. Die angegebenen Analysenmethoden umfassen das weite Spektrum von den klassischen Nachweis- und Bestimmungsmethoden bis zu den Methoden für Sonderzwecke. Die gebräuchlichen Methoden werden so ausführlich dargestellt, daß die Originalliteratur nicht konsultiert werden muß. Über Spezialverfahren wird übersichtsmäßig referiert und auf Originalarbeiten oder auf Spezialliteratur verwiesen. – Die Leistungsfähigkeit der Röntgenbeugungsanalyse zur Untersuchung isolierter Metallcarbide wird eher unterschätzt. Ähnliches gilt für den spektralanalytischen Nachweis des Kohlenstoffs. Man vermißt den Hinweis, daß Geräte im Handel sind, die sich zur routinemäßigen Kohlenstoffbestimmung in Stählen eignen. Der im entsprechenden Kapitel erwähnte Spektrograph Q 24 wird heute in der Praxis kaum mehr verwendet. Solche Mängel sind allerdings nicht gravierend, und sie beeinträchtigen den Gebrauchswert des Buches kaum. *R. Grauer*

The Separation of Biological Materials. British Medical Bulletin, Vol. 22, Number 2. 92 Seiten. The British Council, London 1966. Geheftet £1 10 s. – Das Heft gibt eine Übersicht über die Fortschritte der Isolierung von Zellbestandteilen, Viren, makromolekularen Verbindungen und einigen niedermolekularen Stoffen aus biologischem Material in den letzten zehn Jahren. Einige der fünfzehn Aufsätze, die von verschiedenen kompetenten Autoren verfaßt sind, besprechen einige neuere Methoden, Molekular-Sieb-Chromatographie, Dichtegradientultrazentrifugierung und Gaschromatographie. Die übrigen Artikel behandeln die Trennung und Isolierung bestimmter Verbindungsklassen, wie Proteine, Nukleinsäuren, Lipoide, Viren, Polymere in Zellwänden usw. Die Aufsätze sind kurz gehalten, beschränken sich auf die wesentlichen Neuerungen, geben aber reichlich Literaturreferenzen. Das Heft ist wertvoll für diejenigen, die schwierige Trennprobleme zu lösen haben und nach neuen zweckmäßigen Trennmethoden suchen. *P. v. Tavel*

Handbuch der experimentellen Pharmakologie (HEFFTER-HEUBNER). Herausgegeben von O. EICHLER und A. FARAH. Band XIX: *5-Hydroxytryptamine and Related Indolealkylamines*. Mitherausgeber: V. ERSPAMER. XX + 928 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Gebunden DM 184,–. – Der vorliegende Band des Handbuches stellt eine umfassende Darstellung des schon äußerst verzweigten Wissens über diese erst seit dreißig Jahren bekannte Substanz dar. 5-Hydroxytryptamin oder Serotonin hat eine weite Verbreitung in der Natur. Seine Bedeutung als biogenes Amin gibt schwierige Rätsel auf. Seine Chemie, Biosynthese und sein Abbau erfahren in dieser Monographie eine gründliche Besprechung. Die Isolierung und der Nachweis auf direktem Weg oder über biologische Testverfahren werden so dargestellt, daß das Buch auch als Hilfsbuch für den experimentell arbeitenden Forscher benützbar ist. Die mögliche physiologische Rolle der Substanz im tierischen Organismus wird in verschiedenen Kapiteln diskutiert. Seiner Rolle als Agens bei pathophysiologischen Vorgängen bzw. seiner Bedeutung für die klinische Medizin sind zwei Kapitel gewidmet. Die pharmakologische Seite des Serotoninproblems hat eine ganze Reihe verschiedener Aspekte. Sie werden gewürdigt in einem Kapitel über die zentralnervösen Wirkungen der Substanz, in einer Besprechung der Serotoninantagonisten, einer Darstellung der Effekte, welche im Serotoninstoffwechsel durch Monoaminoxydasehemmer und durch Hemmstoffe der Decarboxylierung aromatischer Aminosäuren zustande kommen, und in einem Kapitel über Entspeicherung der Serotoninspeicherorgane. – Neben dem Serotonin werden immer auch verwandte Indolalkylamine in die Diskussion mit einbezogen. Die Autoren, welche für dieses Werk gewonnen werden konnten, sind zweifellos die besten Kenner der Materie, und ihre Namen bürgen dafür, daß dieser Band die gegenwärtig hervorragendste Monographie auf dem Gebiet ist. *H. J. Schatzmann*

Introduction to Ligand Fields. Von B. N. FIGGIS. X + 351 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 72 s. – Die Einführung in die Ligandenfeldtheorie von FIGGIS gehört in die wachsende Gruppe von angelsächsischen Büchern, die im wesentlichen auf einem einmaligen Vorlesungszyklus über das betreffende Stoffgebiet basieren. Das Buch will den Leser mit den Prinzipien und Methoden der Ligandenfeldtheorie soweit vertraut machen, daß die Originalliteratur mit Gewinn verfolgt werden kann. Entsprechend dem größeren Gewicht, das in den USA dem Unterricht in theoretischer Chemie beigemessen wird, setzt das vorliegende Werk stillschweigend voraus, daß sich der Leser bereits etwas mit Quantentheorie befaßt hat, etwa im Rahmen der Einführung von PAULING und WILSON. – Der größte Teil des Buches ist dem Formalismus der Ligandenfeldtheorie gewidmet, wobei häufig detaillierte Herleitungen nicht gescheut werden. Von der experimentellen Seite werden primär die Absorptionsspektren und die magnetischen Eigenschaften behandelt, ferner thermodynamische Aspekte und Elektronenspinresonanz von Komplexen. Am Schluß der Kapitel finden sich jeweils einzelne Hinweise auf einschlägige Literatur, leider fehlt aber eine ausführliche Dokumentation der Originalliteratur. – Dem Chemiker, dessen Arbeitsgebiet die Ligandenfeldtheorie tangiert, wird das Buch von FIGGIS als Ergänzung bestehender Werke gute Dienste leisten. *A. Ludi*

The Analytical Chemistry of Cobalt. Von R. S. YOUNG, International Series of Monographs in Analytical Chemistry, Vol. 27. VIII + 170 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Braunschweig 1966. Gebunden 45 s. – Der Verfasser – ein Praktiker, der mit Vorkommen, Herstellung und Verwendung Kobalt-haltiger Verbindungen bestens vertraut ist – setzt seiner Monographie folgende Ziele: Dem Spezialisten soll eine Übersicht über die verschiedenen Möglichkeiten der Kobaltbestimmung präsentiert werden; eine ausführliche Erläuterung gängiger Standardverfahren soll dem, der sich sporadisch mit Kobalt zu befassen hat, dienlich

sein. Man kann füglich sagen, daß das Buch dieser Zielsetzung gerecht wird. Über 800 Literaturzitate (meist Arbeiten, die nach 1955 veröffentlicht wurden) geben die gewünschte «Breite», gut ausgearbeitete Einzelvorschriften die angestrebte «Tiefe». Wenn nun die vorliegende Monographie dennoch nicht restlos gefällt, so mögen verschiedene Gründe dazu beitragen. Zunächst ist das Buch, trotz scheinbar straffer Gliederung, recht unübersichtlich. Die oft «amorph» wirkende Anhäufung von Einzeltatsachen würde sich in Tabellenform weit besser ausnehmen. Ferner fällt auf, daß sich der Verfasser nirgends verpflichten will, auch nur einigermaßen deutliche Angaben über die mit einer bestimmten Methode erreichbare Genauigkeit zu machen. Was schließlich ganz empfindlich stört, ist die Tatsache, daß kein ernsthafter Versuch gemacht wird, die chemischen Eigenschaften des Kobalts und seiner Verbindungen mit den analytischen Untersuchungsmethoden in Beziehung zu bringen. In diesem Sinn könnte das Buch auch das Druckjahr 1866 tragen.

P. Schindler

Analytical Application of Ion Exchangers. Von J. INCZEDY. X + 443 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1966. Gebunden 55 s. – Das Buch läßt sich – grob betrachtet – in drei Abschnitte unterteilen. Die ersten 130 Seiten beschreiben: Herstellung und Eigenschaften von Ionenaustauschern, Theorie des Austauschvorganges und Wirkungsweise von Austauschersäulen. Der zweite Abschnitt (rund 190 Seiten) befaßt sich mit Anwendungen von Ionenaustauschern in der anorganischen und organischen Analyse. Ein dritter Abschnitt enthält Kapitel über selektive Harze, flüssige Ionenaustauscher, Austauschermembrane und Austauscherpapiere. – Die Darstellung ist flüssig und leichtverständlich geschrieben. Die theoretischen Kapitel sind geschickte Zusammenfassungen der heutigen Kenntnisse, wobei sich der Autor darauf beschränkt, nur das zu erörtern, was dem Analytiker wirklich dient. Die praktischen Anwendungen werden zunächst anhand von sorgfältig ausgearbeiteten Einzelvorschriften demonstriert. Was am Einzelfall erläutert, wird durch Hinweise auf analoge Möglichkeiten ergänzt, wobei zahlreiche Tabellen die Übersicht erleichtern. – Erwähnenswert ist auch die Tatsache, daß sich der Verfasser stets bemüht darauf hinzuweisen, daß auch mit einfachsten apparativen Hilfsmitteln gute Ergebnisse erhältlich sind. Das Buch kann in jeder Beziehung empfohlen werden. *P. Schindler*

Manometrische Methoden und ihre Anwendung in Biologie und Biochemie. Herausgegeben von A. KLEINZELLER. XX + 620 Seiten, 147 Abbildungen und 82 Tabellen. VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1965. Gebunden MDM 75,60. – Die manometrischen Methoden sind vor über vierzig Jahren von OTTO WARBURG in die Biochemie zur Bestimmung von Atmung und Glycolyse überlebender Gewebe eingeführt worden. Wie im Vorwort von H. A. KREBS ausgeführt wird, hat der Indikationsbereich dieser Technik in letzter Zeit eine Einengung erfahren, weil mittlerweile neue, noch empfindlichere und rascher arbeitende Verfahren (z.B. der optische Test von OTTO WARBURG) entwickelt worden sind. Aus der Biologie und Biochemie lassen sich indessen die mikrorespirometrischen Methoden kaum mehr wegdenken. Es ist das große Verdienst von A. KLEINZELLER, Prag, diese bewährten, aber für den Anfänger nicht eben leicht zu erlernenden Techniken zusammengestellt und damit einem weiten Leserkreis leicht zugänglich gemacht zu haben. – Es handelt sich beim vorliegenden Buch um die deutsche Übersetzung der zweiten völlig umgearbeiteten und erweiterten Auflage des erstmals im Jahre 1954 herausgekommenen Methodikwerks (Tschechoslowakischer Verlag für medizinische Literatur). An der Schaffung dieser umfassenden Monographie hat sich ein Team von acht Wissenschaftlern, zumeist aus Prag, beteiligt. Hinsichtlich Umfang übertrifft sie frühere Publikationen ähnlicher Zielsetzung (z.B. von DIXON oder von UMBREIT-BURRIS-STAUFFER) bei weitem. Wie aus der zehnseitigen, nach dem System der Dezimalklassifikation erstellten Inhaltsübersicht unschwer entnommen werden kann, ist dies einerseits auf die Gründlichkeit in Darstellung und Dokumentation, andererseits auf den Einbezug verwandter – nicht unbedingt dazugehöriger – Themen zurückzuführen. Die sehr systematisch gehaltene Disposition, die klare Gliederung des Textes, die ansprechende Illustration mit einfach und klar konzipierten Strichzeichnungen sowie die am Schluß eines jeden Abschnittes angebrachte Literaturzusammenstellung sollen es dem Leser leicht machen, das Gesuchte sofort zu finden. Das an sich lobenswerte Streben nach Vollständigkeit hat es allerdings mit sich gebracht, daß Dinge von zentraler Bedeutung und Nebensächliches, daß heute vielfach angewandte Methoden und kaum mehr gebrauchte Arbeitsvorschriften bei gleichem Platzbedarf im Sinne einer objektiven Zitierung nebeneinander Aufnahme gefunden haben. Während dies für den suchenden Anfänger auf diesem Gebiet eine Erschwerung bedeutet, wird es der mit der Methodik vertraute Biochemiker um so mehr zu schätzen wissen, daß ihm mit der deutschen Fassung des «Kleinzeller» ein Werk in die Hand gegeben worden ist, welches über alle mit Manometrie zusammenhängenden Fragen objektiv, erschöpfend und zuverlässig Aufschluß zu geben vermag. Trotz Einbezug verwandter Gebiete, wie Enzymkinetik, Dissoziation, Puffer, Technik der fraktionierten Zentrifugation, werden (trotz zahlreicher wertvoller Hinweise) gleichwohl die einschlägigen Standardwerke zu konsultieren sein. Besonders hervorzuheben sind andererseits die von A. KLEINZELLER selbst verfaßten Beiträge über die Wahl des Mediums, Technik der Gewebsschnitte und die manometrische Messung der Aktivität von Enzymen (Kapitel 10 bis 12), wie sie in andern Werken gleicher Zielsetzung nicht zu finden sind. Dieses Standardwerk wird in keiner Fachbibliothek fehlen dürfen. *H. Aebi*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Fortschritte der Strukturforschung mit Beugungsmethoden, Vol. 2. Herausgegeben von R. BRILL und R. MASON. 166 Seiten. Verlag Vieweg, Braunschweig 1966. Gebunden DM 34,–.

Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids, Vol. IX: *Polyunsaturated Acids*, Part I. Herausgegeben von R. T. HOLMAN. 157 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Toronto/Sydney/Paris/Braunschweig 1966. Broschiert 50 s.

Atomic Absorption Spectroscopy. Von J. W. ROBINSON. XII + 204 Seiten. Verlag Dekker, New York 1966. Gebunden $ 9.75.

Grundbegriffe der Kybernetik. Eine Einführung von H.-J. FLECHTNER. XII + 423 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1966. Gebunden DM 40,–.

Analyse der Metalle, Band 1: *Schiedsanalysen.* Herausgegeben vom Chemikerausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e.V. 3., neubearbeitete Auflage. XII + 507 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Gebunden DM 57,–.

Alfred Werner, Founder of Coordination Chemistry. Von G. B. KAUFFMAN. XVI + 127 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Steif geheftet DM 24,–.

Biochemical Preparations, Vol. 11. Herausgegeben von A. C. MAEHLY. XII + 147 Seiten. Verlag Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 60 s.

Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 4: *Collagen to Dialysis.* Herausgegeben von H. F. MARK, N. G. GAYLORD und N. M. BIKALES. XIV + 862 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 375 s. Subskriptionspreis 300 s.

Encyclopedia of Chemical Technology (KIRK-OTHMER), Vol. 9: *Ferroelectrics to Foams.* 2nd Edition. Herausgegeben von A. STANDEN. XVI + 901 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 338 s. Subskriptionspreis 260 s.

Le problème du mur hétérogène fini traité par l'équation impulsionelle de la chaleur. Application au microcalorimètre E. Calvet. Par R. ROUX. Publications scientifiques et techniques du ministère de l'air. 62 pages. Edité par le service de documentation scientifique et téchnique de l'armement 1966. Magasin de vente: 2, avenue de la Porte-d'Issy, Paris 15e. Broché.

Kristallchemie. Von J. ZEMANN. Sammlung Göschen, Band 1220/1220a. 144 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1966. Broschiert DM 5,80.

Präparative Methoden der organischen Chemie. Von E. POULSON NAUTRUP. Verlag Vieweg, Braunschweig 1966. Lieferung 1b: *Allgemeine Arbeitstechnik II.* VIII + 54 Seiten. Gelocht mit Streifband DM 5,90. Lieferung 1c: *Allgemeine Arbeitstechnik III.* VIII + 50 Seiten. Gelocht mit Streifband DM 5,90.

Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen. Eine Einführung. Von G. SPITELLER. XII + 355 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1966. Gebunden DM 44,–.

Quantenchemie für Chemiker. Elementare Einführung in die mathematischen und wellenmechanischen Grundlagen. Von H. W. PREUSS. XII + 159 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1966. Broschiert DM 24,–.

Biosynthesis of Aromatic Compounds. Proceedings of the 2nd Meeting of the Federation of European Biochemical Societies, Vienna, Vol. 3, Colloquium. Herausgegeben von G. BILLEK. X + 142 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Toronto/Paris/Braunschweig 1966. Gebunden 30 s.

CHIMIA

Volumen 20 Fasc. 10 1966 Pag. 343–378

ILMAC 1966

3. Internationale Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie und
1. Schweizerisches Treffen für Chemie
17. bis 22. Oktober 1966
in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel

Die erste ILMAC-*Veranstaltung hat 1959 und die zweite 1962 stattgefunden. Mit Rücksicht auf andere Veranstaltungen ähnlicher Zielsetzung wurde der dreijährige Turnus durchbrochen. Wir hoffen aber gleichsam den alten Turnus wiederzufinden, indem die vierte* ILMAC *für 1968 und die fünfte für 1971 geplant sind. Für die Fachmesse ist auch diesmal die Zielsetzung unverändert geblieben. Dem Forschungs- und dem Industriechemiker und ihren Hilfskräften, aber auch dem Studierenden sollen in übersichtlicher Anordnung die neuesten Formen der herkömmlichen und eine gepflegte Auswahl der modernsten und rationellsten Hilfsmittel für ihre Laboratoriumstätigkeit demonstriert werden. Dabei findet das moderne Instrumentarium, namentlich der Meß- und Regeltechnik, auch im verfahrenstechnischen Bereich Anwendung. Die Organisatoren der* ILMAC *beabsichtigen deshalb im Einvernehmen mit den Ausstellern zu prüfen, ob eine spätere* ILMAC *auf das Gebiet der eigentlichen Verfahrenstechnik erweitert werden soll. Das Ausstellungsgut wurde neu gruppiert. Mit den modernsten Hallen, welche die Schweizer Mustermesse diesmal zur Verfügung stellt, hat die* ILMAC *1966 bestimmt an Wert gewonnen.*

Die ILMAC *will keine Großveranstaltung sein. Das darf sie aber nicht hindern, sich in bescheidenem Ausmaße auch in ihrer Ausdehnung zu entwickeln. Von 10000 m² der ersten* ILMAC, *über 17 000 m² der zweiten, belegt die diesjährige Schau 25000 m² Ausstellungsfläche.*

Wir freuen uns ganz besonders, daß die Initiative des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, die ILMAC *mit einem Schweizerischen Treffen für Chemie zu verbinden, auf fruchtbaren Boden gefallen ist. Das Patronatskomitee setzt sich aus folgenden Gesellschaften zusammen:*

Schweizerische Chemische Gesellschaft
Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie
Schweizerische Gesellschaft für Automatik
Schweizerische Vereinigung für Atomenergie
Schweizerische Vereinigung für Klinische Chemie
Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie
Schweizerischer Verband für die Materialprüfung in der Technik
Gesellschaft schweizerischer Mikroanalytiker
Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker

Das Treffen ist zugleich 70. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. Die Fachtagungen teilen sich diesmal neben einem Vortrag der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie in vier Vortragsreihen auf, die einem weiten Interessentenkreis wertvolle Erkenntnisse vermitteln werden.

Der Schweizerische Chemiker-Verband ist der Direktion der Schweizer Mustermesse und ihrem Mitarbeiterstab und den teilnehmenden Gesellschaften zu großem Dank verpflichtet. Wir laden alle Mitglieder der Patronatsgesellschaften und der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen zum Besuch der Fachmesse und des Treffens herzlich ein und rechnen mit einem besonders großen Aufmarsch unserer eigenen Mitglieder. Unsere Studentenmitglieder erhalten gegen Vorweisung des Mitgliederausweises an der Informationsstelle eine Karte, die ihnen zu der Messe und den Vorträgen freien Zutritt verschafft.

Dr. Max Lüthi

Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes und des Organisationskomitees der ILMAC

Erstes Schweizerisches Treffen für Chemie

Programm

Montag, den 17. Oktober 1966

10.30 Uhr Begrüßung und Eröffnung
der 3. Internationalen Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie und des 1. Schweizerischen Treffens für Chemie

Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie

11.00 Uhr Einige wirtschaftliche Aspekte der schweizerischen chemischen Industrie
Dr. Eduard Ganzoni, Direktor der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Schweizerische Vereinigung für Atomenergie

Radiochemische Methoden in der analytischen Chemie

Montag, den 17. Oktober 1966

14.30 Uhr Allocution de bienvenue
M. E. Choisy, président de l'Association suisse pour l'énergie atomique, Genève
14.45 Uhr La méthode des indicateurs radioactifs : principe, avantages et limites
P. Lerch, dr ès sc., professeur à l'Université de Lausanne
15.45 Uhr Die Isotopenverdünnungsmethoden
Prof. Dr. E. Broda, Universität Wien
16.45 Uhr Die Analysen mit radioaktiven Reagenzien und die radiometrischen Titrationen
Prof. Dr. T. Braun, Eötvös-Loránd-Universität, Budapest

Dienstag, den 18. Oktober 1966

9.00 Uhr Neutron Activation Analysis
Dr. H. J. M. Bowen, Atomic Energy Research Establishment, Wantage/University of Reading (Great Britain)
10.00 Uhr Analyse par activation aux photons gamma et particules chargées
Ph. Albert, dr ès sc., professeur au Centre d'études de chimie métallurgique CNRS, Vitry (France)
11.00 Uhr Die Verwendung von Elektronenrechnern für radiochemische Analysen
Dr. H. Münzel, Kernforschungszentrum Karlsruhe (Deutschland)
14.30 Uhr Radiochemische Anwendungen des Mößbauer-Effektes
Frau Dr. U. Zahn, Technische Hochschule München
15.15 Uhr Réactions d'échanges isotopiques
P. Jordan, dr ès sc., privat-docent à l'Ecole Polytechnique Fédérale, Zurich
16.00 Uhr Méthodes d'analyse par fluorescence X au moyen des radioisotopes
P. Martinelli, ing., lic. ès sc., Centre d'études nucléaires de Saclay CEA, Gif-sur-Yeulle (France)

Schweizerische Gesellschaft für Automatik

Die Automatisierung diskontinuierlicher Phasen bei chemischen Prozessen

Dienstag, den 18. Oktober 1966

10.30 Uhr Die Automatisierung im Zusammenhang mit der Entwicklung chemischer Prozesse
Dr. R. Hinderling, Hoffmann-La Roche & Cie. AG, Basel
11.15 Uhr Aufgabenstellung der Automatisierung und ihre Darstellungsformen
Dipl. Ing. B. Knechtle, Hoffmann-La Roche & Cie. AG, Basel
14.30 Uhr Einführung in die Grundlagen von Logikschaltungen und deren Funktionselemente
Prof. Dr. P. Profos, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich
16.00 Uhr Übersicht über die gerätetechnischen Mittel
Dr. Ing. A. Frank, Hoffmann-La Roche & Cie. AG, Basel

Mittwoch, den 19. Oktober 1966

9.15 Uhr Die pneumatisch automatisierte Anlage mit Reaktionskessel
Dipl. Ing. W. Kewitz, Schering AG, Berlin
10.30 Uhr Programmierbares elektronisches Taktsteuergerät; sein Einsatz in einem Chargenprozeß
Dr. V. Wohler, Sandoz AG, Basel
14.00 Uhr Erfahrungen mit einem frei programmierbaren elektronischen Steuergerät
Dipl. Ing. B. Wagner, Hoffmann-La Roche & Cie. AG, Basel
15.30 Uhr Anfahrdynamik eines Zerstäubungstrockners
Dipl. Ing. E. Schär, Ciba AG, Basel

Schweizerische Vereinigung für Klinische Chemie

Bedeutung und Aufgabenkreis der klinischen Chemie

Donnerstag, den 20. Oktober 1966

9.15 Uhr	Bedeutung und Aufgabenkreis der klinischen Chemie Dr. M. C. Sanz, Centre de chimie clinique, Genève
9.45 Uhr	Bestimmung von metallischen Spurenelementen in klinischen Proben mittels Atomabsorption C. S. M. Scott, Unicam Instrument Ltd., Basel
10.20 Uhr	Measurement of Kinetic Enzymes Using Automatic Spectrophotometry W. J. Price, Unicam Instrument Ltd., Cambridge (England)
10.55 Uhr	Mesure d'enzymes par fluorimétrie Dr. M. Roth, Laboratoire central, Hôpital Cantonal, Genève
11.30 Uhr	Gaschromatograph-Massenspektrometer. Eine neuartige Analysentechnik in der klinisch-biologischen Forschung Dipl. Ing. Lars Romander, LKB-Instrument-Produkter AB, Stockholm (Schweden)
15.00 Uhr	Atomabsorptionsanalysen in der klinischen Chemie Dr. I. Ringhardtz, Perkin-Elmer & Co. GmbH, Bodenseewerk (Deutschland)
15.40 Uhr	Atomabsorption. Anwendungen in der klinischen Chemie W. Schmidt, Beckman GmbH, München (Deutschland)
16.20 Uhr	New Developments in Fluorimetric Procedures and Instruments Hugh K. Howerton, American Instruments, Silverspring (USA)

Schweizerischer Chemiker-Verband

Apparative Probleme

Fragen der Instrumentierung und physikalisch-chemische Methoden der chemischen Forschung und Praxis

Donnerstag, den 20. Oktober 1966

Neuere analytische Methoden

14.35 Uhr	The Properties and Application of Cation-Responsive Glass Electrodes Dr. G. Mattock, Effluent Control Ltd., London
15.45 Uhr	Heutiger Stand der Atomabsorptionsspektrometrie Dr. H. Massmann, Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund

Freitag, den 21. Oktober 1966

Kombination von Methoden zur organischen Strukturaufklärung

9.15 Uhr	Problems and Progress in High Resolution Mass Spectrometry Prof. Dr. K. Biemann, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (Mass. USA)
10.25 Uhr	Röntgenographische und neutronographische Konstitutionsermittlung anorganischer und organischer Verbindungen Prof. D. W. Nowacki, Universität Bern
11.35 Uhr	Die Koppelung der Gaschromatographie mit der Dünnschichtchromatographie der Infrarotspektroskopie und radiochemischen Methoden Dr. R. Kaiser, Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen
14.30 bis 16.30 Uhr	Kombinierter Einsatz spektroskopischer Methoden in der Strukturaufklärung organischer Verbindungen Prof. Dr. W. Simon, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, zusammen mit Dr. Th. Clerc, Dr. C. Pascual und Dr. I. Seibl

Die Vorträge finden im Großen und Kleinen Festsaal der Schweizer Mustermesse statt. Die Vorträge im Großen Festsaal werden durch eine Übersetzungsanlage simultan übersetzt (deutsch, französisch, englisch).

Informationsstelle / Tagungssekretariat

Das Tagungssekretariat in der Empfangshalle der Schweizer Mustermesse steht für alle Auskünfte über die Fachtagungen zur Verfügung. Tel. 061 / 32 38 50, Telex 62 685 fairs basel.

Tagungskarten

Tagungskarten (Tageskarten zu Fr. 25.– für Mitglieder, Fr. 50.– für Nichtmitglieder und Fr. 5.– für Studenten) können beim Tagungssekretariat bezogen werden.

Tagungsbankett

Das Tagungsbankett mit Damen (Gesellschaftsanzug) findet am 19. Oktober 1966, 20 Uhr, im Festsaal der Schweizer Mustermesse, Hauptgebäude, 1. Stock, statt. Plätze werden nur den geladenen Gästen angewiesen.
Bankettkarten können noch bis spätestens 18. Oktober 1966, 11 Uhr, beim Tagungssekretariat zum Preise von Fr. 40.– bezogen werden.

Fachmesse

Vom 17. bis 22. Oktober 1966 wird in den Hallen 23–25 der Schweizer Mustermesse auf einer Ausstellungsfläche von 25 000 m² die 3. Internationale Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie durchgeführt, an der sich über 600 Lieferwerke aus 17 Ländern beteiligen.
Die Tagungskarten berechtigen am Gültigkeitstag und an einem weiteren Tag auch zum freien Eintritt in die Fachmesse.

Sekretariat

Sekretariat ILMAC 66, Postfach CH-4000 Basel 21, Tel. 061 / 32 38 50, Telex 62 685 fairs basel.

Mass Spectrometry in Biochemical Research*

By Einar Stenhagen

Institutionen för Medicinsk Biokemi, Universitet, Göteborg (Sweden)

"I have described at some length the application of Positive Rays to chemical analysis: one of the main reasons for writing this book was the hope that it might induce others, and especially chemists, to try this method of analysis. I feel sure that there are many problems in Chemistry which could be solved with far greater ease by this than by any other method. The method is surprisingly sensitive." J. J. Thomson, 1913

The first mass spectrometer was described in a book published in 1913[1]. The author was the famous British physicist J. J. Thomson, who at that time was Cavendish professor of physics at Cambridge. The citation above from the preface shows that the physicist Thomson clearly foresaw the importance of mass spectrometry in chemical analysis. To-day mass spectrometry is of very great importance in many branches of chemistry. The application of mass spectrometry to the structure determination of natural products began less than 15 years ago but it has, particularly during the last 5 years, grown to such an extent that on this occasion it is possible to deal only with a few selected topics.

If an organic compound is volatilized and submitted to electron bombardment at very low pressures the most common primary event is that a molecule loses an electron and is converted into positively charged molecule ion M^+.

$$M + e^- = M^+ + 2e^-$$

This is not stable and undergoes further decomposition into a number of fragments (charged and neutral). The pattern formed by the positively charged fragment ions is usually highly characteristic and can be used as a fingerprint of the molecule. The mass spectrometer sorts the ions according to their mass over charge (m/e) ratio and measures the intensities of the individual ion currents.

Some examples of studies of fragmentation mechanisms with the aid of heavy isotopes

It is evident that in order to identify the molecule by means of its mass spectrum it is important to know how the decomposition of the molecule ion M^+ takes place. Information about fragmentation mechanisms can often be obtained through studies of molecules labelled with heavy isotopes in specific positions. Our present knowledge is due to contributions from many workers.[2] Theory[3] is not yet advanced enough to permit the calculation of mass spectra of complex molecules.

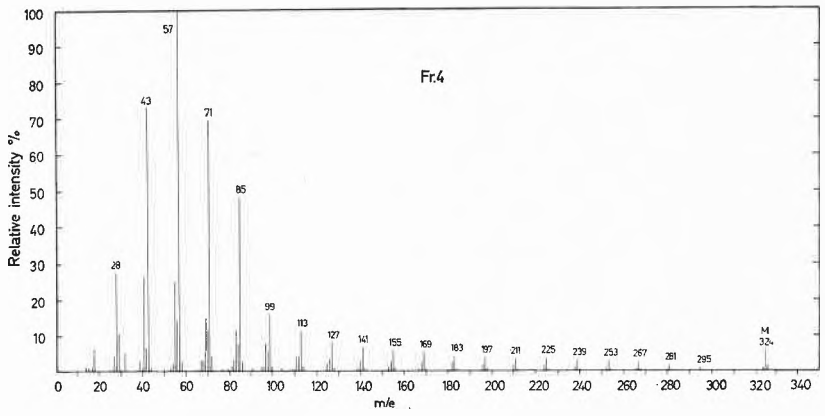


Fig. 1
Mass spectrum of *n*-tricosane. Electron energy 70 eV

Fig. 1 shows the mass spectrum of the normal chain hydrocarbon with 23 carbon atoms. At the far end of

* Lecture before the Chemical Society in Basel, June 23rd, 1966.

[1] J. J. Thomson, *Rays of Positive Electrocity and their Application to Chemical Analysis*, Longmans, Green, London 1913.

[2a] K. Biemann, *Mass Spectrometry. Organic Chemical Applications*, McGraw-Hill, New York 1962.

[2b] H. Budzikiewicz, C. Djerassi and D. H. Williams, *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*, Holden-Day, San Fransisco 1964.

[3] H. M. Rosenstock and M. Krauss, Quasi-Equilibrium Theory of Mass Spectra, article in *Mass Spectrometry of Organic Ions*, edited by F. W. McLafferty, Academic Press, New York/London, 1963, p. 1.

the spectrum we have the molecule-ion M^+ which gives the molecular weight directly. The mass spectrum is dominated by a series of ions of the empirical formula $[C_nH_{2n+1}]^+$ $(1 \leqq n \leqq 21)$. At first sight it appears that we have a series of ionized alkyl fragments formed through simple cleavage of the chain, the base peak at m/e 57 being due to butyl ions $[C_4H_9]^+$. If so, replacement of the terminal methyl groups by trideuteriomethyl groups might be expected to shift the base peak to m/e 60. The mass spectrum reproduced in Fig. 2 of an α,ω-di-(trideuteriomethyl)-substituted hydrocarbon shows a large peak at m/e 60 but the base peak remains at m/e 57. A series of "alkyl ions" that do not contain a trideuteriomethyl group extents up to $[C_{17}H_{35}]^+$, whereas the series of "normal" alkyl ions which arise from simple cleavage of the chain and in this case contains one trideuteriomethyl group, ends with the $[C_{21}H_{43}]^+$ member.

hydrocarbon chain, leading to formation of new carbon-carbon bonds and expulsion of the equivalents of alkyl groups. It is thus evident that the alkyl type ions found in the mass spectrum of a normal chain hydrocarbon are formed by (at least) three different mechanisms: (a) simple cleavage of the chain giving alkyl ions with one CD_3-group, (b) double cleavage with rearrangement of one hydrogen atom and (c) through expulsion of part of chain + one hydrogen atom, followed by coupling of the end fragments.

It is by no means certain that isobaric "alkyl" ions formed through different mechanism possess the same structure. For example, the ions of m/e 43 and m/e 57 in the mass spectrum of Fig. 2 may be, respectively, protonated and methylated cyclopropane structures,[5] whereas the ions of m/e 46 and 60 may be open chain alkyl ions.

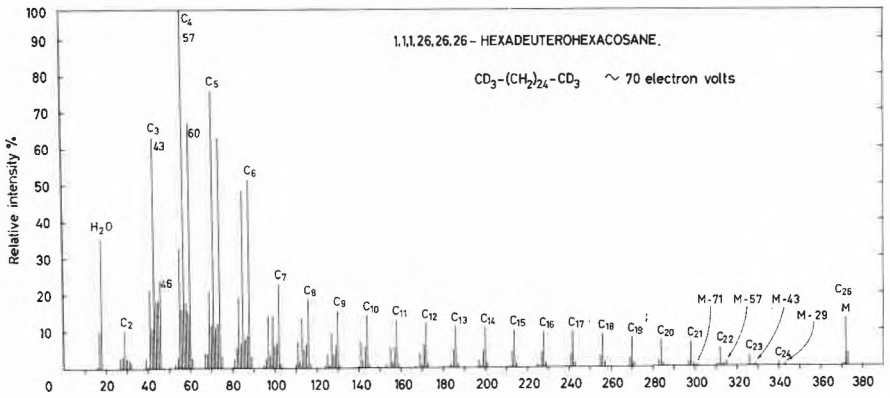


Fig. 2
Mass spectrum of 1,1,1,26,26,26-hexadeuteriohexacosane. From ref. [4]

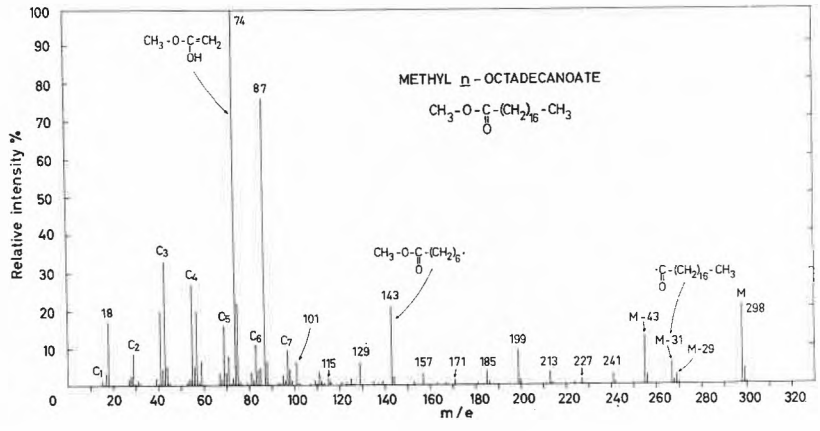


Fig. 3
Mass spectrum of methyl stearate. From ref. [11]

At the high mass end of the spectrum there are peaks at m/e = M-29, M-43, M-57 and M-71, the molecule-ion having lost the equivalent of a short nondeuterated alkyl group, both trideuteriomethyl end groups being retained in the fragment ion. These ions are probably the result of transhelical reactions in the randomly coiled

Studies of heavy atom labelled fatty acid esters gave information about the fragmentation modes of this class of compounds,[6] which made direct mass spectrometric

[4] Dinh-Nguyên, Nguyên, R. Ryhage, S. Ställberg-Stenhagen and E. Stenhagen, *Ark. Kemi 18* (1961) 393.

[5] cf. H. M. Grubb and S. Meyerson, Mass Spectra of Alkylbenzenes, article in *Mass Spectrometry of Organic Ions*, edited by F. W. Mc Lafferty, Academic Press, New York/London 1963, p. 453.

[6] R. Ryhage and E. Stenhagen, Mass Spectrometry of Long Chain Esters, in *Mass Spectrometry of Organic Ions*, edited by F. W. Mc Lafferty, Academic Press, New York/London 1963, p. 399.

structure determination possible for a number of compounds of biological interest.* The normal mass spectrum of methyl stearate obtained with bombarding electrons of 70 eV energy contains ions consisting both of hydrocarbon fragments and oxygen-containing fragments (Fig. 3). The former may be suppressed by lowering the electron energy to about 10 electron volt (Fig. 4). The series of ions of m/e 87, 101, 115 etc. could all arise through simple cleavage of the chain at position 3,4; 4,5; etc. but substitution of $-CD_3$ for the terminal methyl group (Fig. 5) shows that two different mechanisms operate a) simple cleavage of the chain and b) transhelical reactions involving the loss of the equivalent of an alkyl group from the chain, the end groups being retained in the ions.

For example, detailed studies involving both heavy-atom labelled and methyl-substituted compounds (cf. ref. [6]) has shown that ions of m/e = M-43 in the mass spectrum of long chain esters arise through elimination of the methylene groups at position 2,3 and 4 together with one extra hydrogen atom. The mass spectrum of the 2-^{13}C-labelled ester (Fig. 6) shows a normal isotope peak (mostly due to the presence of about 1.1% ^{13}C in natural carbon) at m/e 256. If carbon atom 2 had been retained the peak at m/e 256 should have been higher than m/e 255, owing to the excess of ^{13}C of the carbon atoms in this position. That carbon atom 4 is also lost

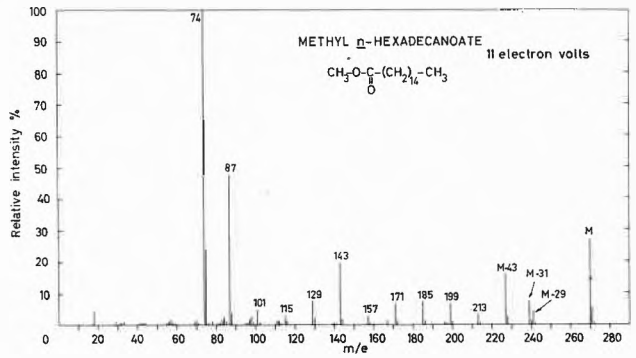


Fig. 4. Mass spectrum of methyl palmitate run at 11 eV. From ref. [11]

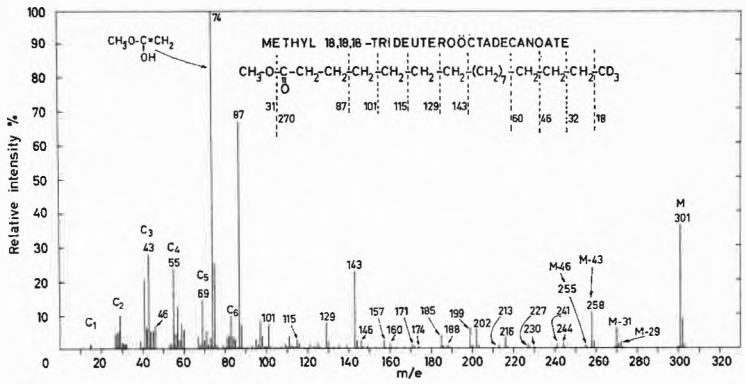


Fig. 5
Mass spectrum of ω-trideuterio-substituted methyl stearate. From ref. [4]

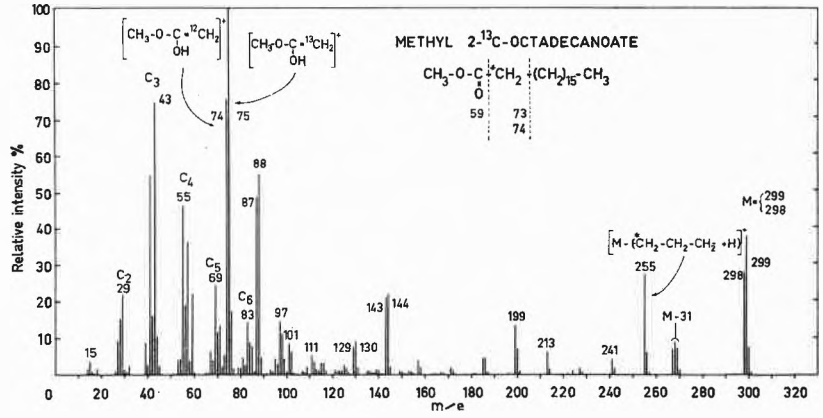


Fig. 6
Mass spectrum of methyl 2-^{13}C-octadecanoate. From ref. [4]

* For example, C_{32}-mycocerosic acid[7,8] and C_{27}-phthienoic acid[9,10] from the tubercle bacillus, phytanic acid from butter fat[11], and several branched chain acids present in the preen gland secretion of water fowls[12].

[7] C. Asselineau, J. Asselineau, R. Ryhage, S. Ställberg-Stenhagen and E. Stenhagen, *Acta Chem. Scand. 13* (1959) 822.

[8] R. Ryhage and E. Stenhagen, *J. Lipid Res. 1* (1960) 361.

[9] L. Ahlquist, C. Asselineau, J. Asselineau, S. Ställberg-Stenhagen and E. Stenhagen, *Ark. Kemi 13* (1958) 543.

[10] R. Ryhage, S. Ställberg-Stenhagen and E. Stenhagen, *Ark. Kemi 18* (1961) 179.

[11] E. Stenhagen, *Z. Anal. Chem. 181* (1961) 462.

[12] G. Odham, *Ark. Kemi 21* (1963) 379; *22* (1964) 417; *23* (1965) 431.

is shown by the peak at M-45 in the mass spectrum of a 4,4-dideuterio-substituted ester (Fig. 7).

The strongest peak in the methyl ester spectra shown in Figs 2–6 occurs at m/e 74 and is due to an ion formed through 2,3-cleavage and rearrangement of one hydrogen atom from the part of the molecule-ion lost. Systematic substitution of CD_2 for CH_2 at different positions along the chain has shown that the hydrogen atom is taken from position 4. The transfer of a deuterium atom leads a displacement of the base peak to m/e 75 for a 4,4-dideuterio-substituted methyl ester, as shown by Fig. 7.

For the 6,6-dideuterio-substituted esters (Fig. 8) the peak at m/e 88 is much higher than expected from the normal isotope effect. We have found that this is due to a very fast hydrogen-deuterium exchange between position 6 and position 2 prior to the cleavage of chain between carbon atoms 3 and 4. To a smaller extent this also occurs for the 5,5- (Fig. 8b) and 7,7-dideuterio-substituted esters,[4] and the phenomenon is obviously connected with the fact that carbon 2 can approach carbon atoms 5, 6 and 7 in space. These results show that in the interpretation of experimental data obtained with partially deuterated compounds false conclusions might be drawn if the possibility of fast deuterium-hydrogen exchange between carbon atoms that can approach each other in space is not taken into account.

In the course of work in the synthesis of organic compounds containing deuterium at specific positions we have found a catalytic system that is capable of ex-

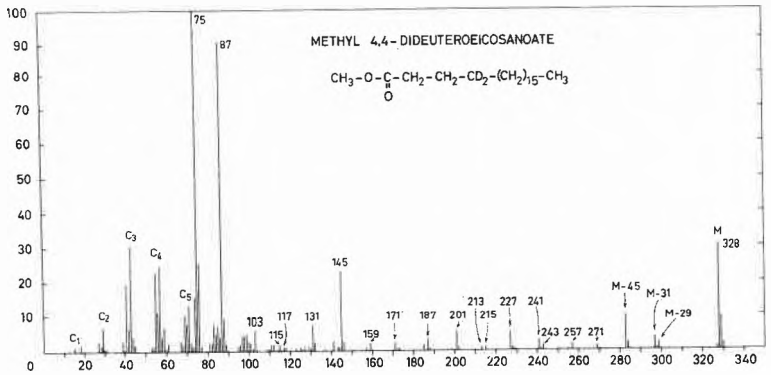


Fig. 7
Mass spectrum of 4,4-dideuterioeicosanoate. From ref. [4]

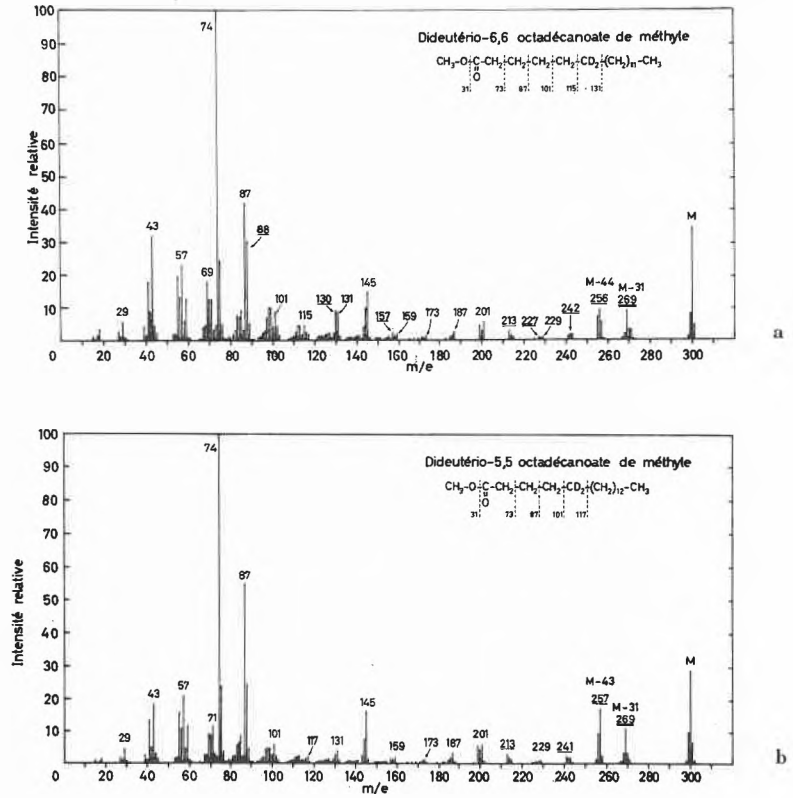


Fig. 8. Mass spectrum of
a) methyl 6,6-dideuteriostearate,
b) methyl 5,5-dideuteriostearate. From ref. [4]

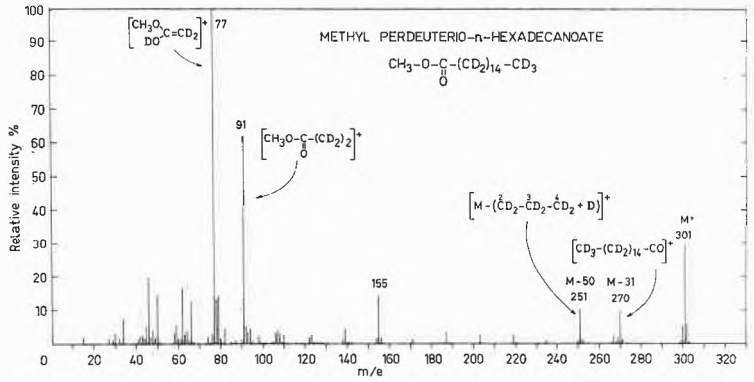


Fig. 9
Mass spectrum of methyl perdeuteriopalmitate

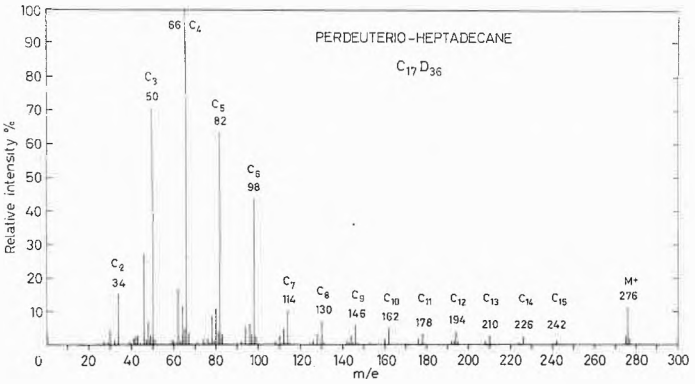


Fig. 10
Mass spectrum of perdeuterioheptadecane

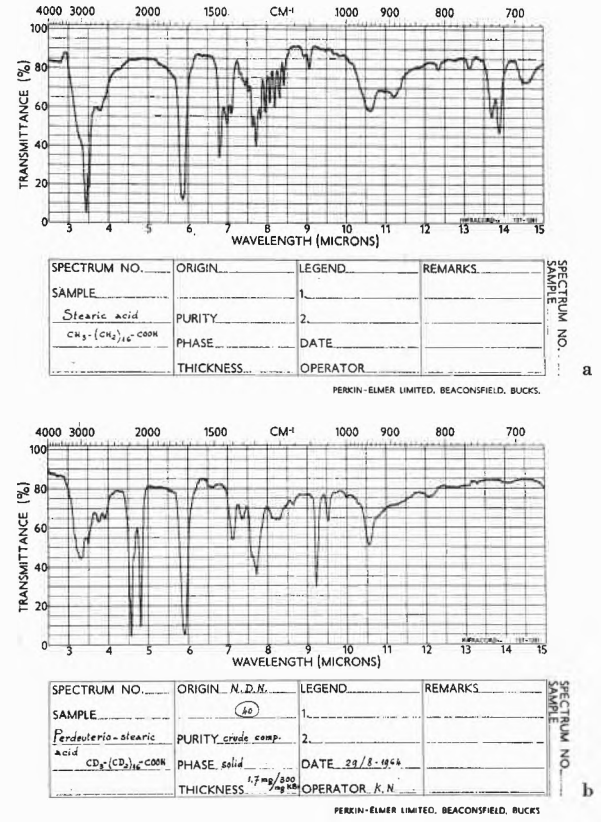


Fig. 11. Infrared absorption spectra in the solid state, a) stearic acid, b) perdeuteriostearic acid.

changing all hydrogen atoms for deuterium in large organic molecules[13, 14]. The mass spectrum of methyl perdeuteriohexadecanoate shown in Fig. 9 indicates an isotopic purity of about 99.2%. The spectrum, like that of the deuteriocarbon shown in Fig. 10, is quite analogous to that of the corresponding hydrogen compound. Fig. 11 shows the solid state IR-spectra of stearic acid and perdeuteriostearic acid respectively. The latter shows intense absorption in the 4.5–5 μ region where the hydrogen compound shows practically no absorption. It is now possible to start with fully deuterated compounds and label them with hydrogen at specific positions. Such "inverse" labelling may find interesting applications in biochemical tracer work as well as in spectroscopic work.

Examples of the use of directly combined gas chromatograph-mass spectrometer in biochemical research

There exists a wide variety of mass spectrometers, of which two types are of special importance in biochemical work: a) the double-focussing high-resolution type equipped with a direct inlet system and b) fast-scanning medium resolution types with a gas chromatograph as inlet system. High resolution organic mass spectrometry was

[13] DINH-NGUYÊN, NGUYÊN and E. STENHAGEN, Swedish Pat. Appl. 1280/1965.
[14] DINH-NGUYÊN, NGUYÊN and E. STENHAGEN, *Acta Chem. Scand.*, in the course of publication.

pioneered by BEYNON.[15] Very precise determinations of the mass of the ions (within a few millimass units) in many cases makes it possible to calculate the empirical formula of the ions, which is obviously of very great importance in determining the molecular structure of unknown compounds. Fig. 12 indicates the degree of resolution necessary to distinguish between a number of compounds of nominal mass 200 containing carbon, hydrogen, oxygen and nitrogen. Recent developments in high-resolution mass spectrometry have been discussed by MCLAFFERTY.[16]

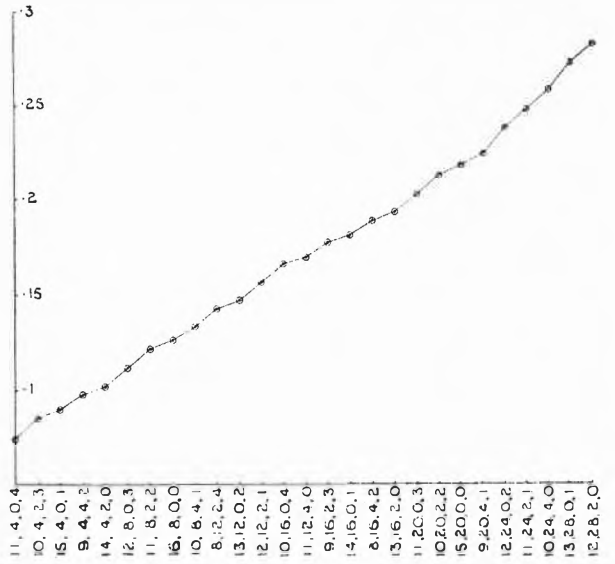


Fig. 12. Mass differences between various atomic combinations of carbon, hydrogen, nitrogen and oxygen of nominal mass 200. From ref. [15]

The direct combination of gas chromatograph and fast recording mass spectrometer of medium resolution (1:500 à 1:1500) is a most useful instrument in the biochemical laboratory. Once installed it will soon prove indispensible. The general arrangement of such an instrument is shown in Fig. 13. In order to retain the sensitivity of the mass spectrometer some means of selectively removing the transport gases must be used at least when compounds of high molecular weight are analyzed. The instrument in daily use in our laboratory[17] is equipped with a BECKER jet[18] for this purpose.

Furthermore, it is very important, in order to avoid excessive background, to use stationary phases which do not bleed appreciably at the operating temperature. It is not possible simply to substract the background obtained between the gas chromatographic peaks because it is found that the background *increases* during the elution of the gas chromatographic fractions, presumably because of displacement of volatile stationary phase material by the separated fractions. This effect, which seems to have been overlooked by other workers, cf. ref.[19], is quite pronounced in high temperature work with compounds of high molecular weight.

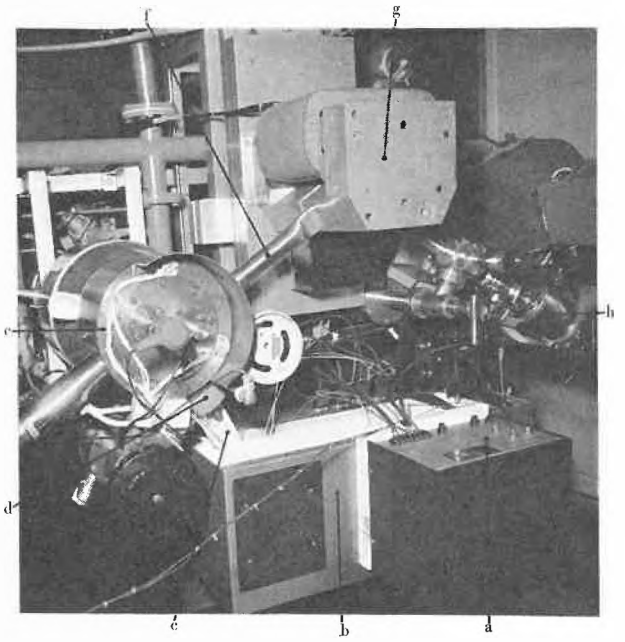


Fig. 13. Top view of a gas chromatograph-mass spectrometer (GC-MS) combination. a) temperature programmer, b) gas chromatograph with flame ionization detector connected in parallel with the mass spectrometer, c) heated line between gas chromatograph and jet separator, d) jet separator, e) ion source housing, f) analyzer tube, g) magnet, h) collector (electron multiplier)

As an example of work performed with the combined instrument I will take the analysis of the scent of the two bees *Halictus calceatus* and *Halictus albipes* carried out last year in our laboratory.[20] These are small solitary bees which to a sensitive human nose have a musk-like odour. A modified "enfleurage" technique was used in which the volatile material from the animal was taken up by stationary phase material (silicone high vacuum grease). The absorbed material was driven out by heating under reduced pressure, condensed in a small cold trap, taken up in a small volume of solvent and the resulting solution injected into the gas chromatograph. Fig. 14 shows the gas chromatogram. A comparison between the responses of the hydrogen flame detector and the total ionization monitor showed that fraction 2 and 3 were silicon compounds derived from the stationary phase. Fraction 4 was directly identified as *n*-tricosane from the mass spectrum shown in Fig. 1. Odd numbered hydrocarbons of this type are always present on the surfaces of insects and plants. Fraction 6 was identified as the saturated ring lactone dihydroambrett-

[15] J.H. BEYNON in *Advances in Mass Spectrometry*, edited by J. D. WALDRON, Pergamon Press, London 1959, p. 328.
[16] F.W. MCLAFFERTY, *Science 151* (1966) 641.
[17] cf. E. STENHAGEN, *Z. anal. Chem. 205* (1964) 109.
[18] E.W. BECKER, K. BIER, H. BURGHOFF and F. ZIGAN, *Z. Naturforsch. 12a* (1957) 609.
[19] J.T. WATSON and K. BIEMANN, *Anal. Chem. 37* (1965) 844.
[20] C.-O. ANDERSSON, G. BERGSTRÖM, B. KULLENBERG and S. STÄLLBERG-STENHAGEN, *Ark. Kemi*, in the course of publication.

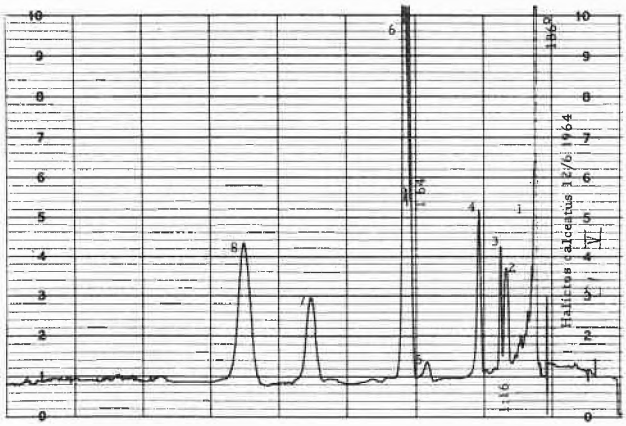


Fig. 14. Gas chromatogram of volatile scent material from *Halictus calceatus*. GC-MS combination with hyprose as stationary phase at 186°. From ref. [20]

olide by comparison with the mass spectrum of authentic material (Figs 15 and 16). Fraction 7 was identified as the C_{18} homologue of dihydroambrettolide and fraction 8 as a mono-unsaturated ring lactone with 18 carbon atoms (Fig. 17). The analysis of the *Halictus albipes* sp. was carried out using a total of 9 animals. BUTENANDT and co-workers [21] in their famous work on the sex attractant of the silk moth, *Bombyx mori*, used half a million glands in the final analysis. JONES, JACOBSON and MARTIN [22] in analogous work on the sex attractant of the pink bollworm moth reports the use of 500.000 animals. A strict comparison is of course not possible and the work just mentioned may have been much more difficult, but the

[21] A. BUTENANDT, R. BECKMANN, D. STAMM and E. HECKER, *Z. Naturforsch. 14b* (1959) 283.

[22] W. A. JONES, M. JACOBSON and D. F. MARTIN, *Science 152* (1966) 15.

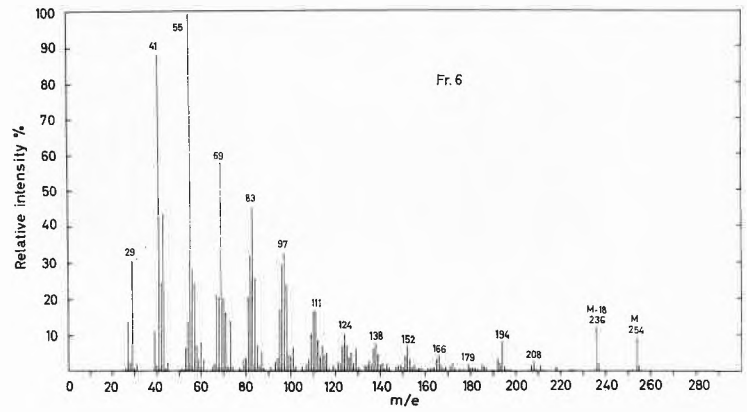


Fig. 15
Mass spectrum of fraction 6 in the gas chromatogram shown in Fig. 14. Recording time one second

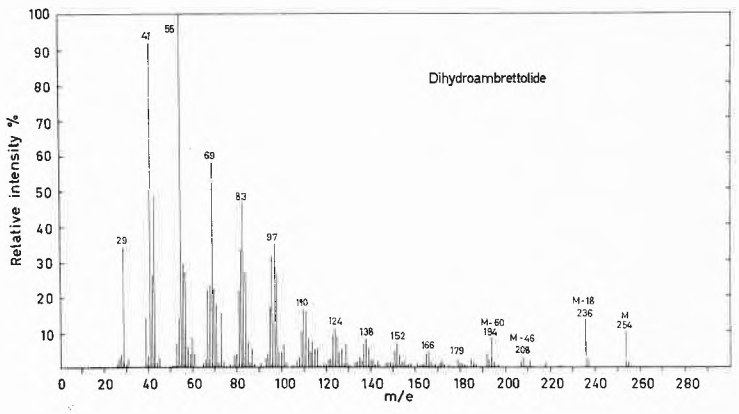


Fig. 16
Mass spectrum of dihydroambrettolide prepared by hydrogenating, ambrettolide (Firmenich) over platinum oxide catalyst. From ref. [20]

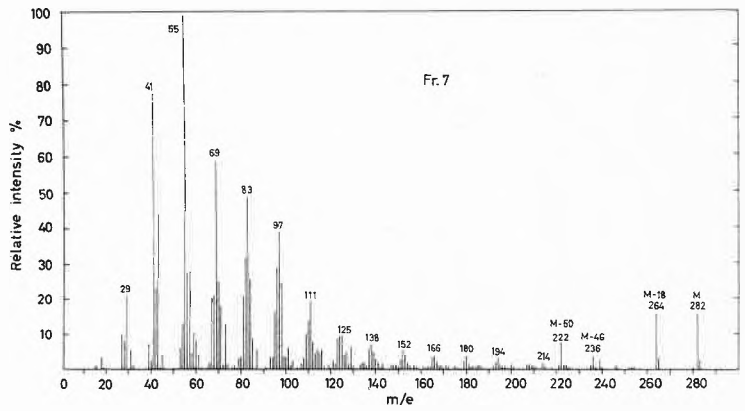


Fig. 17
Mass spectrum of fraction 6 (Fig. 14). From ref. [20]

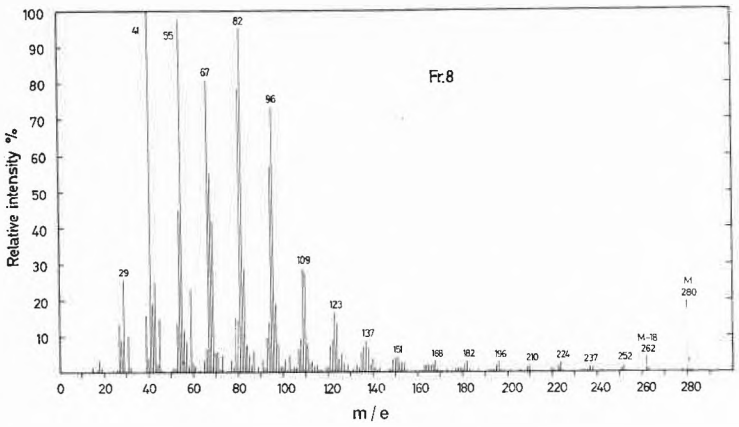


Fig. 18
Mass spectrum of fraction 8 (Fig. 14).
From ref. [20]

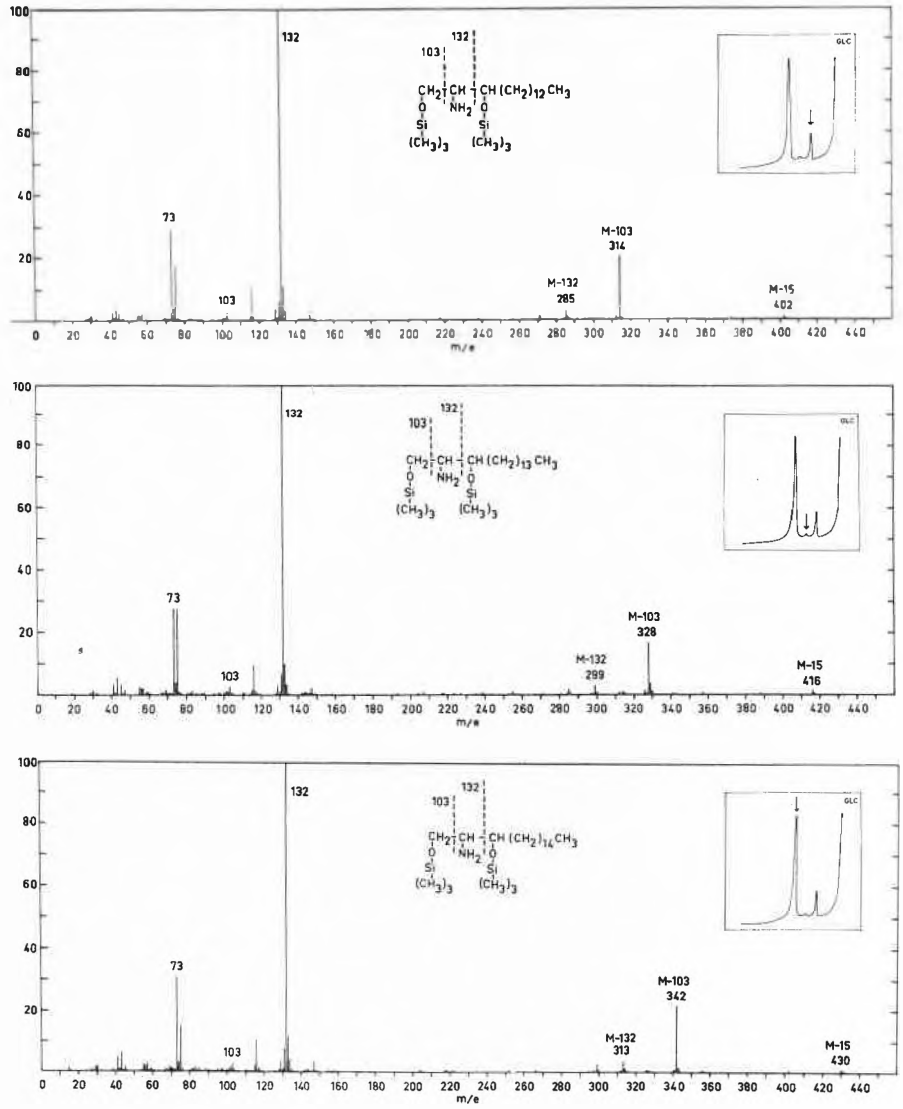


Fig. 19
GC-MS analysis of mixture of dihydrosphingosines (as di-trimethylsilyl ethers), cf. ref. [21]

figures mentioned may be used to stress the power of the newer technique.

If the compounds studied are not themselves volatile enough for analysis it is often possible to convert them into more volatile derivatives. Fig. 19 shows an analysis of material isolated from the sphingomyelin fraction of human blood serum, carried out by K. A. KARLSSON in our laboratory. After hydrolysis, hydrogenation and conversion of the hydroxyl groups into trimethylsilyl ether groups,[23] the material was separated into three

[23] cf. K.-A. KARLSSON, *Acta Chem. Scand. 19* (1965) 2425.

fractions which could be directly identified by means of the mass spectra as C_{16}, C_{17} and C_{18} dihydrosphingosines.

The data retrieval problem in mass spectrometry

We are at present working on the marking perfumes of bumble bees. The male bumble bee has the habit of marking out its territory by depositing a volatile scent material present in the secretion of the mandibular glands on leaves and stems of trees and plants. These markings have a very pleasant odour as perceived by the human nose. The scent material from the mandibular glands from males of 9 different species of bumble bees have been studied and the composition of the scent has been found to be quite characteristic for each species. A large number of excellent mass spectra have been obtained indicating the presence of sesquiterpene alcohols and some macrocyclic compounds, but in several cases we have not yet been able to identify the compound from the mass spectra.

This brings up the problem of identifying and sorting mass spectra. There is at present no means available to find out whether the mass spectrum of a certain compound has been previously recorded in the literature, and much of the material is present in collections such as the ASTM (American Society for Testing Materials) "uncertified mass spectra" and the API (American Petroleum Institute) collection, which are not generally available.

At the suggestion of professor ABRAHAMSSON in our laboratory, who is an X-Ray crystallographer and an expert in computer technique, a start was made some time ago (cf. ref. [17]) to work out a computer-based information retrieval system for organic mass spectrometry. We were fortunate to get the support of the Swedish Office of Organization and Management of the Swedish Finance Department in the formidable task of transferring tabular material for som 7000 mass spectra which we had available to magnetic tape (where the information occcupies less than one reel). A set of computer programs have been worked out for using the data in various ways. The computer is a Datasaab D21 which we have available in the laboratory. The computer-based mass spectrometric data retrieval system is very flexible and it shows a very satisfactory performance[24]. Alfabetical indexes or indexes after molecular weight can be produced. The computer can be ordered to write out any spectrum present in the tape memory in tabular form as well as in the form of a line diagram on the attached x,y-recorder or on the line printer (cf. Fig. 20). Several different keys are provided which are used for fast search through the file. Fig. 21 shows the result of searching through the data with 2-methylnaphthalene as "unknown" spectrum using a key of the 5 strongest lines. The figure in the last column represents a reliability index which is proportional to the sum of the differences formed when the spectra are compared line for line. It is possible to search with keys requiring certain intensity conditions to be fulfilled. Weighted keys can also be used, and the search can be performed within specified m/e ranges.

The usefulness and the importance of a data retrieval system of this type increases of course with the amount of information it contains.*

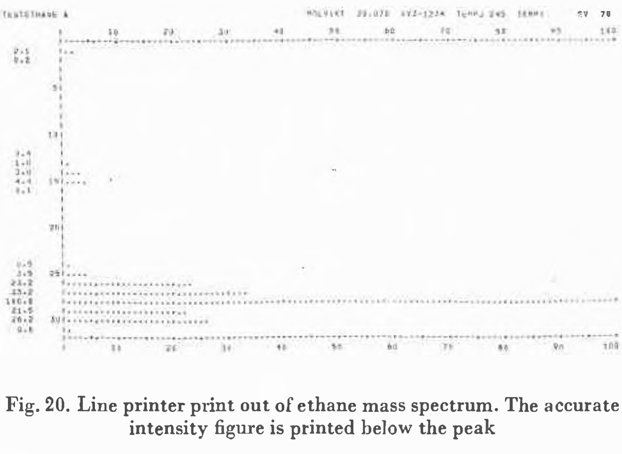


Fig. 20. Line printer print out of ethane mass spectrum. The accurate intensity figure is printed below the peak

RESULT.AFTER.COMPARE.AND.SORT

MOLVIKT	TITEL	BETECKN.	ANT	NR	MRK
142.000	2-METHYLNAPTHALENE	DOW 2579	92	1	0
142.190	2-METHYLNAPHTHALENE (GAS)	API 991	114	1	1
142.190	2-METHYLNAPHTHALENE (GAS)	API 855	126	1	2
142.200	2-METHYLNAPHTHALENE (GAS)	API 894	120	1	2
142.190	2-METHYLNAPHTHALENE (GAS)	API 1015	134	1	2
142.190	1-METHYLNAPHTHALENE (GAS)	API 990	118	1	2
142.200	1-METHYLNAPHTHALENE (GAS)	API 893	132	1	2
176.000	1-(CHLOROMETHYL) NAPHTALENE	DOW 2957	58	1	5
142.000	1-METHYLNAPTHALENE	DOW 352	52	1	8
170.000	PHENYL ETHER	DOW 779	82	1	9
186.000	IODOACETIC ACID	DOW 3399	72	1	11
142.190	1-METHYLNAPHTHALENE (GAS)	API 487	41	1	11
158.000	SPIRO(5.5)1,3,9-TRIOXAUNDECANE (+0)	ARC 105	7	1	12
184.270	2-N-BUTYLNAPHTHALENE (GAS)	API 1016	163	1	13
142.000	6-CHLORO-O-CRESOL	DOW 1049	111	1	13
156.000	1-ETHYLNAPHTHALENE	DOW 4118	126	1	13
142.000	BROMO-1,2-DIFLUOROETHYLENE	DOW 1211	86	1	13
184.280	2-N-BUTYLNAPHTHALENE	API 1518	169	1	14
140.030	2-CHLORO-P-XYLENE	DOW 2195	54	1	16
143.180	6-METHYLQUINOLINE	API 1560	102	1	16
158.000	1-METHOXYNAPHTHALENE	DOW 1447	98	1	16
140.000	X-CHLORO-O-XYLENE	DOW 2764	108	1	16
184.000	6-CHLORO-O-TOLYL ACETATE	DOW 3659	96	1	16
140.000	-DIFLUOROSTYRENE	DOW 2203	85	1	16
140.000	4-CHLORO-M-XYLENE	DOW 2823	92	1	17
142.000	IODOMETHANE	DOW 465	16	1	17
142.000	4-CHLORO-M-CRESOL	DOW 4590	104	1	17
145.000	2,5-DIMETHYL INDOLE	ICI 18	95	1	17
157.210	2,6-DIMETHYLQUINOLINE (GAS)	API 621	168	1	17
140.000	O-CHLOROBENZALDEHYDE	DOW 2053	88	1	17
124.000	1-ETHYL-4-FLUOROBENZENE	DOW 461	118	1	17
141.950	IODOMETHANE (GAS)	API 696	15	1	17
140.000	P-CHLOROBENZALDEHYDE	DOW 4802	96	1	19
186.000	2-(4-CHLORO-2-METHYLPHENOXY)ETHANOL	DOW 3478	139	1	19
156.000	1(2-CHLOROPHENYL) ETHANOL	DOW 1302	131	1	20
140.000	M-CHLOROBENZALDEHYDE	DOW 4801	116	1	20
171.000	1,2,3,4-TETRAHYDROCARBAZOLE	SHA 10	128	1	20
140.000	1-CHLORO-3-ETHYLBENZENE	DOW 1782	119	1	21
142.000	4-CHLORO-O-CRESOL	DOW 2088	123	1	21
155.000	2-(O-CHLOROPHENYL)ETHYLAMINE	DOW 896	131	1	21
140.000	1-BROMO-2-CHLOROETHYLENE	DOW 460	6	1	21
142.000	O-CHLOROBENZYL ALCOHOL	DOW 3582	118	1	22
184.000	2-TERT-BUTYL-6-CHLOROPHENOL	DOW 2327	153	1	22
142.000	1-CHLORO-2-BROMOETHANE	DOW 464	78	1	24
176.000	4,6-DICHLORO-O-CRESOL	DOW 2574	156	1	27
140.000	ORTHOCHLOROBENZALDEHYDE	CCC 31	115	1	30
142.000	BROMOPENTABORANE	CCC 30	148	1	80

Fig. 21. Line printer print out of the result of a search, using the DOW 2579 spectrum of 2-methylnaphthalene as the spectrum of an unknown compound. The identity with the same spectrum in the file on magnetic tape is indicated by the index mark zero. Minor differences with the other API spectra of the same compound are indicated by index marks different from zero. Several of the figures for the molecular weight are nominal figures only. No restriction as to molecular weight was applied in the search

* The question how the information now on magnetic tape and the program system shall be made generally available is at present under consideration by a group formed at the recent ASTM committee E-14 mass spectrometry meeting in Dallas (Texas).

24 S. ABRAHAMSSON, G. HÄGGSTRÖM and E. STENHAGEN, ASTM *Committee E-14 meeting on Mass Spectrometry, Dallas (Texas) 1966.*

Mass spectra obtained through charge exchange
Chemical ionization mass spectra

All the mass spectra discussed so far have been obtained through electron impact. The energy of the bombarding electrons is usually much higher than the energy required to produce the molecule-ion. Some of the excess energy is carried off by the electron that comes off in the ionization but the actual amount of energy imparted to the molecule ist not known. If molecules are bombarded with positive ions instead of electrons, ionization can take place by means of charge exchange. The energy transferred is then equal to the recombination energy of the ions used for bombardment, and this energy is usually well known. Charge exchange mass spectra have been studied by several authors, but perhaps most extensively by LINDHOLM and co-workers in Stockholm. LINDHOLM uses a double mass spectrometer as shown in Fig. 22. Mass spectrometer A produces ions of the desired kind whose kinetic energy may be controlled by a series of retarding slits. Ionization by charge exchange with the molecules of the gas under study occurs in the collision chamber. The resulting mass spectrum is recorded by mass spectrometer B. Table 1 shows some of the results for ethanol obtained by VON KOCH and LINDHOLM.[25] The relative amount of the various ions in the mass spectrum varies considerably with the recombination energy of the incident ion. For instance, the

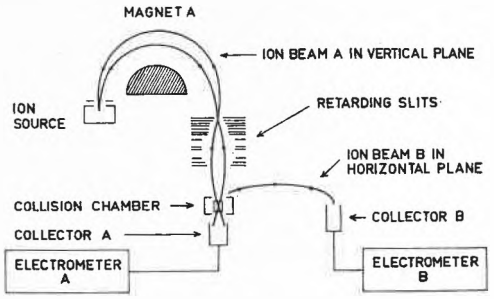


Fig. 22. Arrangement for measuring mass spectra produced through charge exchange. From ref. [25]

relative intensity of the molecule-ion of m/e 46 varies from 0.1 per cent for He^+ to 58.8 per cent for $[H_2S]^+$ as incident ion. Fig. 23 shows in graphical form the variation in the abundance of different ions in the mass spectrum of ethanol as a function of absorbed energy. It is evident that LINDHOLM's method, involving a specific transfer of energy, is capable of yielding much important information.

Fig. 24 shows the structures deduced by VON KOCH and LINDHOLM for a number of ions in the mass spectrum of ethanol. It may be pointed out in this connexion that so far all evidence for structures of organic ions

[25] H. VON KOCH and E. LINDHOLM, *Ark. Fysik 19* (1961) 123.

Table 1. Data taken from ref. [25] showing the variation of the mass spectrum of ethanol in charge exchange ionization with different incident ions

Incident ion	Gas	KE eV	46	45	44	43	42	41	31	30	29	28	27	26	25	19	17	16	15	14	13	12	47	18
H^+	H_2	5	1.3	25.0	0.2	1.9	<0.2		54.9	2.7	5.5	1.6	3.0	<0.7		2.2			0.7				3.8	
H^+		15	0.9	21.5		2.1			59.0	2.7	6.0	1.7	2.7	0.2		2.4			0.9				2.1	0.3
H^+		30	3.8	23.0	0.3	1.8	0.2		58.5	2.6	5.0	1.7	2.3	0.3		2.6			0.8				2.6	0.5
He^+	He	22	0.1	0.6	0.2	5.0	11.0	1.1	4.2	1.9	23.1	1.8	14.7	9.4	0.3	0.9		0.5	17.3	7.2	0.7		0.5	0.3
He^{++}	He	15	8.5	23.4		2.4			50.2	2.3	4.1	1.5	4.3	0.4		2.7			0.5				2.4	3
He^{++}		30	8.3	24.0	0.4	2.2			49.3	2.5	4.3	1.4	4.5	0.4		1.8			0.9				1.0	4
He^{++}		300	13.2	24.6	0.3	2.0	0.1		45.7	2.3	4.0	1.2	3.8	0.5		1.6			0.6				2.2	3
B^+	BF_3	11	0.4	29.0	0.8	1.6			54.0	2.7	4.5	1.4	3.2			1.7			0.9				2.2	1.0
B^+		30	0.7	29.0	0.7	2.2			54.0	2.7	3.8	1.2	2.7			1.8			0.9				3.2	0.6
B^+		900	6.0	25.5	0.9	2.0			51.0	3.3	3.8	1.3	2.5	0.5		1.3			1.5				3.3	0.5
C^+	CO	30	6.8	50.4	0.4	2.5	<0.2		28.2	1.0	3.3	0.6	3.5	0.6		1.3			1.3				3.8	
C^+		900	32.9	35.7	0.7	1.4	<0.2		21.2	1.1	2.1	0.4	2.5	0.4		0.6			0.9	0.2			4.0	0.2
C^+	CO_2	30	7.4	52.1		2.6			28.4	1.0	3.3	0.6	2.8			1.1			0.8				5.3	
C^+		900	34.0	35.8		0.9			22.5	0.9	2.7	0.2	2.1			0.4			0.4				5.4	
C^+	COS	22	6.2	53.4		1.9			30.9	0.5	2.9	0.1	2.7			0.8			0.5				3.7	
CH^+	CH_4	30	41.2	36.0	0.8	1.3			14.7	0.4	2.0	0.3	1.6	0.04		1.0			0.4				4.5	
CH_2^+	CH_4	15	37.2	37.1	0.6	1.5			10.8	0.4	4.5	0.6	3.9			2.9			0.6				4.8	
CH_3^+	CH_4	15	6.0	55.1		3.0			12.3	0.6	7.6	1.0	7.6			5.6			1.3				3.0	
CH_4^+	CH_4	15	26.6	34.5	0.3	0.1			26.7	0.6	7.4	0.2	0.6			2.6			0.3				4.6	
CO^+	CO	11	<0.4	12.5	<0.4	1.3			64.3	3.2	8.0	2.6	1.6			5.1			<0.4				1.6	<0.4
CO^+	CO_2	15	1.2	12.3	0.5	2.5			56.2	2.5	9.8	2.8	4.8	0.6		6.2			0.6				3.1	
CO^+	COS	15	0.3	13.5		1.3			64.2	2.6	9.0	2.9	2.2			4.2							2.2	
N_2^+	N_2	15	2.0	2.4	0.2	7.5	<0.2		40.8	1.4	10.4	3.1	23.2	1.6		6.1			1.1				1.4	2
N_2^+		900	1.8	5.8		10.1			36.2	2.0	11.9	2.7	19.0	2.5		4.2			3.1	0.7			1.8	
NO^+	N_2O	30	18.5	24.7	0.6	2.7			34.1	1.7	6.1	1.5	6.3	0.6		1.9			1.4				4.6	1
HS^+	H_2S	30	39.9	24.4					28.1		3.8		2.4			1.4							7.8	
H_2S^+	H_2S	30	58.8	20.0		0.2			15.3		2.9		1.1			1.6							9.4	
CO_2^+	CO_2	30	0.7	16.2		1.0			67.6	2.4	6.4	2.4	1.4			2.0							2.7	0.5
N_2O^+	N_2O	22	0.6	19.5		0.3			70.9	2.5	3.2	1.1	0.9			1.1							3.9	

proposed in the literature has been obtained by indirect methods. It is a great challenge to the organic chemist and the chemical physicist to develop methods that allow a direct structure determination of the ions in flight.

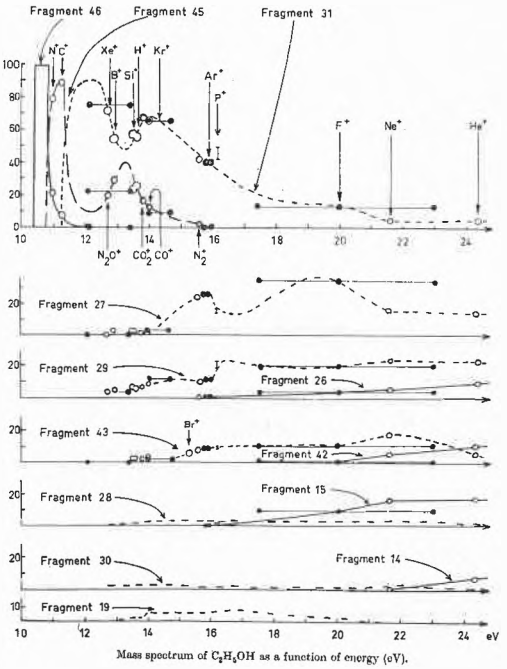


Fig. 23. Mass spectrum of ethanol as a function of the absorbed energy. From ref. [25]

FIELD and MUNSON[26, 27] have recently described a somewhat different charge exchange technique which involves charge exchange from more than one ion species but in comparison with LINDHOLM's method has the advantage of being comparatively simple from the experimental point of view. The technique, which has been called chemical ionization mass spectrometry, involves obtaining the mass spectrum of the compound under study in the presence of large amount of another gas (at a pressure up to 2 Torr) in the ion source. If, for instance, methane is used as the high pressure component, primary ionization by electron impact occurs practically only for methane molecules. Ions such as $[CH_5]^+$ and $[C_2H_5]^+$ are formed (cf. Table 2) which do not react further with methane molecules but are capable of charge exchange ionization of the molecules of the compound under study. The resulting mass spectrum has often an appearance that is quite different from that obtained by electron impact. It is of special interest that compounds which give no molecule-ion peak in the electron impact spectrum may show large peaks at m/e = M−1, M, or M+1 in the chemical ionization spectra. The ions of m/e = (M−1) and (M+1) caused by loss of hydride ion and proton transfer, respectively, from the molecule-ion are called "quasi molecular ions" by MUNSON and FIELD. Fig. 25 a shows the electron impact (70 eV) and the methane chemical ionization spectra of *n*-decanol-1. The C. I. spectrum shows a distinct peak

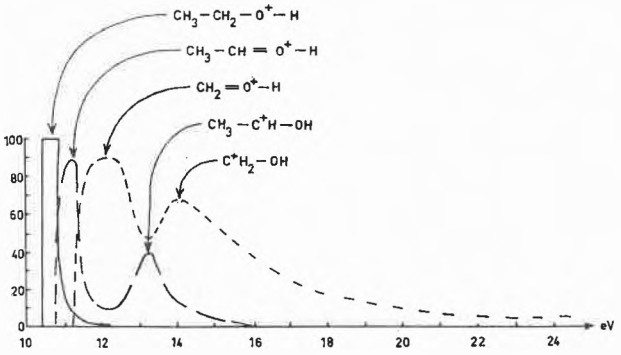


Fig. 24. Structure of certain ions in the mass spectrum of ethanol deduced by VON KOCH and LINDHOLM[25]

Table 2. Mass spectrum of methane at a pressure of 1.0 Torr and partial mass spectrum of methane at 1.0 Torr with 0.1% *n*-hexadecane added. From data of MUNSON and FIELD, kindly submitted prior to publication

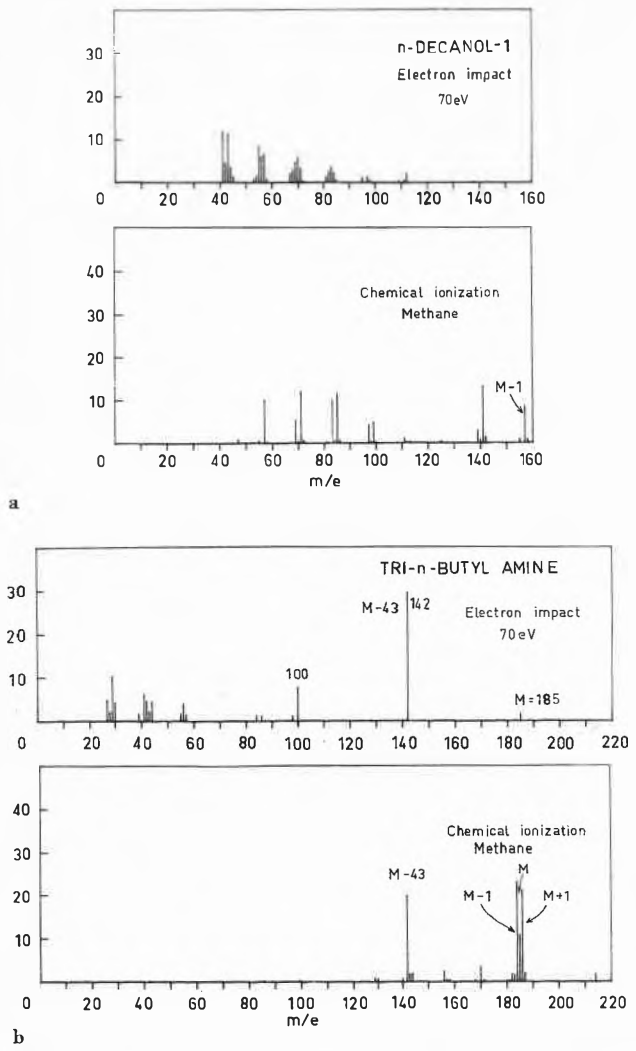
m/e	Ion	Chemical Ionization Intensities (Chart Div.) CH_4 Only	$CH_4 + nC_{16}H_{34}$
17	CH_5^+	25,900	22,500
18		340	265
19	H_3O^+	1,470	1,040
28	$C_2H_4^+$	1,900	1,570
29	$C_2H_5^+$	25,200	21,700
30		625	550
31		292	190
39	$C_3H_3^+$	80	80
40	$C_3H_4^+$	145	120
41	$C_3H_5^+$	5,070	4,300
42		255	210
43	$C_3H_7^+$	3,300	2,240
44		115	90
55	$C_4H_7^+$	38	53
57	$C_4H_9^+$	1,560[a]	1,530
58		90	94
69	$C_5H_9^+$		9
70	$C_5H_{10}^+$		8
71	$C_5H_{11}^+$		430
72			29
83	$C_6H_{11}^+$		10
85	$C_6H_{13}^+$		370
86			30
97	$C_7H_{13}^+$		9
98	$C_7H_{14}^+$		17
99	$C_7H_{15}^+$		275
100			22
111	$C_8H_{15}^+$		9

[a] The methane used was slightly contaminated with isobutane.

[26] F. H. FIELD and M. S. B. MUNSON, *J. Amer. Chem. Soc. 87* (1965) 3294.

[27] M. S. B. MUNSON and F. H. FIELD, *J. Amer. Chem. Soc, 87* (1965) 3294, 4242.

at m/e = 157 = M−1. The C.I. mass spectrum of tri-*n*-butyl amine in Fig. 25b shows a cluster of peaks at m/e = M−1, M, and M+1. In this case the electron impact spectrum shows a peak due to the molecule-ion. The electron impact mass spectrum of *n*-heptyl propionate (Fig. 25c) gives no information about the molecular weight whereas the C.I. mass spectrum shows a peak at m/e = M+1. It seems evident that mass spectra produced by ion-molecule interactions will become increasingly important in the future.



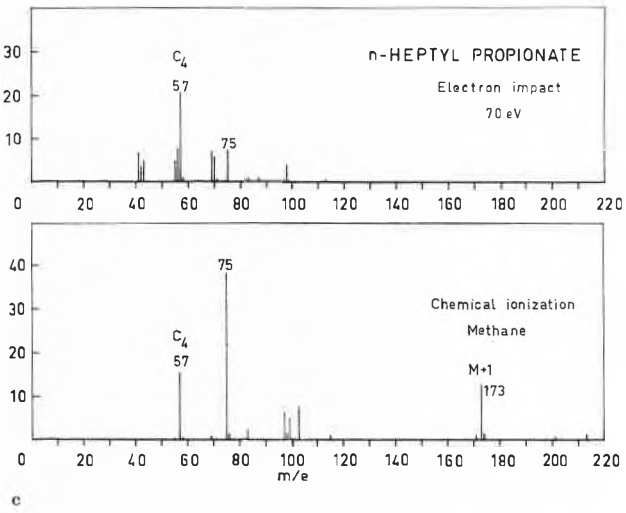


Fig. 25. Comparison between electron impact and chemical ionization (methane) mass spectra. a) *n*-decanol-1; b) tri-*n*-butylamine; c) *n*-heptyl propionate. Constructed from data kindly furnished by Dr. Frank Field

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 Mikroanalytik phenolischer Hydroxy- und Hydroxycarbonylverbindungen

2,4-Dinitrophenylhydrazin stellt das am meisten benutzte Reagens zur Abscheidung und Charakterisierung von Carbonylverbindungen dar. Die entstehenden Hydrazone zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit, gutes Kristallisationsvermögen und scharfe Schmelzpunkte aus. In manchen Fällen reagiert 2,4-Dinitrophenylhydrazin jedoch sehr langsam. Deshalb eignet es sich z.B. nicht für α-Hydroxyketone vom Acyloin- und Benzointypus[1]. In der Regel vermindern Hydroxylgruppen bei den verschiedensten Carbonylverbindungen die Geschwindigkeit der Hydrazonbildung und somit die Ausbeute in einer endlichen Reaktionszeit. Dadurch werden häufig Mikromengen an Hydroxycarbonylverbindungen nicht mehr mit Sicherheit erfaßt. Bei der Analytik von Fulvosäurefraktionen steht man u.a. vor der Aufgabe, aromatische Hydroxyaldehyde und -ketone in geringsten

[1] C.F.H. Allen, *J. Amer. Chem. Soc. 52* (1930) 2955.

Tabelle 1. R_f-Werte der DNP-2,4-Dinitrophenylhydrazone

Adsorbens*/Laufmittel**	R_f-Werte × 100 K1	M1	M2	M3	K4	M4	A5	K6	M6	A6
p-Hydroxybenzaldehyd (I)	64	56	50	67	65	54	49	68	58	73
Vanillin (II)	55	49	42	56	56	40	40	58	34	65
Acetovanillon (III)	59	45	39	47	75	49	32	52	25	52
4-Hydroxy-2-methoxyacetophenon (IV)	68	68	67	73	84	69	70	72	67	86
2-Hydroxy-4-methoxyacetophenon (V)	52	41	45	63	72	44	64	48	42	77
2,4,6-Trihydroxyacetophenon (VI)	32	34	4	27	25	14	27	58	18	70
3,4-Dihydroxypropiophenon (VII)	40	24	35	49	60	29	58	36	30	61
Dehydrodivanillin (VIII)	37	24	23	36	45	24	22	17	9	26
Dehydrodiacetovanillon (IX)	48	29	30	40	69	33	54	27	13	42

* Adsorbens: K = Kieselgel G; M = Magnesiumsilicat; A = Aluminiumoxid D
** Laufmittel: 1 = Toluol-Essigester (5 : 1); 2 = Benzol-Dioxan (90 : 25); 3 = Cyclohexan-Dioxan (1 : 1); 4 = Benzol-Propylamin (99 : 1); 5 = Benzol-Dimethylformamid (99 : 1), 6 = Cyclohexan-Cyclohexanon (3 : 1)

Konzentrationen neben hydroxylhaltigen Substanzen von intaktem Material abzutrennen. Nach einem Verfahren von ZAHN und WÜRZ[2] ist es möglich, phenolische Hydroxylgruppen mit 2,4-Dinitrofluorbenzol quantitativ zu verätheren. Auf diese Weise werden sowohl die Hydroxy- als auch Hydroxycarbonylverbindungen abgeschieden. Da durch die Einführung des DNP-Restes die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe gegenüber 2,4-Dinitrophenylhydrazin wesentlich erhöht wird, lassen sich die DNP-Äther, gelöst in Eisessig oder Dimethylformamid (DMF), mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin augenblicklich als schwerlösliche Hydrazone ausfällen. Im Filtrat des Niederschlages befinden sich die carbonylfreien DNP-Verbindungen, die dünnschichtchromatographisch getrennt werden können[3]. Aus der Fulvosäurefraktion eines Hochmoortorfes[4] gelang es, *p*-Hydroxybenzaldehyd, Vanillin, Acetovanillon (nach Hydrolyse von Glucoacetovanillon), 4-Hydroxy-2-methoxyacetophenon, 2,4,6-Trihydroxyacetophenon und 3,4-Dihydroxypropiophenon als DNP-2,4-Dinitrophenylhydrazone festzulegen. Auf gleichem Wege wurde aus dem alkalischen Eindampfrückstand des Wasserdampfdestillates der Fulvosäuren 2-Hydroxy-4-methoxyacetophenon nachgewiesen. Durch Behandlung einer Torfhuminsäure mit Girards Reagens T und nachfolgender Hydrolyse, Reaktion mit 2,4-Dinitrofluorbenzol und 2,4-Dinitrophenylhydrazin konnten Dehydrodivanillin und Dehydrodiacetovanillon als entsprechende Derivate abgeschieden werden. DNP-2,4-Dinitrophenylhydrazone lassen sich an Dünnschichten von Kieselgel G, Magnesiumsilicat und Aluminiumoxid D chromatographieren (Tab. 1).

Die Adsorptionsaffinität ist wesentlich von der Zahl und Stellung der 2,4-Dinitrophenoxygruppen abhängig. An der CN-Doppelbindung substituierte C-Methylgruppen vermindern oder vergrößern in Abhängigkeit vom Laufmittel und Adsorbens die R_f-Werte; lediglich bei Verbindungen vom Biphenyltyp bewirken sie stets eine Abnahme der Adsorption. Bei Einführung eines Methoxylrestes in *o* (*m*)-Stellung zur Hydrazongruppierung wird der R_f-Wert nach größeren (kleineren) Werten verschoben.

Das chromatographische Verhalten der DNP-2,4-Dinitrophenylhydrazone ist für eine Identifizierung der ursprünglichen Hydroxycarbonylverbindungen nicht ausreichend. Zusätzliche Informationen müssen spezifische Farbreaktionen, Spektren und Vergleichssubstanzen liefern. Nachfolgend soll insbesondere untersucht werden, inwieweit eine Auswertung der dünnschichtchromatographisch getrennten Substanzflecken (bzw. -zonen) nach Elution vom Adsorbens IR- und UV-spektroskopisch möglich ist. Über 2,4-Dinitrophenylhydrazone sind umfangreiche spektrophotometrische Studien[5, 6, 7] durchgeführt worden. Aber in den meisten Fällen kann man nur zwischen aliphatischen, olefinischen, aromatischen und furanoiden Aldehyden bzw. Ketonen differenzieren. Eine Interpretation solcher IR-Spektren gestaltet sich insofern schwierig, als die NO_2-Gruppen in der 2,4-Anordnung Anlaß zu einer großen Zahl intensiver Eigenabsorptionen geben und zum anderen charakteristische Frequenzen aus den Erwartungsbereichen verschieben können. Naturgemäß sollten die DNP-2,4-Dinitrophenylhydrazone ähnliche Spektren liefern, da die NO_2-Gruppen im DNP- und DNPH-Rest die gleiche Anordnung aufweisen und eine weit fortgeschrittene NO_2-Substitution die Lage der übrigen Banden nicht mehr wesentlich beeinflußt. Abb. 1 gibt einen Überblick über die Absorptionsfrequenzen der aus verschiedenen Torfextrakten abgeschiedenen DNP-2,4-Dinitrophenylhydrazone.

Bei diesen Spektren unterscheidet man zwei Arten von Banden. Einmal jene, die durch die DNP- und DNPH-Gruppierungen hervorgerufen und von den gebundenen

[2] H. ZAHN und A. WÜRZ, *Z. Anal. Chem. 134* (1951/52) 183.
[3] W. WILDENHAIN und G. HENSEKE, *J. Chromatogr. 19* (1965) 438.
[4] W. WILDENHAIN und G. HENSEKE, *Z. Chem. 5* (1965) 457.
[5] L. A. JONES, J. C. HOLMES und R. B. SELIGMAN, *Anal. Chem. 28* (1956) 191.
[6] C. J. TIMMONS, *J. Chem. Soc. 1957*, 2613.
[7] A. MEHLITZ und T. MINAS, *Chemiker-Ztg. 89* (1965) 733.

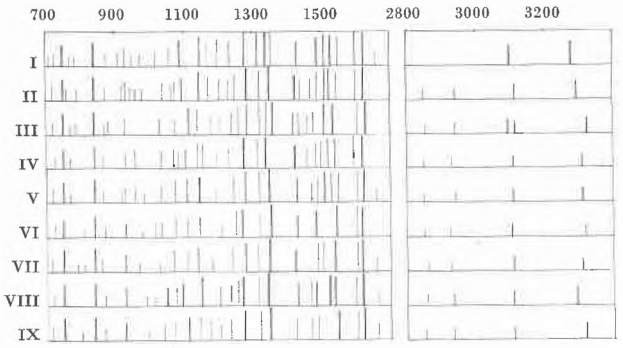
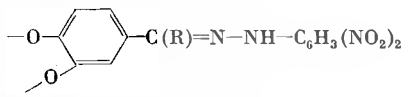


Abb. 1. Bandenpositionen der DNP-2,4-Dinitrophenylhydrazone im Wellenzahlbereich von 700–1700 cm^{-1} und 2800–3400 cm^{-1}

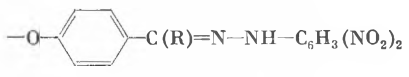
Hydroxycarbonylverbindungen kaum beeinflußt werden. Sie besitzen praktisch keinen Informationswert. Zum anderen beobachtet man solche Banden, die charakteristisch für einzelne Komponenten sind.

Die aromatische CH-Valenzabsorption erscheint stets zwischen 3115 und 3095 cm^{-1}. Im Bereich von 1630 bis 1620 cm^{-1} wird in allen Spektren die aromatische C=C-Valenzschwingung als intensiver Peak aufgefunden. Die zweite C=C-Aromatenbande liegt zwischen 1605 und 1595 cm^{-1}, teilweise nur als Schulter der kürzerwelligen erkennbar. JONES und Mitarbeiter[5] führen die relativ starke Intensität dieser Bande auf eine Überlappung mit der C=N-Valenzabsorption zurück. Da eine Reihe gewöhnlicher DNP-Äther (C=N-frei) die schwächere Aromatenbande sogar auf der höherfrequenten Flanke der Hauptbande zeigen, dürfte das angeführte Argument wenig beweiskräftig sein. DNP-2,4-Dinitrophenylhydrazone geben die C=N-Absorption zwischen 1665 und 1660 cm^{-1}. In manchen Fällen ist sie von der kurzwelligen Aromatenbande völlig überdeckt. Im 1550-bis-1485-cm^{-1}-Bereich beobachtet man maximal vier Peaks, die der aromatischen C=C-Valenzabsorption und den verschiedenen asym. NO_2-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Ursache dieser NO_2-Bandenaufspaltung ist die ungleichwertige Stellung der Nitrogruppen. FRANCK und Mitarbeiter[8] haben eine charakteristische Abhängigkeit der asym. NO_2-Valenzschwingung von der Art und Stellung anderer Substituenten festgestellt. In den DNP-2,4-Dinitrophenylhydrazonen sind die NO_2-Gruppen stets in *o*- bzw. *p*-Stellung über ein als Elektronendonator fungierendes Brückenatom mit dem Zentrum der Molekel verbunden. Folglich wird das spektrale Verhalten wesentlich von den gleichlaufenden elektronischen Einflüssen bestimmt, so daß die asym. NO_2-Valenzabsorption kaum Aussagen über die Struktur der ursprünglichen Hydroxycarbonylverbindung zuläßt. Die sym. NO_2-Valenzschwingung gibt durch die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke im DNPH-Rest Anlaß zu einer Bandenaufspaltung (1360–1340 cm^{-1} und 1320–1315 cm^{-1}). Auf eine 1,2,4-Trisubstitution hinweisend, ergeben die NO_2-Gruppen vier weitere Banden bei 1150–1140, 1100, 1075–1070 und 840 cm^{-1}. Die Absorption bei 1100 cm^{-1} wird nach größeren (kleineren) Wellenzahlen verschoben, wenn die ursprüngliche Hydroxycarbonylverbindung ein Keton (Aldehyd) ist. In allen Spektren kann bei 750 cm^{-1} eine scharfe Bande beobachtet werden, die man einer NO_2-Gerüst- bzw. Deformationsschwingung zuordnet. Die asym. COC-Valenzabsorption liegt zwischen 1285 und 1270 cm^{-1}, die symmetrische im Bereich von 1050–1010 cm^{-1}. Im Gebiet der aliphatischen CH-Valenzschwingung erkennt man zwei Banden bei 2950–2920 cm^{-1} und 2860 bis 2850 cm^{-1}, die zu den asym. bzw. sym. CH-Schwingungen der CH_3- und CH_2-Gruppen gehören. Der Nachweis von Methoxylgruppen soll nach HENBEST und Mitarbeitern[9] durch eine charakteristische CH-Valenzbande bei 2832–2815 cm^{-1} möglich sein. Methoxylhaltige DNP-2,4-Dinitrophenylhydrazone zeigen jedoch in diesem Bereich keine Absorption. Mit Sicherheit lassen sich aber OCH_3-Gruppen durch die sym. CH_3-Deformations-Schwingung zwischen 1470 und 1460 cm^{-1} erkennen. An der CN-Doppelbindung substituierte C-Methylgruppen verursachen eine langwellige Verschiebung der sym. CH_3-Deformation in das Absorptionsgebiet der intensiven NO_2-Valenzschwingung. Ein ausgezeichnetes Mittel zur Erkennung des Substitutionstyps aromatischer Verbindungen stellen normalerweise die CH-Wagging-Schwingungen dar. Im vorliegenden Fall wird die Leistungsfähigkeit dieses Zuordnungsverfahrens durch das Auftreten starker Banden, resultierend aus den für die 1,2,4-Trisubstitution im Dinitrophenylanteil charakteristischen NO_2- und CH-Schwingungen und der NO_2-Gerüst- bzw. Deformationsschwingung, in den angegebenen Erwartungsbereichen gemindert. Hinzu kommen die durch weitgehende NO_2-Substitution auftretenden Frequenzverschiebungen der CH-Wagging-Schwingungen. So beobachtet man bei 930 cm^{-1} und 880–860 cm^{-1} die CH-Wagging-Banden der isolierten und zweier benachbarter Ringwasserstoffatome. Eine Bestimmung des Nitrogruppenanteils in den DNP-2,4-Dinitrophenylhydrazonen ist unmöglich, da der Intensitätsanstieg nicht linear zur molaren NO_2-Konzentration erfolgt.

Im Bereich von 1000–930 cm^{-1} werden in einigen Spektren zahlreiche geringe Absorptionen aufgefunden, wobei ein offensichtlicher Zusammenhang mit der Konstitution der ursprünglichen Hydroxycarbonylverbindung nicht feststellbar ist. Bei 790–785 cm^{-1} tritt eine Bande auf, die sich nur in Anwesenheit der Gruppierungen



und



[8] B. FRANCK, H. HÖRMANN und S. SCHEIBE, *Chem. Ber. 90* (1957) 330.

[9] H. B. HENBEST, G. D. MEAKINS, B. NICHOLLS und A. A. WAGLAND, *J. Chem. Soc. 1957*, 1462.

Tabelle 2

Substanz	λ_{max} (mμ) in DMF			λ_{max} (mμ) in DMF/NaOH				A_2–B_2 [mμ]
	A_1	A_2	A_3	B_1	B_2	B_3	B_4	
I	267	394	–	281	368	–	510	26
II	267	395	–	279	370	442	518	25
III	267	391	485	279	368	442	513	23
IV	267	382	–	285	370	444	–	12
V	267	379	493	277	374	446	–	5
VI	267	378	500	277	375	425	513	3
VII	267	385	–	281	372	411	502	13
VIII	267	395	499	285	358	–	510	37
IX	267	377	505	287	356	–	510	21

nachweisen läßt. Die Absorption bei 3300 cm^{-1}, hervorgerufen durch die NH-Valenzschwingung, wird von der aldehydischen Gruppe zur größeren und von der ketonischen Gruppe zur kleineren Wellenlänge verschoben.

Neben den IR-spektroskopischen Befunden wurden zur Strukturaufklärung auch Spektren im sichtbaren und UV-Gebiet herangezogen. Bei der unmittelbaren Messung der nach dünnschichtchromatographischer Trennung vom Adsorbens mittels DMF eluierten unbekannten Verbindungen können die Spektren nur durch den Parameter der Absorptionsstelle bestimmt werden (Tab. 2).

Für diagnostische Zwecke ist besonders die Bande A_2 geeignet. Diese erfährt durch Substituenten im Benzolkern normalerweise eine Rotverschiebung. Wird jedoch der Aldehydwasserstoff durch Alkylgruppen ersetzt, so beobachtet man den umgekehrten Effekt. In gleicher Richtung wirken auch raumfüllende Substituenten in *o*-Stellung zur Hydrazongruppierung und DNP-Reste, die sich an der koplanaren Einstellung gegenseitig hindern. Alle diese sterischen Effekte laufen darauf hinaus, daß die für maximale Konjugation erforderliche Koplanarität der Verbindung gestört wird, was sich in einer hypsochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima äußert. Hinweise für das Maß der sterischen Hinderung sind aus den Wellenlängendifferenzen der Absorptionsbanden A_2 und B_2 erhältlich (siehe Tab. 2).

Den endgültigen Strukturbeweis für die aus verschiedenen Torfextrakten abgeschiedenen DNP-2,4-Dinitrophenylhydrazone lieferte die Synthese dieser Verbindungen.

Experimentelles

Phenolische Hydroxy- und Hydroxycarbonylverbindungen werden nach der Vorschrift von ZAHN und WÜRZ[2] quantitativ dinitrophenyliert. Die in siedendem Eisessig oder DMF gelösten DNP-Derivate läßt man in das gleiche Volumen einer perchlorsauren 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung (0,12 g DNPH in 5 ml 30prozentiger $HClO_4$) einfließen, kocht kurz auf und saugt den gelben bis orangen Niederschlag nach dem Erkalten auf einer Mikrofritte ab. Im Filtrat befinden sich die carbonylfreien DNP-Äther, die nach weitgehendem Abdampfen des Lösungsmittels dünnschichtchromatographisch[3] getrennt werden können. Die gefällten DNP-2,4-Dinitrophenylhydrazone löst man in DMF und chromatographiert ebenfalls an Dünnschichten von Kieselgel G «Merck», Magnesiumsilicat «Woelm» oder Aluminiumoxid «D» (Chemiewerk Greiz-Döhlau). Je Platte (20×20 cm) werden 8 g Kieselgel in 16 ml Wasser, 5 g Magnesiumsilicat in 15 ml Wasser oder 12 g Aluminiumoxid in 14 ml Wasser manuell nach der von LEES und DE MURIA[10] angegebenen Methode aufgetragen und anschließend 30 Min. bei 120 °C aktiviert. Zur Detektion ist die Eigenfarbe der Hydrazone ausreichend, jedoch läßt sich die Empfindlichkeit durch Besprühen mit DMF und 2N NaOH wesentlich erhöhen. Die DNP-2,4-Dinitrophenylhydrazone erscheinen dann als rotbraune Flecken (Nachweisgrenze: 0,5 μg). Für die IR-spektroskopische Charakterisierung werden die chromatographisch getrennten Substanzen nach den Angaben von SNAVELY und GRASSELLI[11] vom Adsorbens eluiert und für die Messung in KBr vorbereitet. Die Elution für die Untersuchung im UV- und sichtbaren Gebiet führt man analog mit DMF durch und mißt entweder nur in DMF oder in einem Gemisch von DMF und NaOH (9 Vol. DMF und 1 Vol. *n*/10 NaOH).

Die Schmelzpunkte der im präparativen Maßstab dargestellten Vergleichssubstanzen, deren Bruttoformeln durch Elementaranalyse sichergestellt wurden, sind nachfolgend aufgeführt:

4-[2,4-Dinitrophenoxy]-benzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon (I)

$C_{19}H_{12}N_6O_9$. Orange Kristalle (DMF/verd. Essigsäure), Zers.-P. 241–242°

4-[2,4-Dinitrophenoxy]-3-methoxy-benzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon (II)

$C_{20}H_{14}N_6O_{10}$. Gelborange Nadeln (DMF), Zers.-P. 278–279°

4-[2,4-Dinitrophenoxy]-3-methoxy-acetophenon-2,4-dinitrophenylhydrazon (III)

$C_{21}H_{16}N_6O_{10}$. Verfilzte orange Nadeln (Diäthylformamid), Smp. 242°

4-[2,4-Dinitrophenoxy]-2-methoxy-acetophenon-2,4-dinitrophenylhydrazon (IV)

$C_{21}H_{16}N_6O_{10}$. Orange Kristalle (Eisessig/Wasser), Smp. 137 bis 138°

2-[2,4-Dinitrophenoxy]-4-methoxy-acetophenon-2,4-dinitrophenylhydrazon (V)

$C_{21}H_{16}N_6O_{10}$. Gelborange Kristalle (DMF/verd. Essigsäure), Smp. 192–193°

2,4,6-Tris-[2,4-dinitrophenoxy]-acetophenon-2,4-dinitrophenylhydrazon (VI)

$C_{32}H_{18}N_{10}O_{19}$. Gelbes amorphes Pulver (DMF/verd. Essigsäure), Zers.-P. 132°

[10] T. M. LEES und P. J. DE MURIA, *J. Chromatogr. 8* (1962) 108.
[11] M. K. SNAVELY und J. G. GRASSELLI, *Develop. Appl. Spectry 3* (1963) 119.

3,4-Bis-[2,4-dinitrophenoxy]-propiophenon-2,4-dinitrophenylhydrazon (VII)

$C_{27}H_{18}N_8O_{14}$. Rotorange Kristalle (DMF/verd. Essigsäure), Smp. 206–207°

2,2'-Bis-[2,4-dinitrophenoxy]-3,3'-dimethoxy-biphenyl-dicarboxaldehyd-(5,5')-bis-[2,4-dinitrophenylhydrazon] (VIII)

$C_{40}H_{26}N_{12}O_{20}$. Oranges amorphes Pulver (DMF/verd. Essigsäure), Zers.-P. 220° (sintert bei 176°)

2,2'-Bis-[2,4-dinitrophenoxy]-5,5'-di-[1-(2,4-dinitrophenylhydrazono)-äthyl]-3,3'-dimethoxy-biphenyl (IX)

$C_{42}H_{30}N_{12}O_{20}$. Oranges amorphes Pulver (DMF/verd. Essigsäure), Zers.-P. 175–180° (sintert bei 150°)

WOLFGANG WILDENHAIN und GÜNTER HENSEKE

Institut für Organische Chemie
an der Bergakademie Freiberg (Sachsen, DDR)

Quantitative Thin-Layer Chromatography V*
Direct Fluorometry of Amino Acids as Their Dinitrophenyl-, Dimethylaminonaphtalenesulfonyl- and Phenylthiohydantoin-Derivatives**

Thin-layer chromatography is now widely used for separation and identification of amino acids and amino acid derivatives (for review see ref. [1]). For quantitative analysis of compounds resolved on chromatoplates[1] the most practical procedure is the direct scanning of spots. We have recently described the quantitative analysis of nucleic acid bases, nucleosides, nucleotides and related compounds using direct fluorometry[2,3]. More recently we have shown that this method is applicable to the quantitative estimation of amino acids as their *dinitrophenyl-*(DNP)-, *dimethylaminonaphtalenesulfonyl-*(DNS)-, and *phenylthiohydantoin-derivatives*[2,4]. In this communication we would like to describe briefly our procedure concerning direct fluorometry of DNP-, DNS- and PTH-amino acids.

Methods

Chromatography was carried out on Silicagel-G-starch-layers (30 g Kiegelgel-G-Merck + 70 ml 1% starch solution) equilibrated in air overnight[1], DNS- and DNP-amino acids were developed with benzene/pyridine/acetic acid (80:20:2 v/v)[1], PTH-amino acids with chloroform (+1,5% ethanol)/formic acid/100:5 v/v)[1]. Every chromatogram was run in saturated chamber[1]. In order to be able to detect the PTH-amino acids it is necessary to carry out the chromatograms on Silicagel/Zinksilikate-layers, as described previously[1], containing starch.

Scanning of spots was made, after drying the chromatoplates in a stream of cold air during *exactly* 30 min, by fluorometry using a Turner-Fluorometer 111 fitted with a door for thin-layer plates° (supplied by Camag, Muttenz, Switzerland).

Conditions for scanning of DNP- *and* PTH-*amino acids:* the chromatograms were illuminated with a short wave-length fluorescent lamp (110-851) using Corning 7-54 as primary and Kodak-Wratten 2A as secondary filter. Aperture at door was full open. Sensitivity: 3×, 10× and 30× for DNP- and 1× for PTH-amino acids.

Conditions for scanning of DNS-*amino acids:* the chromatograms were illuminated with a long wave-length UV-lamp (110-850) using Corning 7-60 as primary and Kodak-Wratten 2A as secondary filter. Aperture at door was full open. Sensitivity: 3×, 10× and 30×.

The fluorometer units were recorded (speed 5 cm/min) by a Varicord Model 43 (Photovolt Co., New York).

In order to avoid interference of neighbouring spots it is advisable to cover the plate, exept a small stripe containing the spot under investigation, with e.g. a MN-Polygram-Silsheet (Macherey, Nagel & Co., Düren, Germany).

Results and Discussion

As far as we know there are no methods in the literature on fluorometry of DNP- and PTH-amino acids. Since these compounds absorb strongly UV-light (360 and 254 nm respectively), it is possible to scan them by quenching the fluorescence[2,4]. When we started with our experiments on direct fluorometry of DNS-amino acids[2,4], we were able to find only one paper concerning fluorometry of DNS-derivatives: NEADLE and POLLIT[5] have used the fluorometry after elution of spots with methanol in a study on the formation of dimethylamino-naphtalene-5-sulfonamid during the preparation of DNS-amino acids. These authors have applied a primary filter transmitting between 340 and 380 nm and a secondary filter transmitting above 510 nm. It was felt that these conditions may be applicable also for the direct

* 4th communication cf. ref. [4]. Received August 20, 1966.

** 6th communication on "Application of thin-layer chromatography in the sequential analysis of peptides". 5th communication cf. ref. [4].

[1] G. PATAKI, *Dünnschichtchromatographie in der Aminosäure- und Peptid-Chemie*, de Gruyter, Berlin 1966.

[2] G. PATAKI and A. KUNZ, *J. Chromatogr. 23* (1966) in the press.

[3] G. PATAKI and ED. STRASKY, Chromatographie von Nucleobasen, Nucleosiden, Nucleotiden und verwandten Verbindungen, *Lecture on Chromatography Symposium IV*, Brussels 1966, in the press.

[4] G. PATAKI, Neuere Anwendungen der Dünnschichtchromatographie in der Aminosäure- und Peptid-Chemie, *Lecture on Chromatography Symposium IV*, Brussels 1966, in the press.

° We wish to thank Fa. Camag (Muttenz, Switzerland) for having allowed us to use their recently developed apparatus for direct fluorometry of spots on thin layer chromatograms.

[5] D. J. NEADLE and R. J. POLLIT, *Biochem. J. 97* (1965) 607.

scanning of spots. After completion of our experiments (for preliminary reports see ref. [2] and [4]) SEILER and WIECHMANN[6] have published a method for quantitative estimation of DNS-derivatives.

The quantitative analysis of DNP- and PTH-amino acids can be made by illuminating the plate with a fluorescent lamp (254 nm) and by using a primary filter transmitting between 230 and 400 nm[2,3,4] and a secondary filter transmitting only above 405 nm[2,3,4] (cf. methods). For the scanning of DNS-amino acids we are using a primary filter transmitting between 300 and 400 nm and a secondary filter transmitting only above 405 nm[4]; the plates are illuminated by a UV-lamp (at 360 nm, cf. methods). Typical peaks produced from scanning spots of DNS-, DNP- and PTH-amino acids

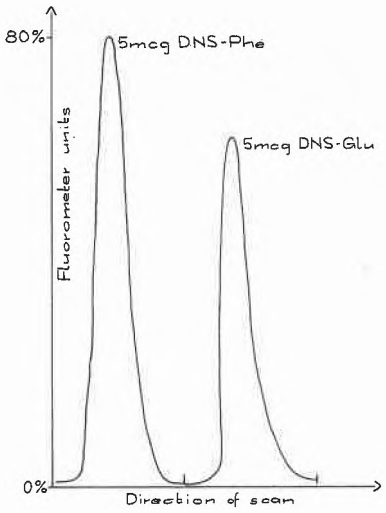


Fig. 1a. Scanning of DNS-Phe and DNS-Glu (5 mcg) using the Camag apparatus. Sensitivity: 30× (cf. methods)

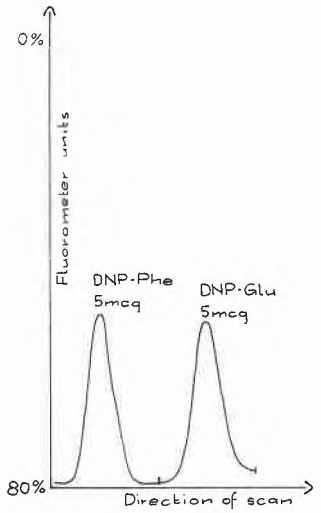


Fig. 1b. Scanning of DNP-Phe and DNP-Glu (5 mcg) using the Camag apparatus. Sensitivity: 30× (cf. methods)

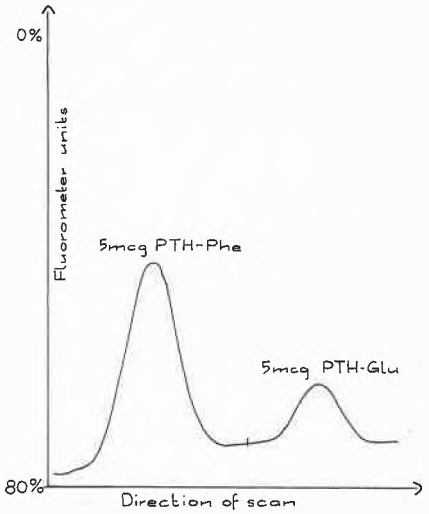


Fig. 1c. Scanning of PTH-Phe and PTH-Glu (5 mcg) using the Camag apparatus. Sensitivity: 1× (cf. methods)

are shown in Figures 1a–c. As we can expect, the sensitivity of the DNS-amino acids is higher than of DNP- or PTH-amino acids. We have found that the intensity of fluorescence of DNS-derivatives depends on the moisture of the layer (cf. also SEILER and WIECHMANN[6,7]). Figure 2 shows the decrease of fluorescence between "$t=0$" min and "$t=360$" min (cf. methods). The differences between the mean value of "$t=0$" min and "$t=60$" min and the single values from "$t=0$" min up to "$t=60$" min are however only about 5%. Linearity between the area under peaks and the amount of material applied to the plate exists e.g. for DNS-phenylalanin (Figure 3).

Finally we have investigated the reproducibility of our method. Considering our findings demonstrated in Figure 2, it is necessary to standardize the time of drying, especially in the case of DNS- and DNP-amino

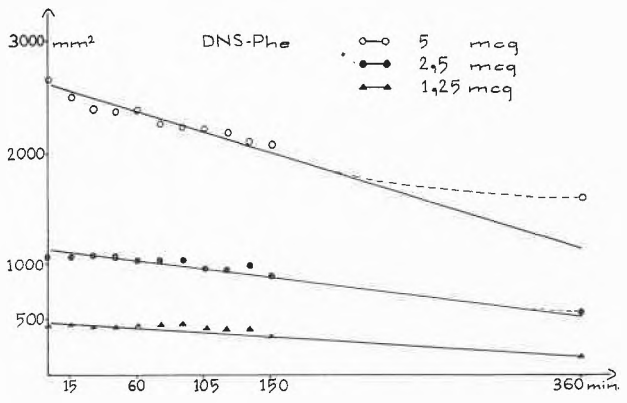


Fig. 2. Decrease of fluorescence between "$t=0$" min and "$t=360$" min. Before scanning ("$t=0$" min.) the plates were dried 30 min in a stream of cold air (cf. methods). Each point is the mean value of three determinations (planimetry: fivefold measurement). Each concentration on different plates

[6] N. SEILER and M. WIECHMANN, *Z. anal. Chem. 220* (1966) 109.

[7] N. SEILER and M. WIECHMANN, *Experientia 20* (1964) 559.

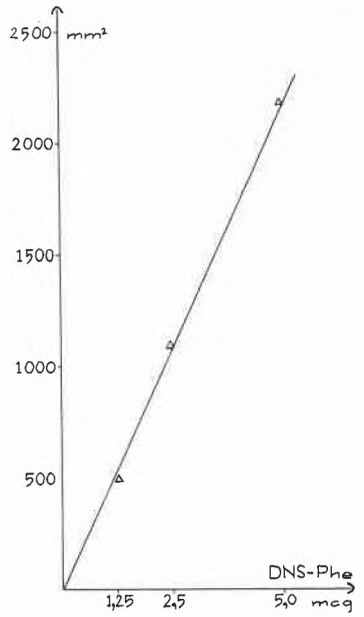


Fig. 3. Peak area plotted against concentration of DNS-Phe. Measurement of peak area by planimetry: mean values of fivefold determinations. Each point is the mean value of two experiments on the same plate

acids. If we scan PTH-derivatives this standardisation is also advisable. The direct fluorometry of DNS-amino acids on the *same plate* shows about ± 3,5–5% standard deviation, depending on the amount applied to the plate. DNP- and PTH-amino acids can be estimated on the *same plate* with a standard deviation of about ± 5–7%. Since we would like to apply the direct fluorometry for quantitative analysis of amino acids separated in two-dimensional chromatograms, it was necessary to examine the fluctuation from *one plate to another*, as we have done for nucleoderivatives[3]. We have found that the direct fluorometry can be made on *several plates* with a standard deviation of about 10–12%. It has to be pointed out that the scanning should made with care, as reported previously[3].

The methods described in this paper will be applied now in our laboratory for the quantitative analysis of amino acids in protein- and peptid-hydrolysates and in biological material.

GYÖRGY PATAKI and ED. STRASKY

Analytical Department, Laboratory for Chromatography, Robapharm Ltd., Basle (Switzerland)

Vergleich dreier Methoden zur Bestimmung spezifischer Oberflächen von Pulvern*

Die Bestimmung von Teilchengrößen und spezifischen Oberflächen liefert in den wenigsten Fällen absolute Werte. Die erhaltenen Resultate sind meistens von der angewendeten Methode und von der Definition der Teilchengröße abhängig. Es soll hier ein Beispiel gezeigt werden, bei dem die mit drei verschiedenen Methoden bestimmten Teilchengrößen bzw. spezifischen Oberflächen in guter Übereinstimmung sind.

In unserer Arbeit über die Oxydation von Fe_3O_4 zu γFe_2O_3[1,2] haben wir monodisperse Präparate hergestellt, um den Einfluß der Teilchengrößenverteilung auf die Kinetik der Oxydation auszuschließen. Unter Berücksichtigung verschiedener Maßnahmen wurden nach der Methode von KAUFMANN[3] gleichmäßig ausgebildete Fe_3O_4-Kristallite hergestellt (vgl. Abb. 1).

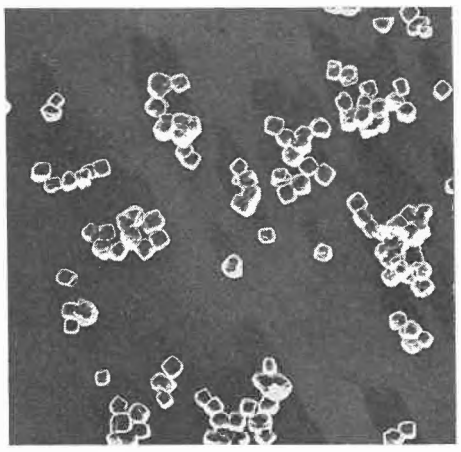


Abb. 1. Kohlehüllabdruck eines Fe_3O_4-Pulvers Vergrößerung 10000×

Folgende Methoden der Teilchengrößenbestimmung gelangten zur Anwendung:

a) Elektronenmikroskopie,
b) Oberflächenmessungen und
c) röntgenographische Bestimmung.

a) *Bestimmung der Teilchengröße aus EM-Aufnahmen*

Mit einem Siemens Elmiskop I wurden die Proben z. T. als Kohlehüllabdrücke, z. T. direkt präpariert aufgenommen (Vergrößerungen: EM 10000×, photographisch 5×). Hüllabdrücke und Direktaufnahmen ergeben für die Teilchengröße die gleichen Werte. Insgesamt wurden 1770 Teilchen ausgemessen, wobei als Teilchengröße D_{EM} die Kantenlänge des Würfels gewählt wurde. Nach der graphischen Methode wurde die Standardabweichung σ_g und D_{EM} berechnet [4a].

$$D_{EM} = 1940 \pm 100 \text{ Å}$$
$$\sigma_g = 1{,}17_8$$

* Eingegangen am 23. August 1966.

[1] K. EGGER und W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 2042.
[2] U. MANNWEILER, Dissertation Universität Bern 1965.
[3] A. KAUFMANN, *Z. Electrochem.* 7 (1900) 733.
[4] G. HERDAN, *Small Particle Statistics*, Butterworths, London 1960. a) p. 91, b) p. 81, c) p. 195.

Folgt die Verteilung dem normal logarithmischen Gesetz[4b], läßt sich die spezifische Oberfläche berechnen.

$$\log S = \log a_s/\log a_v \cdot \varrho - \log D_{EM} - 5{,}757 \log^2 \sigma_g \quad [4c] \qquad (I)$$

a_s und a_v sind Oberflächen- bzw. Volumenformfaktoren, wobei der Bruch a_s/a_v im Falle eines Würfels gleich 6,00 beträgt. Die Dichte ϱ für Fe_3O_4 ist 5,18 g/cm³. Die nach Formel (I) berechnete spezifische Oberfläche S ergibt:

$$S = 5{,}60 \pm 0{,}30 \text{ m}^2/\text{g}$$

b) *Bestimmung der Teilchengröße aus der spezifischen Oberfläche*

Die Ermittlung der Oberflächenwerte erfolgte nach der BET-Methode mit Stickstoff als Adsorptionsgas. Die Bedeckungsfläche eines N_2-Moleküls beträgt nach CLYDE ORR und DALLA VALLE[5] 15,8 Å². Aus drei Messungen bei gleicher Einwaage von 10 Gramm wurde eine spezifische Oberfläche von $6{,}20 \pm 0{,}11\ m^2/g$ bestimmt. Aus der spezifischen Oberfläche kann man die Teilchengröße nach Formel (I) berechnen, wobei allerdings die Standardabweichung σ_g nicht berücksichtigt werden kann.

$$D_S = a_s/a_v \cdot \varrho = 1870 \pm 30\,Å \qquad (II)$$

c) *Röntgenographische Ermittlung der Kristallitgröße*

Als Ursache der auftretenden Reflexverbreiterungen werden sowohl die Kristallitgröße als auch Gitterstörungen in Betracht gezogen. Liegen beide reflexverbreiternden Einflüsse vor, können diese bei Kenntnis mindestens zweier Breiten β_1 und β_2 näherungsweise getrennt werden.

Nach KOCHENDÖRFER[6] gilt:

$$D_R = \frac{K \cdot \lambda [\beta_2 \cos\vartheta_2 \sin\vartheta_2 - \beta_1 \cos\vartheta_1 \sin\vartheta_1]}{\beta_1 \cdot \beta_2 \cos\vartheta_1 \cdot \cos\vartheta_2 (\sin\vartheta_2 - \sin\vartheta_1)} \qquad (III)$$

D_R ist die Kristallitgröße, K eine Konstante, λ die Wellenlänge der Eisen-K_β-Strahlung und β die Halbwertsbreite.

Die Konstante K wird gleich 1 gesetzt. Sie ist abhängig von der Definition von β und D_R. Mit β wird die reine Breite eines Reflexes definiert, frei von allen Verbreiterungen, die durch das Experiment hervorgerufen werden. D_R wird als dritte Wurzel des Volumens, also der Kantenlänge, definiert. Die Berechnung von β erfolgte nach KLUG und ALEXANDER[7a], wobei als Standard ein SiO_2-Präparat zur Verfügung stand.

Aus den beiden Reflexen K_β (220) bzw. K_β (440) wurde nach Formel (III) die Kristallitgröße berechnet. Mit einem «Philips»-Zählrohrinterferenzgoniometer erstreckte sich die Messung für den (220)-Reflex von 34,00° bis 35,50° (in °2ϑ), und beim (440)-Reflex von 72,00° bis 73,50°. Die K_β-Reflexe wurden gewählt, um eine Korrektur der Dublettaufspaltung der K_α-Linien zu umgehen. Bei fester Winkelposition des Goniometers wurde mittels dem Impulszählwerk dreimal während 32 Sekunden die Anzahl Impulse gezählt. Der Mittelwert aus den drei Messungen ergab die Lage für die entsprechende Winkeleinstellung. Dieser Prozeß wurde bei stufenweisem Vorschub von 0,02° mit der gleichen Zähldauer wiederholt, bis der ganze Winkelbereich abgetastet war. Aus zwölf Bestimmungen verschiedener Proben des gleichen Präparates wurde eine Kristallitgröße berechnet, von $D_r = 1760 \pm 300\,Å$. Die Fehlergrenze von ± 300 Å (17,4%) ist vor allem durch die Ungenauigkeit der Bestimmung der Halbwertsbreite gegeben, doch kann ein Fehler von 17,4% bei einer Absolutmessung als gut bezeichnet werden[7b]. Nach Gl. (II) wird die spezifische S zu 6,60 m²/g bestimmt.

In der nachstehenden Tabelle sind die nach den drei Verfahren berechneten Teilchengrößen und spezifischen Oberflächen angegeben.

Methode	Teilchengröße (Länge der Würfelkante)	Spezifische Oberfläche
EM	1940 ± 100 Å*	5,60 ± 0,30 m²/g
Oberfläche	1870 ± 30 Å	6,20 ± 0,11 m²/g*
Röntgen	1760 ± 300 Å*	6,60 ± 1,30 m²/g

* Gemessene Werte.

Der Autor möchte Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT, Direktor dieses Institutes, für die Unterstützung dieser Arbeit herzlich danken. Ebenso sei Herrn Dr. K. GALLAGHER, Universität Swansea (Wales), für die vielen Diskussionen über dieses Problem gedankt.

U. MANNWEILER*

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

* Derzeitige Adresse des Autors: Schweizerische Aluminium AG, Walliserwerke, Chippis.

[5] CLYDE ORR und J.M. DALLA VALLE, *Fine Particle Measurements*, Macmillan, New York 1959, p. 185.
[6] A. KOCHENDÖRFER, *Z. Kristallogr. 105* (1944) 393.
[7] H.P. KLUG und L.E. ALEXANDER, *X-Ray Diffraction Procedure*, John Wiley, New York 1959, a) p. 491ff, b) p. 512.

Chronique Chronik Cronaca

70. Geburtstag von Professor Hopff

Am 19. Oktober wird Professor HEINRICH HOPFF, Ordinarius für organisch-chemische Technologie und Direktor des Laboratoriums für technische Chemie, organische Richtung, an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, seinen 70. Geburtstag feiern. Die *Chimia* entbietet ihm, dem Lehrer und Forscher von weltweitem Ruf, zu diesem Tage die besten Glückwünsche. Anläßlich seiner Emeritierung im kommenden Frühjahr wird Persönlichkeit und Werk von Professor HOPFF eingehender gewürdigt werden (Februar-Heft der *Chimia*, 1967).

Ehrungen

Alfred-Werner-Medaille. Aus Anlaß der hundertjährigen Wiederkehr des Geburtstages von ALFRED WERNER, des Begründers der Koordinationschemie und erster schweizerischer Nobelpreisträger, schuf die Schweizerische Chemische Gesellschaft eine Goldmedaille für Verdienste auf dem Gebiet der anorganischen Chemie. Im Rahmen einer Feier an der Universität Zürich zum Gedenken an ALFRED WERNER, der dort von 1885 bis 1919 als Ordinarius gewirkt hat, wurde die erste goldene Werner-Medaille J.C. BAILAR jr., Professor an der Universität von Illinois, Urbana (USA), verliehen, in Würdi-

gung seiner Arbeiten auf dem Gebiet der Metallkomplexe, namentlich des sterischen Baus dieser Verbindungen.

Joseph-König-Gedenkmünze. Die Gesellschaft Deutscher Chemiker hat Prof. Dr. J. EISENBRAND, Universität Saarbrücken, mit der Joseph-König-Gedenkmünze ausgezeichnet für seine grundlegenden Arbeiten zur Entwicklung und Anwendung physikalisch-chemischer Untersuchungsmethoden, insbesondere der Fluorimetrie, auf lebensmittelchemische Probleme.

Die Anschlußpreise des Paul-Ehrlich- und Ludwig-Darmstaedter-Preises wurden Professor R. DULBECCO, The Salk Institute for Biological Studies, San Diego, (California, USA), und Dr. W. BERNHARD, Institut de Recherches Scientifiques sur le Cancer, Villejuif (Seine, Frankreich), verliehen.

Medical Chemistry Award. Die American Chemical Society verlieh den neu geschaffenen Medical Chemistry Award B. R. BAKER, Professor an der Universität Santa Barbara, California (USA).

Die Priestley-Medaille 1967 wurde von der American Chemical Society dem Vorsitzenden des Vorstandes der Rohm & Haas Co., Philadelphia (USA), Dr. R. CONNOR, zugesprochen.

Universität Basel. Der Regierungsrat wählte als Nachfolger für Professor R. WIZINGER Dr. H. BALLI, Dozent am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg an der Lahn, auf den Lehrstuhl für Farbenchemie unter Verleihung von Titel und Rechten eines ordentlichen Professors.

Universität Zürich. Auf Beginn des Wintersemesters hat sich Dr. MANFRED HESSE für das Gebiet der organischen Chemie habilitiert.

† *Prof. Dr. Ernst Brandenberger.* Am 5. September 1966 ist Professor Dr. ERNST BRANDENBERGER, Direktor der Hauptabteilung B der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA) und Ordinarius für Werkstoffkunde und Materialprüfung an der ETH, während eines Ferienaufenthaltes in Davos einem Herzschlag erlegen. Persönlichkeit und Verdienste des Verstorbenen wurden anläßlich seines 60. Geburtstages am 28. Februar dieses Jahres in einer Geburtstagsadresse im Februarheft der *Chimia* gewürdigt, *Chimia 20* (1966) 54. Die *Chimia* verliert in Professor BRANDENBERGER ein hochgeschätztes Mitglied seiner Redaktionskommission.

† *Ernst Naef-Dätwyler.* In seinem 80. Lebensjahr ist der Industrielle ERNST NAEF-DÄTWYLER, eine Pionier der heutigen Dätwyler AG, vormals Schweizerische Draht- und Gummiwerke, Altdorf, gestorben. Seine 49jährige Tätigkeit bei der Firma führte ihn vom Kaufmann über den Posten des stellvertretenden Direktors und Verkaufsleiters bis zum Präsidenten des Verwaltungsrates.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 3. November: Professor L. L. VAN DEENEN (Organisch-Chemisches Laboratorium der Universität Utrecht, Holland), Studies in the Field of Phospholipides and Phospholipases.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 2 novembre: PD Dr. H. BOCK (München), Untersuchungen über *d*-Orbital-Effekte in anorganischen Phosphor/Stickstoff-Systemen.

Zürcher Chemische Gesellschaft. 19. Oktober: Prof. Dr. K. BIEMANN, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (Mass., USA), Thema noch offen. – 2. November: Prof. Dr. H. PRINZBACH (Universität Lausanne), Photochemische Umwandlung ungesättigter Kohlenwasserstoffe. – 16. November: Prof. Dr. G. WILKE (Max-Planck-Institut für Kohleforschung, Mühlheim-Ruhr), Synthesen von und mit Übergangsmetall-Komplexen.

Photographisches Kolloquium der ETH. 27. Oktober, gemeinsam mit der Geographischen Gesellschaft Zürich: Prof. Dr. R. N. COLWELL (School of Forestry, California University, Berkeley), Important Recent Developments in the Field of Aerial Photography and Remote Sensing. – 10. November: Dr. K. BECKER (Kernforschungsanlage Jülich), Film- und Festkörperdosimetrie ionisierender Strahlung (jeweils 17.15 Uhr, Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25).

Studientagung über Betriebsprobleme bei Kernkraftwerken. Die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie organisiert am 2./3. Dezember 1966 in der Aula der Universität Bern eine Studientagung über Betriebsprobleme bei Kernkraftwerken. Die Tagung hat zum Ziel, die Kader der Energiewirtschaft und Industrie sowie die Behörden über die wichtigsten Aspekte des Betriebes von Kernkraftwerken zu informieren. Interessenten wenden sich für nähere Auskunft und Anmeldung an die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie, Postfach 2613, 3001 Bern.

Ausbildung in Atomtechnik für Reaktor-Betriebsleute. Die eidgenössische Kommission für die Sicherheit von Atomanlagen verlangt vom zukünftigen Betriebspersonal eines Atomkraftwerkes eine gründliche Ausbildung. Für Absolventen eines Technikums oder einer technischen Hochschule, die sich bereits über gewisse grundlegende Kenntnisse in der Atomtechnik ausweisen können, führt das Kantonale Technikum Burgdorf in Zusammenarbeit mit der Bernischen Kraftwerk AG erstmals im Frühjahr 1967 einen sechswöchigen Ausbildungskurs als Einführung in die Atomtechnik durch. Für Anmeldeformulare und weitere Auskunft wende man sich an die Direktion des Kantonalen Technikums Burgdorf, Reaktorkurs, Pestalozzistraße 20, 3400 Burgdorf.

Fortbildungskurs für Apotheker. Die Eidgenössische Technische Hochschule veranstaltet, zusammen mit dem Kantonal- und Stadtzürcherischen Apothekerverein und der Pharmazeutischen Gesellschaft Zürich, im kommenden Winter einen Fortbildungskurs für Apotheker zum Thema *Haltbarkeit und Haltbarmachung der Arzneimittel.* Die Vorträge finden jeweils Donnerstag abends am 10. November 1966, 8. Dezember 1966, 12. Januar 1967 und 9. Februar 1967 statt. Anmeldungen sind an das Praktikantenamt der ETH, Leonhardstraße 33, 8006 Zürich, zu richten.

Wiederholung der Nuclex. Der Vorstand der Schweizer Mustermesse hat beschlossen, im Jahre 1969 die nächste Nuclex als Nuclex 69 wiederum in der Mustermesse Basel, und zwar vom 6. bis 11. Oktober 1969, durchzuführen.

Lehrgänge des VDI-*Bildungswerks.* Das Bildungswerk des Vereins Deutscher Ingenieure veranstaltet vom 24. bis 28. Oktober 1966 in Karlsruhe-Leopoldshafen, Kernforschungszentrum, einen Lehrgang über «Anwendung der radioaktiven Isotope in der Technik», und ebenfalls vom 24. bis 28. Oktober 1966 in Essen, Haus der Technik, einen Lehrgang über «Reinhaltung der Luft». Auskunft erteilt der Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Bildungswerk, D-4 Düsseldorf 10, Postfach 10250.

Automation in der analytischen Chemie. Die Technicon GmbH veranstaltet vom 2. bis 4. November 1966 in Paris ein 1. Internationales Symposium über «Automation in der analytischen Chemie». Es werden etwa 130 Referenten aus den USA und

europäischen Ländern erwartet. Auskunft erteilt die Dokumentation Technicon GmbH, D-6 Frankfurt am Main, Sternstraße 8.

Oberflächenbehandlung als Korrosionsschutz. Unter dem Patronat der Europäischen Föderation Korrosion veranstaltet die Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft und die Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farben-Chemiker vom 22. bis 25. November 1966 in der Schweizer Mustermesse in Basel eine internationale Fachtagung über Oberflächenbehandlung als Korrosionsschutz in Verbindung mit der Internationalen Fachmesse für Oberflächenbehandlung (19. bis 26. November 1966). Auskünfte erteilt das Sekretariat «Oberfläche 66», Postfach, 4000 Basel 21.

Abwasserbiologischer Kurs. Vom 6. bis 10. März 1967 findet an der Bayerischen Biologischen Versuchsanstalt in München ein Abwasserbiologischer Einführungskurs statt. Unterlagen für die Anmeldung sind zu beziehen bei Prof. Dr. H. LIEBMANN, Bayerische Biologische Versuchsanstalt, Kaulbachstraße 37, München 22.

Internationales Symposium über physikalische Trennungsmethoden in der analytischen Chemie. Das Programm zu dieser Veranstaltung, die vom 10. bis 14. April 1967 in Amsterdam stattfindet, sowie die Unterlagen für die Anmeldung können bezogen werden bei Dr. C. L. DE LIGNY, Congress Bureau, St. Agnietenstraat 4, Amsterdam-C (Niederlande).

FEANI-*Kongreß.* Der V. Internationale Ingenieurkongreß der FEANI (Fédération Européenne d'Associations Nationales d'Ingénieurs) findet vom 7. bis 12. Mai 1967 in Athen statt. Er behandelt das Thema «Ingenieurarbeit, Wirtschaftswachstum und Sozialstruktur». Die Adresse des Organisationskomitees des V. FEANI-Kongresses lautet: 4, rue Karageorgi Servias, P. O. Box 673, Athen (Griechenland).

Internationales Symposium über Makromolekulare Chemie. Die Fédération des Industries Chimiques de Belgique veranstaltet unter den Auspizien der IUPAC vom 12. bis 17. Juni 1967 in Brüssel und Louvain ein Internationales Symposium über Makromolekulare Chemie. Das Thema lautet: Chemie und interne Struktur synthetischer Polymere. Auskunft erteilt das Sekretariat, Symposium International de Chimie Macromoléculaire, 49, Square Marie-Louise, Bruxelles 4 (Belgique).

Anwendung der Unternehmensforschung auf die chemische Industrie. Im Rahmen der Achema 1967 veranstaltet die American Chemical Society vom 20. bis 29. Juni 1967 in Frankfurt am Main ein Symposium über «Applications of Operational Research to the Chemical Industry».

4. Internationales Symposium über Fortschritte in der Gaschromatographie. Dieses Symposium wird vom 3. bis 6. April 1967 im Waldorf-Astoria-Hotel in New York abgehalten. Neben Vorträgen, die vom Veranstalter angefordert werden, können weitere Vorträge eingereicht werden bis zum 1. Dezember 1966. Für nähere Auskunft wende man sich an Prof. Dr. A. ZLATKIS, University of Houston, Chemistry Department, Cullen Boulevard, Houston, Texas 77004 (USA).

Internationales Symposium über Lösungseigenschaften von natürlichen Polymeren. Die Chemical Society, London, organisiert das obengenannte Symposium vom 25. bis 27. Juli 1967 in Edinburgh. Vortragsanmeldungen können noch bis 31. Dezember 1966 eingereicht werden. Auskunft erteilt The General Secretary, The Chemical Society, Burlington, House, London W 1 (England).

7. Internationaler Kongreß über Biochemie. The Science Council of Japan veranstaltet in Zusammenarbeit mit der Internationalen Union für Biochemie vom 19. bis 25. August 1967 in Tokio den 7. Internationalen Kongreß für Biochemie. Letzter Termin für die Anmeldung von Vorträgen ist der 15. Dezember 1966. Anmeldungen zur Teilnahme müssen bis zum 31. Mai 1967 vorliegen. Auskunft erteilt das Sekretariat, Seventh International Congress of Biochemistry, Science Council of Japan, Ueno Park, Tokyo (Japan).

Unfallverhütung. Beim Arbeiten an schlecht geschützten Kunststoff-Spritzgußmaschinen kommt es oft zu schweren Verstümmelungen der Hände. Die Schweizerische Unfallversicherungsanstalt hat in Zusammenarbeit mit den betreffenden Fachverbänden Richtlinien zur Verhütung von Unfällen an Spritzgußmaschinen ausgearbeitet. Diese Richtlinien (Form. 1652) können kostenlos bei der SUVA, Postfach, 6002 Luzern, bezogen werden.

Schnellreferate des Chemischen Zentralblattes. Das Kuratorium des *Chemischen Zentralblattes* hat Maßnahmen zur Aktualisierung des Referateorgans und zur Anpassung an die modernen Entwicklungen auf dem Gebiet der Dokumentation beschlossen. Ab Anfang 1967 werden vom *Chemischen Zentralblatt* Schnellreferate, zunächst vorwiegend auf dem Gebiete der organisch-präparativen Chemie, über die wissenschaftlichen Arbeiten in einer bestimmten Gruppe von Zeitschriften herausgegeben. Die Referate werden innerhalb von drei Monaten nach Erscheinen der betreffenden Zeitschriften in einem zusätzlichen Heft pro Monat publiziert und sollen neben einem Textteil vor allem übersichtlich angeordnete Formelbilder enthalten, die ein rasches Erfassen der Information ermöglichen. Jedem Heft werden maschinell erstellte Schnellregister (Formel-, Sach- und Namenregister) beigegeben.

Der Jahresbericht 1965 der Arbeitsgemeinschaft Korrosion, veröffentlicht in der Zeitschrift *Werkstoffe u. Korr. 5* (Mai 1966), ist als Sonderdruck erschienen und, soweit die Auflage reicht, bei der Dechema, D-6 Frankfurt am Main 7, Postfach 7746, kostenlos erhältlich.

Der Jahresbericht 1965 der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen (Teil I und II) ist als Vervielfältigungsdruck im Umfang von 290 Seiten erschienen. Er wurde bearbeitet vom Generalsekretariat der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, Büro Frankfurt am Main, Theodor-Heuß-Allee 25, und ist in deutscher, englischer und französischer Sprache gehalten. Er steht auf Anforderung zur Verfügung. Kostenbeitrag: Für Mitglieder der angeschlossenen Vereine DM 25,–, für Nichtmitglieder DM 50,–.

Chemistry and Physics of Lipids heißt eine neue Zeitschrift der North-Holland Publishing Company in Amsterdam, die ab Januar 1967 erscheinen wird. Die vierteljährlich erscheinende Zeitschrift wird Aufsätze und Kurzmitteilungen aufnehmen. Bezugspreis: DM 66,–.

Schriftenreihe «Chemie und Fortschritt». Der Verband der Chemischen Industrie e. V., Frankfurt am Main, hat sich entschlossen, eine Schriftenreihe unter dem Titel «Chemie und Fortschritt» herauszubringen, die in zwangloser Reihenfolge Probleme behandelt, die vor dem Forum der chemischen Industrie diskutiert worden sind und beispielhaft die Gesamtproblematik der modernen Industriegesellschaft widerspiegeln. Die Reihe wurde mit der Veröffentlichung eines Vortrages von Prof. Dr.-Ing. KARL WINNACKER über das Thema «Entwicklungslinien und Gegenwartsprobleme der chemischen Industrie» begonnen. Als Titel und Autoren der nächsten Publikationen sind vorgesehen: «Nachwuchs für Wissenschaft und Wirtschaft», von Professor HANSEN und Professor MIKAT (Heft 2), «Sicherung der Welternährung», von Dr. TIMM und Professor VIRTANEN (Heft 3), «Im Dienst der Weltgesundheit», von Professor HAAS (Heft 4). Interessenten wenden sich an den Verband der Chemischen Industrie e. V., Postfach 9081, D-6000 Frankfurt am Main 9.

Materials News International. Eine vierteljährlich erscheinende Veröffentlichung, in der neue Verwendungsmöglichkeiten von Silicon-Erzeugnissen in allen bedeutenden Industriezweigen besprochen werden, ist über die Dow Corning International Ltd. beziehbar. Sie ist dazu bestimmt, Ingenieure, Konstrukteure und Fertigungstechniker über die neuen Möglichkeiten, die sich aus den Fortschritten der Silicontechnik ergeben, auf dem laufenden zu halten. Die illustrierte 16seitige Zeitschrift mit dem Titel *Materials News International* erfaßt

den ganzen sich rasch ausweitenden Bereich der Silicon-Erzeugnisse, von Schmiermitteln und Antischaummitteln bis zu Elastomeren, Isolierungsmaterialien und Formmassen. Wer *Materials News International* regelmäßig zu beziehen wünscht, schreibe auf Firmenpapier mit Briefkopf an die Dow Corning International Ltd., rue de la Loi, Brüssel (Belgien).

Monsanto. Die Monsanto Company hat beschlossen, ihre Chemistrand-Abteilung, die die Acrylfaser Acrilan und die Nylon-, Polyester- und Spandexfasern «Blue C» herstellt, in Monsanto Textiles Division umzubenennen. – In Echternach (Luxemburg) wurde das erste Nylon-6,6-Werk der Monsanto auf dem europäischen Kontinent eingeweiht. Die Anlagen werden nach endgültiger Fertigstellung über eine Jahreskapazität von rund zwölf Millionen kg Nylon 6,6 Endlosgarn für Bekleidungstextilien und industrielle Zwecke verfügen.

Neue Großanlage der Petrochemie in Frankreich. Nach längeren Verhandlungen mit den interessierten öffentlichen und privaten Wirtschaftsgruppen hat der französische Industrieminister seine Genehmigung für den Aufbau einer Dampfkrackanlage in Carling (Lothringen) gegeben, die eines der wichtigsten Unternehmen des lothringisch-saarländischen Petrochemiekomplexes sein wird. Der seit kurzem in Angriff genommene Aufbau geht vor allem auf eine Zusammenarbeit des Kohlenbergbaus in Lothringen und im Saarland zurück, betrifft jedoch vorwiegend die Petrochemie und hat damit auf französischer Seite auch zur Beteiligung von Ölgesellschaften geführt. Mittelbar interessieren sich auch verschiedene französische Chemiegesellschaften für das Projekt.

Alcoa International. In Holland wurde eine Tochtergesellschaft der Aluminium Company of America, die Alcoa (Nederland) N.V., gegründet. Sie wird in Rotterdam eine Werksanlage erstellen, die als einzige in Europa sogenanntes Tabular-Aluminia, eine besondere Form von Aluminiumoxid, in Großproduktion erzeugen wird. Bisher wurde der europäische Markt aus den Alcoa-Werken von Arkansas (USA) mit Tabular-Aluminium beliefert.

Zusammenschluß von Ausstellungsgesellschaften. Die zwei größten privaten Ausstellungsgesellschaften Englands, die «Industrial and Trade Fairs Holdings Ltd.» und die «British Overseas Fairs Ltd.», haben sich zusammengeschlossen.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Communications de l'Association Suisse des Chimistes
Comunicazioni dell'Associazione Svizzera dei Chimici

Adreßänderungen: Wir bitten die Mitglieder, Adreßänderungen direkt dem Verlag Sauerländer AG, 5001 Aarau, mitzuteilen.

Neue Mitglieder

Böger Manfred, stud. chem., c/o Gurtner, Neumattstraße 11, 3400 Burgdorf
Gerster Peter, stud. chem., Maygutstraße 37, 3084 Wabern
Hertig Hanspeter, stud. chem., Oberburgstraße 24a, 3400 Burgdorf
Heusler Andreas, stud. chem., Südstraße 35, 4900 Langenthal
Hofmann Hans, stud. chem., Unterdorf, 6260 Reiden
Koch Robert, stud. chem., c/o Blaser, Schönauweg 21, 3400 Burgdorf
Lehmann Kurt, stud. chem., Buchserweg 50, 4532 Feldbrunnen
Lüdi Hans, stud. chem., 4856 Glashütten
Luginbühl Rolf, stud. chem., Brunnadernstraße 6, 3000 Bern
Messerli Paul, stud. chem., Vorderfultigen, 3099 Hinterfultigen
Mollet Herbert, stud. chem., Zelglistraße 20, 5600 Lenzburg
Müller Peter, stud. chem., Hotel Carrera, Oberburgstraße 13b, 3400 Burgdorf
Räber Fritz, stud. chem., Sportplatzweg 16, 3422 Kirchberg
Ruf Amanz, stud. chem., Wabersackerstraße 71, 3097 Liebefeld
Rufener Jean-Louis, stud. chem., Äbnitstraße 18, 3074 Muri
Schäfer Christian, stud. chem., Eisenbahnstraße 27b, 3604 Thun
Stritt Claude, stud. chem., Hotel Carrera, Oberburgstraße 13b, 3400 Burgdorf
Türler Kurt, stud. chem., Steinauweg 10, 3000 Bern
Wirz Werner, stud. chem., Heubächliring 2, 6020 Emmenbrücke

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 Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

78. Jahresversammlung in Basel am 2./3. September 1966

Hauptvortrag

CH. TAMM (Institut für Organische Chemie der Universität Basel), *Isolierung und Strukturaufklärung von Naturstoffen*

Naturstoffe sind meist in geringen Mengen vorkommende, sogenannte sekundäre Stoffwechselprodukte des tierischen und pflanzlichen Organismus. Häufig sind diese Substanzen für den betreffenden Organismus lebenswichtig (z.B. die Hormone). Sie können aber auch in fremden Lebewesen eine biologische Wirkung ausüben (z.B. viele Alkaloide und Antibiotika). Die Erforschung der Naturstoffe hat nicht nur unser chemisches Wissen an sich, wie beispielsweise durch die Entdeckung neuer Ringsysteme oder unerwarteter Umlagerungsreaktionen, vertieft, sondern auch die therapeutischen Möglichkeiten des Arztes erweitert. Die Naturstoffchemie stimulierte ferner die Entwicklung zahlreicher physikalisch-chemischer Hilfsmittel (Adsorptions- und Verteilungschromatographie, Spektroskopie, Massenspektrometrie usw.) zu allgemein verwendbaren Methoden. Umgekehrt haben letztere dazu beigetragen, daß heute die Isolierung, Ermittlung der Summen- und Strukturformel eines neuen Naturstoffes viel rascher gehen als früher. Dies wurde durch die Gegenüberstellung der Beispiele des *Cholesterins* und *Morphins* einerseits, der *Antibiotika*, *Polypeptidhormone* und des *Vitamins* B_{12} andererseits näher erläutert. Besonders wichtig geworden ist die Strukturaufklärung mit Hilfe der Röntgenstrahlendiffraktion (Vitamin B_{12}!). – Für die Anreicherung und Isolierung eines neuen Wirkstoffes ist das Vorliegen eines einfachen biologischen Tests ausschlaggebend. Dies trifft auch bei dem in neuerer Zeit bekanntgewordenen Insektenhormon *Ecdyson* zu, das aus den Puppen des Seidenspinners *Bombyx mori* isoliert worden ist, sowie für die *Prostaglandine*, eine Gruppe neuartiger Hormone, welche die glatte Muskulatur stimulieren.

Am Beispiel des in unserem Laboratorium intensiv untersuchten neuen, cytostatisch hochwirksamen Antibiotika-Komplexes der *Verrucarine* und *Roridine* wird die Methodik der modernen Naturstoffchemie dargelegt. Die Isolierung aus Kulturen von *Myrothecium verrucaria* und *M. roridum (Fungi imperfecti)* erfolgte durch Extraktion der Kulturbrühen mit Essigester oder Dichlormethan. Die so gewonnenen hochaktiven Rohextrakte mußten wiederholt an Kieselgelsäulen chromatographiert werden, um die reinen krist. Substanzen zu gewinnen. Die aktiven Hauptkomponenten sind *Verrucarin A* ($C_{27}H_{34}O_9$) und *Roridin A* ($C_{29}H_{40}O_9$). Nachdem die Summenformeln und funktionellen Gruppen der beiden Verbindungen ermittelt waren, wurden sie einer basenkatalysierten Hydrolyse unterworfen. Verrucarin A lieferte die bekannte *cis,trans*-Muconsäure ($C_6H_6O_4$) sowie Verrucarinsäurelacton ($C_6H_{10}O_3$) und Verrucarol ($C_{15}H_{22}O_4$). Aus Roridin A wurden Verrucarol und die Roridinsäure ($C_{14}H_{22}O_7$) erhalten. Die Struktur der neuen Spaltstücke wurde durch den weiteren Abbau zu bekannten Stoffen abgeklärt. Die Ermittlung der ursprünglichen Verknüpfung der Hydrolysenprodukte ergab schließlich die Strukturformel für die genuinen Antibiotika. Für Verrucarin A wurde sie durch die Röntgenanalyse des *p*-Jodbenzolsulfonats bestätigt. In Verrucarin A und Roridin A liegen makrozyklische Di- und Triester vor, ein bisher unbekannter Strukturtyp. Beide Antibiotika erwiesen sich als außerordentlich toxisch. Die mittlere tödliche Dosis (DL_{50}) beträgt etwa 1 mg/kg *i.v.* Maus. Für die cytostatische Aktivität *in vitro* (DE_{50}) des Verrucarins wurde bei P-815 Mastocytomzellen ein Wert von 0,0005 μg/ml ermittelt. Eine ebenso hohe Aktivität wurde auch gegenüber experimentellen Tiertumoren festgestellt. Die Verrucarine und Roridine dürften zu den giftigsten Verbindungen gehören, die keinen Stickstoff enthalten. Höhere Toxizitäten sind bisher nur bei N-haltigen Stoffen angetroffen worden, nämlich bei gewissen *Curare-Alkaloiden* (z.B. Curare Alkaloid E) und *Tetrodotoxin*, das aus den Ovarien und der Leber des japanischen Kugelfisches (z.B. *Spheroides rubripes)* und aus den Eiern eines kalifornischen Wassermolches *(Taricha torosa)* (dort als Tarichatoxin bezeichnet) isoliert worden ist. Am giftigsten ist aber das aus dem kolumbianischen Pfeilgiftfrosch *(Phyllobates bicolor)* isolierte *Kokoi-Gift*, wenn man die noch giftigeren Botulinus-, Tetanus- und Diphteria-Toxine nicht berücksichtigt. Die Struktur des Kokoi-Giftes ist noch nicht bekannt.

Ausgehend von der Diskussion der Biosynthese der Verrucarine und Roridine wurde abschließend dargelegt, daß ein tieferes Verständnis der Naturstoffbiogenese nur durch die Untersuchung der beteiligten Enzyme gewonnen werden kann. Dies führt die Naturstoffchemie in die Bereiche der Biochemie und der Molekularbiologie. *Autoreferat*

Kurzvorträge

V. Jans (président de la Société des Experts chimistes de France), *L'Association Internationale d'Expertise Chimique* (AIDEC) *telle qu'elle fonctionne notamment en France*

L'auteur expose dans quelles conditions l'AIDEC a été créée et qu'elle groupe en France les experts sans distinction de nationalité en qualité de membres.

Elle comprend aussi des membres intéressés par l'expertise qui sont juristes, industriels, commerçants, administrateurs, juges etc...

Dans ces conditions elle étudie les questions susceptibles de donner lieu à des litiges aussi bien que celles qui ont abouti à des conflits.

Les membres du Conseil d'Administration et du Bureau sont de nationalité française et le Secrétaire Général est un juriste alors que la majorité est constituée par des Experts-Chimistes, et les membres du Bureau sont tous membres de la Société des Experts-Chimistes de France.

L'AIDEC effectue un inventaire comparé des règles de l'expertise sous toutes ses formes : judiciaire, en matière de fraude et de toxicologie par exemple, et elle étudie l'utilisation des méthodes d'analyse dans toutes les formes d'expertise chimique.

Son action a été fructueuse en matière d'harmonisation des règles de l'expertise judiciaire, en matière de fraudes et de toxicologie.

Elle procède à une étude pratique de la jurisprudence en classant celle-ci d'après les produits considérés et ceci a donné d'excellents résultats.

Le Dr. Jans termine en donnant des exemples de questions traitées par l'AIDEC et invite les Collègues Suisses à former une AIDEC en Suisse comme cela s'est fait dans d'autres pays et d'unir leurs efforts à ceux qui souhaitent que les relations entre les différents pays soient rendues claires et sans équivoque.

L'expérience a montré qu'on y gagne même sur le plan national à mieux connaître les dispositions légales et règlementaires des autres. *Autoréféré*

G. Kiss (Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich), *Über die Bildung und Eigenschaften des Ascorbigens* (kein Manuskript eingegangen).

M. Padmoyo und A. Miserez (Eidgenössisches Gesundheitsamt, Bern), *Über Identifizierung der in der Schweiz zugelassenen Verdickungsmittel durch Elektrophorese und Anfärbung auf Celluloseacetatfolien*

Für den Gelatinenachweis in Milchprodukten hat sich das Verfahren der Papierelektrophorese gut bewährt (Walser und Bohl, 1963; Padmoyo und Miserez, 1965). Als Trägermaterial sind jedoch die Celluloseacetatfolien dem Papier vorzuziehen, weil eine gute Auftrennung in wesentlich kurzer Zeit erzielt werden kann, und dank geringer Adsorption der Farbstoffe die Folien sich rasch auswaschen lassen. Die Anfärbung der Gelatine erfolgt mit dem üblich gebrauchten Eiweißfarbstoff Amidoschwarz 10 B.

Bei der Untersuchung von Verdickungsmitteln, die zu der Gruppe der Polysaccharide gehören, muß die Anfärbung anders vorgenommen werden, weil sie als Nicht-Proteine nicht auf Amidoschwarz 10B ansprechen. Papier ist kein geeignetes Trägermaterial für die Elektrophorese von diesen Verdickungsmitteln, da Cellulose auch ein Polysaccharid ist und infolgedessen die Anfärbung der Verdickungsmittel stört. Anstatt Papier haben wir Glasfaserstreifen sowie Celluloseacetatfolien ausprobiert, die letzteren erwiesen sich als besonders gut geeignet. Die von Hotchkiss (1948) in der Histologie für die Anfärbung von Polysacchariden in pflanzlichen und tierischen Gewebepräparaten empfohlene PAS-Reaktion (Periodic Acid Schiff-Reaction) haben wir auf Verdickungsmittel übertragen. Es hat sich aber gezeigt, daß sich nicht alle Verdickungsmittel auf diese Weise sichtbar machen ließen. Demnach unterscheiden wir PAS-positive und PAS-negative Verdickungsmittel. Für die PAS-negativen haben wir zwei andere Anfärbungsmethoden gefunden: 1. eine Vorbehandlung mit Tannin und anschließend PAS-Anfärbung, 2. eine Anfärbung mit Toluidinblau 0.

Mit den vier verschiedenen Anfärbungsmethoden lassen sich unterschiedlich alle in der Schweizerischen Lebensmittelverordnung zugelassenen Verdickungsmittel auf Celluloseacetatfolien anfärben. Die durch Anfärbung mögliche Differenzierung der Verdickungsmittel wird durch vorherige elektrophoretische Auftrennung vervollständigt. In: *The official Methods of Analysis* der AOAC (1965) ist eine Methode beschrieben worden, wie die Verdickungsmittel aus Lebensmitteln nach Entfernung störender Substanzen am Ende durch Alkohol-Fällung nachgewiesen werden können. Da diese Methode nicht spezifisch ist, erlaubt unser Verfahren der Elektrophorese und geeigneter Anfärbung eine sichere Identifizierung des durch Alkohol-Fällung isolierten Niederschlags.

Die quantitative Auswertung erfolgt durch Anfärbungsvergleich mit Lösungen bekannter Konzentrationen des betreffenden Verdickungsmittels. Grobe Abschätzungen können mit bloßem Auge gemacht werden, während für genauere Messungen die Transparenzphotometrie geeignet ist.

Literatur

R. D. Hotchkiss, *Arch. Biochem. 16* (1948) 131.
M. Padmoyo und A. Miserez, *Mitt. Lebensm. Hyg. 56* (1965) 110.
R. Walser und M. Bohl, *Schweiz. Milchztg. 89* (Wissenschaftliche Beilage Nr. 93) (1963) 743.
Official Methods of Analysis of the AOAC, 10. Auflage (1965) S. 255.

Autoreferat

J. Landis und J. P. Montavon (Institut für Tierernährung der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich), *Untersuchung über die Dynamik des Schwefelstoffwechsels und die Schwefelverwertung im tierischen Organismus*

An wachsende Ratten, die Rationen mit unterschiedlichem Gehalt an schwefelhaltigen Aminosäuren erhielten, wurde einmalig S^{35}-L-Methionin oral verabreicht. Die S^{35}-Ausscheidung in den Exkrementen während der ersten drei Tage nach Verabreichung des markierten Methionins war im Bereich der Methioninunterversorgung ziemlich konstant, d. h. von der Größe des Methionindefizites unabhängig. Im Bereich eines Methioninüberschusses bestand eine enge Beziehung zwischen der S^{35}-Ausscheidung und der Größe des Überschusses (starke Zunahme der S^{35}-Ausscheidung mit zunehmendem Methioninüberschuß in der Ration). Diese Beziehung ermöglicht es, Veränderungen in der Verwertung des Methioninschwefels auch dann festzustellen, wenn kein Methioninmangel besteht und keine Veränderungen des Wachstums oder der Stickstoffbilanz der Tiere zu beobachten sind.

Der Einbezug von Cystin in die Rationen bis zu einem Cystingehalt von rund 0,3% beeinflußte die Ausscheidung des in Form von S^{35}-L-Methionin verabreichten radioaktiven Schwefels in gleicher Weise wie eine bezüglich des Gehaltes an Aminosäureschwefel äquivalente Erhöhung des Methioningehaltes. Eine weitere Erhöhung des Cystingehaltes der Rationen blieb dagegen ohne Einfluß auf die Ausscheidung des markierten Schwefels. Dieser Befund wird dahingehend interpretiert, daß unter den Bedingungen der durchgeführten Versuche vom gesamten Bedarf der Tiere an Aminosäureschwefel, der aufgrund der S^{35}-Ausscheidung in Abwesenheit von Cystin auf 0,11 bis 0,13% in der Ration (entsprechend einem Gehalt von 0,5 bis 0,6% Methionin) geschätzt wurde, etwa 50 bis 60% in Form von Cystin gedeckt werden konnten. *Autoreferat*

L. Capol (Verband schweizerischer Teigwarenfabrikanten), *Neue Methoden zur Spezifikation und Beurteilung von Teigwarenrohstoffen*

Die Vorschriften der Eidgenössischen Lebensmittelverordnung betreffend die für die Herstellung von Teigwaren zugelassenen Rohstoffe sind durch die Fortschritte der modernen Lebensmittelchemie und -technik, welche zu neuen Rohstoffen und Rohstoffsurrogaten geführt haben, z. T. überholt. Eine Überprüfung der Situation drängt sich auf.

In diesem Zusammenhang sind die für Teigwaren in Frage kommenden Rohstoffe zu spezifizieren, die Begriffe «Hartweizen», «Grieß», «Dunst» und «Teigwaren» neu zu bestimmen und die erforderlichen Analysenmethoden zu entwickeln, zu verbessern und zu vereinheitlichen.

Der Referent weist auf einige aktuelle Probleme des ganzen Fragenkomplexes hin. Er erwähnt die latente Gefahr der Substitution von Durum-Mahlprodukten durch Erzeugnisse aus Weichweizen *(triticum vulgare)* und schildert die Methoden zum Nachweis von Weichweizenmahlprodukten in Teigwaren. Der Ersatz niedrig ausgemahlener und teurer Grieße durch hoch ausgemahlene und billige Dunste ohne entsprechende Deklaration macht eine eindeutige Spezifikation der Grieße notwendig. Mehr Beachtung ist auch den Methoden zum Nachweis von «Filth» (Verunreinigungen tierischer Herkunft in Mahlprodukten) zu schenken. Schließlich sollte auch die noch immer offene Frage der Verwendung von Gefriervollei für die Herstellung von Frischeierteigwaren eine allseits befriedigende Lösung finden. *Autoreferat*

D. Monnier, A. Daïna et G. Delpin (Laboratoire de chimie analytique, Université de Genève), *Dosage ampérométrique en une seule opération et sans séparation du calcium et du magnésium en présence l'un de l'autre dans le whisky, la salive et le lait*

Le principe de la méthode a été décrit dans *Anal. Chim. Acta 35* (1966) 231–39. Nous l'avons appliquée aux dosages du whisky, de la salive et du lait.

Whisky

Pour le whisky du commerce, la prise est de 5 ml. On y additionne 5 ml de tampon éthanolamine 0,1 M de *p*H 10,5 et 5 ml d'eau. La titration a lieu en une seule opération par l'EGTA pour le Ca et de l'EDTA pour le Mg.

Pour le whisky d'origine, il s'agit d'un micro-dosage sur des échantillons de 0,5 ml de whisky. Le milieu est tamponné par 0,5 ml d'éthanolamine et 0,5 ml d'eau ; les volumes d'EGTA et d'EDTA sont mesurés sur des micro-burettes.

Résultats

		Ampérométrie		
Highlands-Light (moyenne de 5 mesures)	Ca (µg/ml)	16,00 ± 0,2		
	Mg (µg/ml)	1,68 ± 0,1		
Gilbey's (moyenne de 6 mesures)	Ca (µg/ml)	17,28 ± 0,2		
	Mg (µg/ml)	2,64 ± 0,1		
Black and White (moyenne de 6 mesures)	Ca (µg/ml)	16,40 ± 0,2		
	Mg (µg/ml)	2,78 ± 0,1		
				**S.A.A.
Haigs (moyenne de 4 mesures)	Ca (µg/ml)	11,42 ± 0,2	*9,91 ± 0,2	non dosé
	Mg (µg/ml)	1,92 ± 0,1	*1,46 ± 0,2	1,32 ± 0,06
White Label (moyenne de 4 mesures)	Ca (µg/ml)		*1,92 ± 0,2	1,30 ± 0,2
	Mg (µg/ml)		*0,67 ± 0,1	0,58 ± 0,1

* Titrations faites sur du whisky d'origine. A remarquer la différence des teneurs en Ca et Mg d'avec le whisky du commerce.
** Contrôle des résultats par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Salive

2 ml de salive sont introduits dans le milieu tampon composé de 10 ml d'éthalonamine et de 5 ml d'eau. La titration a lieu directement selon le mode opératoire déjà indiqué.

Résultats

	Ampérométrie	S.A.A.
Ca (mg/100 ml)	4,58 ± 0,08	5,08 ± 0,41
Mg (mg/100 ml)	0,296 ± 0,008	0,290 ± 0,012

Les valeurs citées sont des moyennes de 10 mesures sur la même salive, cette dernière servant également aux titrations par S.A.A.

Lait

Lait de vache non traité

0,1 ml de lait suffit au dosage du Ca et du Mg dans le lait. Comme déjà indiqué le milieu est tamponné à *p*H 10,5 par 10 ml d'éthanolamine 0,1 M. On ajoute 5–10 ml d'eau de manière à recouvrir le système d'électrodes.

Résultats

	Ampérométrie	S.A.A.
Ca (mg/100 ml)	124,0 ± 2,5	125,8 ± 9,6
Mg (mg/100 ml)	12,0 ± 0,4	12,44 ± 0,6

Lait en poudre

Il est recommandé de travailler sur des échantillons voisins de 10 mg que l'on dissout dans 10 ml d'éthanolamine et 5 ml d'eau. La titration est menée comme à l'ordinaire.

Résultats

	Ampérométrie	S.A.A.
Ca (%)	1,27 ± 0,01	1,31 ± 0,4
Mg (%)	0,111 ± 0,003	0,114 ± 0,003

Les valeurs sont des moyennes de 10 mesures faites sur des échantillons identiques.

La méthode est donc précise et rapide, comme on le constate, elle ne demande aucun traitement préalable des échantillons à doser. La mesure est directe et ne nécessite guère plus de 3–4 minutes pour la double détermination du Ca et du Mg.

Autoréféré

J. Hulstkamp et A. Miserez (Service fédéral de l'hygiène publique, Berne), *Différenciation par chromatographie gaz-liquide des aromes naturels et artificiels, sans identification des composants*

Les aromes, tels qu'on les extrait des denrées alimentaires, constituent dans la majorité des cas des mélanges complexes de composés plus ou moins volatils que la chromatographie gaz-liquide permet aisément de séparer les uns des autres. Le nombre de pics des fractogrammes obtenus, qui correspond a celui des composants volatils extraits, s'élève dans les produits examinés à plus de 50. Selon la méthode de chromatographie utilisée dans le cas présent, il se trouve sur le fractogramme, établi en programme linéaire de température, de la place pour 150 pics nettement différenciables par leurs positions respectives (temps de rétention). Si l'on considère de plus la grandeur des pics (quantité des composants) chaque arome se trouve ainsi bien caractérisé par son fractogramme. L'identification des composants des aromes n'est de ce fait pas nécessaire pour les différencier, à moins qu'on veuille encore y retrouver des substances pouvant, par exemple, présenter un danger pour la santé.

Il faut cependant pour différencier un arome naturel d'un arome artificiel, d'une part, examiner avec quelle similitude la nature reproduit les aromes semblables mais d'origines diverses et, d'autre part, établir dans quelle mesure les aromes sont modifiés par les traitements que subissent les produits au cours de leur préparation. Le présent travail est une tentative de comparaison systématique de fractogrammes d'aromes, basée sur les considérations ci-dessus, en se rapportant chaque fois à un étalon convenablement choisi ; de la sorte les résultats obtenus sont reproductibles pour tout appareillage approprié.

La similitude des aromes de framboises de diverses provenances a pu être démontrée de cette manière. Il en est de même pour les sirops de framboise où, cependant, le procédé de fabrication a une influence. Par contre, les différences entre les aromes artificiels de framboise sont caractéristiques.

Au point de vue quantitatif on distingue entre les pics trop petits, trop grands, de grandeur juste, ou absents. Les résultats de la comparaison ont été tirés de deux grandeurs : R% ou taux des pics de grandeur juste («ressemblance»), et E% ou taux en composants étrangers, par rapport à un étalon moyen. Les jus de framboise préparés à partir de fruits de diverses provenances, comparés entre eux, ont des valeurs de R% élevées et de E% très faibles ; il en est de même pour les sirops de framboise naturels, de fabrication semblable. Des R% faibles et des E% plus élevés sont des indices d'un procédé de fabrication différent ou d'un arome artificiel. L'étude sur cette base d'autres aromes de jus de fruits est en cours ; elle sera étendue aux aromes d'autres denrées alimentaires telles que le café ou les yoghourts. *Autoréféré*

D. Reymond, F. Müggler-Chavan, R. Viani et R.H. Egli (Laboratoire de Recherche des produits Nestlé, Vevey), *Caractères analytiques de l'arome du thé noir*

L'arome de thé noir peut être séparé en deux fractions volatiles à la vapeur d'eau[1]. La totalité de l'arome entraînable à la vapeur d'eau peut être ainsi chromatographiée sur colonne capillaire UCON-LB-550-X et sur colonne DEGS avec programmation de température. On détecte ainsi une cinquantaine de constituants majeurs dont 23 ont été identifiés[2,3].

Le *parfumage* du thé noir peut être ainsi mis en évidence par la détection de substances étrangères à l'arome de thé ; des comparaisons d'échantillons de thé au jasmin, de thé à la bergamote, de thé fumé avec les thés noirs montrent en effet des zones d'aromatisation caractéristiques. Le *degré de fermentation* du thé peut être lui aussi analysé ; la comparaison de l'espace de tête d'un thé vert avec celui d'un thé noir montre en effet que certains aldéhydes aliphatiques sont quasiment absents dans le thé vert, ce qui est en accord avec les publications récentes sur la production d'amino-acides au cours du flétrissage[4] et leur dégradation en aldéhydes aliphatiques au cours de la fermentation[5]. L'*origine d'un thé noir* est beaucoup plus difficile à définir ; en effet, les échantillons examinés montrent de faibles variations dans la composition de leurs aromes. Nous n'avons pas trouvé de constitutants majeurs qui présentent des indices de rétention caractéristiques pour un échantillon de thé noir, sous-fermenté ou vert ; nous en concluons que ce sont surtout les équilibres entre les divers constituants qu'il faut mesurer en perfectionnant les méthodes d'analyse.

[1] D. Reymond, F. Müggler-Chavan, R. Viani, L. Vuataz et R.H. Egli, *J. Gas Chrom. 1966*, 28.

[2] R. Viani, F. Müggler, L. Vuataz, D. Reymond et R.H. Egli, *Chimia 20* (1966) 28.

[3] F. Müggler, R. Viani, J. Bricout, D. Reymond et R.H. Egli, *Helv. Chim. Acta, 49* (1966) 1763.

[4] I.S. Bhatia et S.B. Deb, *J. Sci. Food Agr. 16* (1965) 759.

[5] R.L. Wickremasinghe et T. Swain, *Chem. Ind. 1964*, 1574.

Autoréféré

H. Mohler (Zürich), *Heutiger Stand der Bestrahlung von Lebensmitteln*

Auf dem Gebiet der Behandlung von Lebensmitteln mit Elektronen- und Gammastrahlen zeichnet sich langsam aber stetig ein Durchbruch zur baldigen industriellen Anwendung ab (in Kanada werden bereits Kartoffeln zur Keimungsverhinderung bestrahlt). Zwei Effekte sind von Interesse: die Konservierung zur Verzögerung oder Verhinderung mikrobieller und enzymatischer Vorgänge und der Weichmachungseffekt zur Verkürzung der Kochzeit.

Die gestellten Forderungen für das Inverkehrbringen solcher Lebensmittel, die nur bestrahlt oder in Kombination mit konventionellen Methoden bestrahlt wurden, sind erfüllbar. Dabei dürfte die Pasteurisierungsbestrahlung im Vordergrund stehen.

Große Möglichkeiten eröffnen sich der Lebensmittelbestrahlung in den Entwicklungsländern.

Da die Schweiz sich bald mit Importgesuchen für bestrahlte Lebensmittel zu befassen haben wird, sollte es unser Bestreben sein, alles zu tun, um den Anschluß an die internationale Forschung auf diesem Gebiet nicht allzuselr zu verpassen. Auch dies ist kriegswirtschaftliche Vorsorge. *Autoreferat*

E. Benk und H. Seibold (Chemische Landesuntersuchungsanstalt, Sigmaringen, BRD). *Sojaextrakte als mögliche Fälschungsmittel für Orangensaftkonzentrate*

Anhand von Untersuchungsergebnissen selbsthergestellter wässeriger Sojaextrakte werden Möglichkeiten und Grenzen ihrer Unterscheidung von Orangensäften und ihrer Erkennung in diesen aufgezeigt. Nach den bisherigen Untersuchungen hat sich noch kein spezifischer Nachweis des Zusatzes von Sojaextrakten zu Orangensaft ergeben. Hinweise auf einen solchen können, je nach der Art der verwendeten Sojaextrakte, ein erniedrigter oder erhöhter Kaliumgehalt sowie ein erhöhter Gehalt an Phosphat, Calcium, flüchtiger Säure, Stickstoffverbindungen und Asche sein. Eine gewisse Wahrscheinlichkeit der Verwendung von wässerigen Sojaextrakten zur Fälschung von Zitrussäften und entsprechenden Erfrischungsgetränken ist sowohl in sachlicher als auch in wirtschaftlicher Hinsicht durchaus gegeben. *Autoreferat*

K. G. Gröninger (Sina AG, Zürich), *Kontinuierliche Feuchtigkeits- und Temperaturmessung und -automatik in der Lebensmittelfabrikation* (kein Manuskript eingegangen).

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Juli 1966, verglichen mit Juli des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung		Export				Import			
		Beträge in 1000 Franken							
	Kapitel	Juli 1966	Total Jan.-Juli 1966	Juli 1965	Total Jan.-Juli 1965	Juli 1966	Total Jan.-Juli 1966	Juli 1965	Total Jan.-Juli 1965
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	3774	25705	3313	22381	19794	103178	16574	103833
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	66416	522136	67262	462041	45077	310101	42000	314007
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	53022	358514	53924	329351	9372	62260	7503	52897
Düngemittel	*31a*	380	2212	290	1443	5221	28834	5665	29240
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	61842	400586	57629	373409	11542	71177	12315	82633
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	9312	70895	9270	67925	4196	40376	4299	36593
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	6233	38690	4972	32742	3988	26020	3784	25406
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	694	4270	566	3714	1536	10866	1274	9641
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	281	1667	430	1914	405	2411	502	2683
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	*37c*	27	223	28	137	689	3962	383	2878
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	23439	128875	14902	96255	9574	68776	8718	55918
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	13660	91290	13301	83024	27767	180581	25651	167003
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div.*e*	3515	25461	3533	23436	17723	108442	18237	114235
Total		242595	1670524	229420	1497772	156884	1016984	146905	996967
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:		+ 5,7 %	+ 11,5 %			+ 6,8 %	+ 2,0 %		

Zur Beachtung. Die Ergebnisse der Monatsstatistik, die noch Abänderungen erfahren können, sind als provisorisch zu betrachten. Die endgültigen Resultate erfolgen in der Jahresstatistik.

a Ohne Position 3101. – *b* Ohne Position 3607.10 – *c* Nur Position 3708.01. – *d* Ohne Position 3907. – *e* 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* 2705.01, 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – *40* 4006.10/20/30. – *48* 4812.01. – *59* 5910.01.

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Juli 1966, kumulativ für Januar–Juli 1966, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Juli 1966	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Juli 1966	Juli 1965	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Juli 1965
Maschinen und Apparate	271 765	22,5	1 790 833	266 890	23,7	1 599 506
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	64 779	5,4	459 139	68 169	6,0	424 819
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	53 984	4,5	339 183	50 106	4,5	310 165
Diverse Fahrzeuge	9 831	0,8	53 746	6 486	0,6	47 504
Diverse Metalle	75 126	6,2	520 246	69 690	6,2	441 588
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	37 113	3,1	290 590	43 724	3,9	275 287
Uhren	174 387	14,5	1 098 975	147 001	13,1	943 957
Chemische Erzeugnisse	242 595	20,1	1 670 524	229 420	20,4	1 497 772
Textilien*	113 862	9,4	787 903	103 051	9,2	731 619
Erzeugnisse übriger Industrien	162 671	13,5	997 169	139 185	12,4	876 553
Total	1 206 113	100,0	8 008 308	1 123 722	100,0	7 148 770

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres: + 7,3 % + 12,0 %

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Juli 1966	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Juli 1966	Juli 1965	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Juli 1965
Maschinen und Apparate	155 805	11,0	1 055 585	158 299	11,4	984 519
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	66 941	4,7	450 336	61 001	4,4	414
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	28 920	2,0	244 165	26 391	1,9	178 560
Diverse Fahrzeuge	120 623	8,5	933 246	118 892	8,6	889 271
Diverse Metalle	156 312	11,0	1 113 974	167 811	12,1	1 149 554
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	49 953	3,5	345 581	37 217	2,7	283 749
Uhren	7 425	0,5	49 393	5 745	0,4	42 379
Chemische Erzeugnisse	156 884	11,1	1 016 984	146 905	10,6	996 967
Textilien*	115 489	8,1	867 100	113 034	8,2	843 462
Erzeugnisse übriger Industrien	562 001	39,6	3 644 234	550 839	39,7	3 411 378
Total	1 420 353	100,0	9 720 598	1 386 134	100,0	9 193 851

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres: + 2,5 % + 5,7 %

* Ohne Position 5910.01

Malaysia

Laut Bekanntgabe der Regierung von Malaysia vom 5. August 1966 werden die ehemaligen britischen Kolonien Sabah und Sarawak auf Borneo nunmehr als Ost-Malaysia bezeichnet. Die seinerzeitige Föderation Malaya heißt nun West-Malaysia.

Nicaragua

Nach Nicaragua einzuführende pharmazeutische Produkte müssen in diesem Lande registriert sein. Die Registrierungsnummer muß jedoch nicht auf der Konsulatsfaktura erscheinen.

Sudan

Im Hinblick auf die prekäre Devisenlage erließ die sudanesische Regierung ein allgemeines Einfuhrverbot, von dem jedoch u. a. die Einfuhren von Medikamenten ausgenommen sind. Sofern sich Waren bereits auf dem Transport befinden oder beim Exporteur ein unwiderrufliches Akkreditiv eröffnet wurde, dürfen abgeschlossene Verträge noch abgewickelt werden.

Indien

Gemäß Regierungserlaß wurden u. a. folgende Waren in die Liste der «Essentials» aufgenommen: Ferrosilicium, Siliciummangan, Ferrochrom, Eisenwolfram, Eisenvanidin, Phosphoreisen.

Kolumbien

Laut Resolution Nr. 19 der Außenhandelsbehörde wurde u. a. die Einfuhr von weiteren chemischen Rohstoffen, so Chloroform, Jodoform, Methylalkohol, Farbstoffen und Plastikgrundstoffen, liberalisiert.

Die Regierung hat zum Schutze der einheimischen Industrie für eine Reihe von Waren Zollerhöhungen dekretiert. Dies betrifft u. a. folgende Positionen: Industrielle Fettsäuren 30%, Glukose 30%, Wismuth-Carbonat 40%, vergällte Essigsäure 40%, Benzoe-Säure und ihre Salze 40%, Zitronensäure, ihre Salze und Ester 40%, Lecithine 40%, Plastikstoffe wie Phenoplaste, Aminoplaste, Alkydharze, Polyurethane, Epoxyde und Etoxyline 40%, Plastikstoffe wie ungesättigte Polyester und Polyamide 30%, Lösungen, Aufschwemmungen und Emulsionen aus Plastikstoffen 50%, Abfälle von Plastikstoffen, Cellulose, Gelatine und Gummi 70%.

Peru

Zwecks Förderung des Absatzes der einheimischen Stickstoffproduktion hat Peru die Einfuhr von Kunstdünger beschränkt. Die Einfuhren sollen auf die Menge limitiert werden, die von der eigenen Produktion nicht gedeckt werden kann.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

HOPPE-SEILER/THIERFELDER, *Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse* für Ärzte, Biologen und Chemiker. 10. Auflage. Herausgegeben von K. LANG und E. LEHNARTZ unter Mitarbeit von O. HOFFMANN-OSTENHOF und G. SIEBERT. Sechster Band, Teil B: *Enzyme*. XVI + 1282 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Gebunden DM 424,–. – Mit der Herausgabe des Teiles B im Zyklus der Enzyme nimmt dieses bewährte Nachschlagewerk seine Fortsetzung. Nachdem Meßtechnik und methodische Grundlagen im Teil A ausführlich behandelt worden waren, ist der Teil B ausschließlich der Beschreibung der verschiedenen Enzyme gewidmet. Zwei Artikel, nämlich über die Coenzym-A-Enzyme einerseits und über Enzyme des Folsäurezyklus andererseits, beschließen die Klasse der Oxydo-Reduktasen, deren übrige Vertreter bereits im vorausgegangenen Band zur Sprache gekommen waren. Der Teil B befaßt sich sodann mit einer ausführlichen Schilderung der Transferasen und Hydrolasen. Bei den Transferasen, die in sechzehn Abschnitten behandelt werden, liegt das Hauptgewicht auf den Transaminasen, Transphosphatasen und Ribonukleasen. Von den Hydrolasen gelangen in diesem Band zur Besprechung die Carboxylester-Hydrolasen, Cholinesterasen, Phosphoester-Hydrolasen, Phosphodiesterasen, 3′- und 5′-Nukleotidasen, Desoxyribonukleasen, Schwefelsäureester-Hydrolasen, Polysaccharasen, Glykosidasen, Mucopolysaccharasen, Aminozucker spaltende Enzyme und N-Glykosidasen. Die übrigen Hydrolasen (wie z. B. Exo- und Endopeptidasen, Gerinnungsfaktoren, Adenosintriphosphatasen usw.) sollen im Teil C behandelt werden, der zu einem späteren Zeitpunkt erscheinen wird. Die Darstellung der Materie erfolgt im selben Rahmen wie im Teil A. So werden für jedes Enzym Vorkommen, Isolierung, enzymatische Eigenschaften, Bestimmungsmethoden der Enzymaktivität und, sofern bekannt, auch physikalisch chemische Parameter angeben. Die Literatur wurde im allgemeinen bis und mit 1962 berücksichtigt; in einigen Fällen finden sich auch Zitate neueren Datums. Den Herausgebern und deren nahezu dreißig Mitarbeitern ist es gelungen, ebenfalls im Teil B ein kompetentes und umfassendes Werk zu schaffen, das allen, die mit Enzymchemie in Berührung kommen, warm empfohlen werden kann. *Egon E. Rickli*

Polymer Handbook. Von J. BRANDRUP und E. H. IMMERGUT unter Mitarbeit von H.-G. ELIAS. Interscience, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 147 s. – Dieses Handbuch der Polymerchemie kommt einem ausgesprochenen Bedürfnis entgegen, indem es dem Polymerchemiker erstmals die Möglichkeit gibt, die von ihm benötigten Daten nachzuschlagen, statt sie aus der rasch anwachsenden Literatur in mühsamer Arbeit zusammensuchen zu müssen. Das Tabellenwerk enthält auf über 1200 Seiten Zusammenstellungen der chemischen, physiko-chemischen und physikalischen Daten, die bei der Herstellung, Charakterisierung und Verwendung von Polymeren benötigt werden, wie kinetische Konstanten der radikalischen Polymerisationen und Kopolymerisationen, Polymerisationswärmen und -entropien, Sedimentations- und Diffusionskonstanten, Hilfsgrößen für die Auswertung von Lichtstreuungsmessungen, Glastemperaturen, NMR-Spektren von Polymeren und vieles mehr. Die Tabellen sind übersichtlich dargestellt und mit kurzen prägnanten Einführungen versehen. Für die Qualität ihres Inhalts bürgt die Mitarbeit von über fünfzig kompetenten Fachleuten aus aller Welt. Über das ganze Werk sind mehr als 5000 Literaturzitate verteilt. Wenn auch einzelne Gebiete, wie die IR-Spektroskopie, die Rheologie oder das Relaxationsverhalten der festen Polymeren noch etwas zu kurz gekommen sind, so kann das Buch doch als außerordentlich wertvoll bezeichnet werden. Es gehört als Nachschlagewerk in die Hand jedes Polymerchemikers und wird sich bald als unersetzlich erweisen. *H. Lüssi*

Kekulé und seine Benzolformel. Vier Vorträge von R. WIZINGER-AUST, J. B. GILLIS, B. HELFERICH und C. WURSTER. 93 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1966. Broschiert DM 10,–. – Das Kekulé-Jahr 1965 hat uns einige schöne historische Arbeiten geschenkt. In der vorliegenden Schrift sind die vier Festvorträge der Kekulé-Feier in Bonn abgedruckt: «August Kekulé, Leben und Werk», «Leben und Wirken von Kekulé in Gent», «Zur Geschichte der Chemie in Bonn» und «Die heutige Bedeutung der Benzol-Chemie». Damit sind diese reizvollen Aspekte einer Entwicklung, die nicht nur für die Theorie der aromatischen Verbindungen, sondern auch für weite Bereiche der industriellen Entwicklung wegleitend geworden ist, allen Chemikern zugänglich. Die vielen guten Abbildungen aus historischer Zeit verleihen der Schrift ganz besonderen Wert. *E. Rey*

A History of the Modern British Chemical Industry. Von D. W. F. HARDIE und J. DAVIDSON PRATT. XII + 380 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Toronto/Paris/Braunschweig 1966. Kartoniert 21 s. – Unter der Führung von Sir ROBERT ROBINSON gibt die Pergamon-Press eine Serie von Monographien heraus, die spezielle Aspekte der britischen chemischen Industrie lehrhaft darstellt. Sie soll hauptsächlich von Studenten der höheren Semester benutzt werden. Als Einführung und zugleich als wertvoller Beitrag zur Geschichte der Chemie, ist die vorliegende Geschichte der modernen britischen chemischen Industrie erschienen. Es gilt für den Industriechemiker was für den Forschungschemiker: Wer die Vergangenheit kennt, ist nicht gezwungen, alten Bahnen zu folgen bei der Bewältigung neuer Aufgaben; aber er ist in der Lage, die Gegenwart kritisch zu sehen und seine Möglichkeiten abzuwägen. Das Buch enthält drei Teile: Entwicklung und Aufstieg bis Ende des 19. Jahrhunderts, Umwandlungsphase zur modernen chemischen Industrie und die Errungenschaften des 20. Jahrhunderts. Die weitgehenden Informationen (77 Seiten) über rund 180 chemische Industriegesellschaften samt der angeschlossenen Handelsorganisationen ergänzen diese erstmalige historische Sicht der modernen britischen chemischen Industrie so vorteilhaft, daß sie für jeden, der mit der britischen chemischen Industrie in irgendeiner Form zu tun hat, fast unentbehrlich wird. Das Buch regt zu äußerst interessanten Vergleichen mit der Entwicklung der chemischen Industrie auf dem Kontinent an. *E. Rey*

Introduction to Stereochemistry. Von K. MISLOW. XII + 193 Seiten. Verlag Benjamins, New York/Amsterdam, 1966. Gebunden. – In den letzten Jahren sind mehrere sehr gute Bücher über die Stereochemie oder über einzelne ihrer Aspekte erschienen. In dem vorliegenden Werk versucht MISLOW, auf etwa hundertfünfzig Seiten eine Einführung und einen Überblick zu geben. Im ersten der insgesamt drei Kapitel («Struktur und Symmetrie») werden die Orbitale und ihre Hybridisierung, die Symmetrieelemente vom Standpunkt der Gruppentheorie und die Torsionsenergien besprochen. Das zweite Kapitel («Stereoisomerie») behandelt optische Aktivität, Rotationsbarrieren in den NMR-Spektren, Atrop- und *cis-trans*-Isomerien, Konfigurationsbezeichnung, Konformationsanalysen bei Sechsringen, Olefinpolymerisationen und Polypeptid- und DNA-Helix. Das letzte Kapitel («Trennung und Konfiguration von Stereoisomeren») beschäftigt sich mit asymmetrischen Synthesen, absoluter und relativer Konfiguration und Cotton-Effekt. Die Aufzählung zeigt, daß kaum ein wichtigeres Kapitel der Stereochemie nicht gestreift wird. Die Formulierungen sind knapp, dagegen ist an Formeln und Illustrationen nicht gespart worden. Das Buch ist auf der Basis gründlicher Kenntnisse geschrieben, es stellt sich aber die Frage, an welche Leser es sich eigentlich wendet. Der Chemiestudent findet heute in modernen Lehrbüchern ausgezeichnete Einführungen in die wichtigsten Kapitel der Stereochemie, braucht also kein spezielles Werk hierüber. Das vorliegende Buch bringt zwar vielerlei, ist aber in der Darstellung der Grundlagen doch so knapp gehalten, daß es als Einführung nicht geeignet ist. Anderseits kann es als Anleitung für Fortgeschrittene auch nicht dienen, da im ganzen Buch nur 5 Originalliteraturstellen und zwei Dutzend Zusammenfassungen und Bücher zitiert sind. Die Freude des Autors an der Einführung neuer Begriffe erleichtert die Lektüre nicht immer. *H. Dahn*

Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis. Von D. F. SNELL et C. L. HILTON. Vol. I: *General Techniques A–E*. XVI + 763 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Subskriptionspreis 260 s, Einzel-Band 340 s. – Ce nouvel ouvrage, cette «Encyclopédie» surprend par sa forme. Les diverses techniques sont classées par ordre alphabétique ce qui a pour effet de fractionner des méthodes d'analyses basées sur les mêmes considérations théoriques, ainsi l'ampérométrie et la coulométrie. Il y a donc des répétitions et comme cette encyclopédie est l'œuvre d'une quarantaine de spécialistes, l'homogénéité fait parfois défaut. Le choix de certains symboles ne nous paraît pas très heureux, ainsi am. pour ampère, et μm au lieu de nm pour la longueur d'onde. Pourquoi ne pas adopter les unités proposées par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliqué? Ces quelques remarques faites, il faut reconnaître que la plupart des chapitres sont fort bien présentés et concis, bien

documentés, pas surchargés et accompagnés d'une courte bibiliographie. Il n'est pas certain que les photos d'appareillages, vite démodés, soient bien nécessaires. Par contre les nombreux tableaux et graphiques sont présentés avec intelligence et contribuent à la clarté de l'exposé. A titre d'exemple, nous allons donner quelques détails de deux chapitres. – Sous la lettre A, nous trouvons l'analyse par activation, œuvre de V.P. Guinn. On y trouve les rubriques suivantes: type de réaction nucléaire utilisée: neutrons, particules chargées, photons – source de neutrons: réacteur nucléaire – schéma de désintégration radioactive – spectrométrie gamma – procédés expérimentaux, méthodes instrumentales, procédé de calculs expérimentaux – méthodes de séparations radiochimiques – considérations statistiques – généralité de la méthode, précision et exactitude, sensibilité, erreur et interférences. Application: détermination de l'oxygène, recherche des traces dans des produits de haute pureté. Application aux industries du pétrole, caoutchouc et plastique. La bibliographie comprend 24 références. – Sous la lettre C nous trouvons: complexation en milieu aqueux par M.A. Flaschka et A.I. Barnard. En 52 pages ces deux auteurs donnent une vue générale de cette vaste question. C'est un résumé parfait avec la définition des termes, l'aspect quantitatif de la complexation, le role du *p*H et d'autres particules pouvant jouer un rôle dans l'équilibre. Les complexes et le potentiel redox. Les tampons métalliques – les complexes et la couleur – quelques agents complexants importants et une table des complexes en milieu aqueux et des particules utilisées pour le mascage. Un paragraphe est consacré aux titrations complexométriques et á la détermination du point final par diverses méthodes instrumentales. Un excellent exposé. – S'il est encore trop tôt pour se faire une idée de la valeur d'un tel ouvrage, il nous semble qu'il répond à un besoin et qu'il pourra rendre de grands services aux chimistes analystes et industriels. *D. Monnier*

Thermodynamics of Molten Salt Mixtures. Von J. Lumsden. 351 Seiten. Academic Press, London/New York 1966. Gebunden 79 s. – Der Autor, bekannt als Verfasser einer Monographie *Thermodynamics of Alloys* (London 1952), gibt im vorliegenden Buch im wesentlichen eine Zusammenstellung von thermodynamischen Daten von geschmolzenen Salzen und ihren Mischungen. Kalorimetrische und kryoskopische Messungen, Bestimmungen von EMK, Dampf- und Zersetzungsdrucken usf., die in der Literatur mitgeteilt sind, werden nach einheitlichem Schema ausgewertet und in algebraischer Form dargestellt (Beziehungen von Typ $RT\ln\gamma = KN^2$; γ-Aktivitäts-Koeffizient der einen Komponente einer binären Mischung, N-Molenbruch der andern). Der Reihe nach werden abgehandelt: Alkalihalogenide und ihre Mischungen, Systeme mit Kupfer- und Silberhalogeniden, mit Nitraten 1-wertiger Metalle und andern 1-1-wertigen Salzen, Systeme, bei denen sowohl Kation wie Anion verschieden sind, Systeme mit Dihalogeniden und Dinitraten von Zinn, Blei, von Erdalkali- und anderen Metallen, mit Salzen zweibasischer Säuren, mit Tri- und Tetrahalogeniden, Lösungen von Metallen in ihren Salzen und schließlich oxidische Systeme und Silikate und Phosphate. Neben den binären Systemen werden auch einige ternäre besprochen. Vollständigkeit scheint nicht angestrebt worden zu sein, vermutlich deshalb, weil der Autor nicht alle Literaturangaben für eine Auswertung in der hier gewählten Art als geeignet erachtete. Gelegentlich wird versucht, die Wechselwirkung der Ionen vom molekularen Modell her zu interpretieren. Ein kurzes Kapitel (Kap. 9) widmet der Verfasser seiner Auffassung von der Struktur einer einfachen Ionenschmelze. – Wozu kann das Buch dienen? Sicherlich nicht als Lehrbuch, kaum als monographische Einführung in die Thermodynamik von Salzschmelzen; eher als Nachschlagewerk, vor allem aber als Ausgangspunkt und Versuch, ein umfangreiches experimentelles Material in gedrängter und zu Vergleichen geeigneter Form darzustellen. *K. Huber*

Natürliche Fettsäuren als Rohstoffe in der chemischen Industrie. Von D. Osteroth. XI + 165 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1966. Gebunden DM 57,–. – Zweifellos haben die petrochemischen Rohstoffe als Basis für die gesamte technische Chemie weitaus die größere Bedeutung als die Rohstoffe wie Zucker, Holz und eben tierische und pflanzliche Fettstoffe. Jahr für Jahr fallen infolge der gesteigerten Ansprüche an die qualitative Beschaffenheit von Lebensmitteln große Mengen an genußuntauglichen Fetten an, die unbedingt irgendeiner industriellen Verwertung zugeführt werden müssen. Eine dieser Verwertungsmaßnahmen ist die Isolierung der in den natürlichen Fetten enthaltenen Fettsäuren und deren weitere Verwertung als Ausgangsprodukt der «Oleochemie». – Nach einer kurzen, mehr zur Repetition dienenden, Übersicht über Vorkommen, Eigenschaften und Zusammensetzungen der natürlichen Fette und Öle wird in einem weiteren Kapitel die technische Gewinnung der natürlichen Fettsäuren und deren Reindarstellung beschrieben, wobei zahlreiche Fließbilder die beschriebenen Verfahren veranschaulichen. – In den folgenden Kapiteln werden einige der wichtigsten Reaktionen beschrieben, die, ausgehend von Fettsäuren, zu technologisch bedeutungsvollen Produkten führen. Es würde zuweit führen, hier alle Möglichkeiten aufzuzählen. Die bekanntesten seien jedoch kurz erwähnt: Herstellung von Fettalkoholsulfaten über die Fettsäurehydrierung, Synthese des Rilsan (Nylon-11) und die Herstellung von grenzflächenaktiven Verbindungen auf Basis von Fettsäuren als wohl umfangreichstes Kapitel. Sehr viele Synthesen werden formelmäßig dargestellt, und die jedem Kapitel beigefügten Literaturverzeichnisse berücksichtigen die Fachliteratur bis 1965. – Das Buch gibt einen schönen Überblick über die heute zu technischer Bedeutung gelangten Reaktionen mit Fettsäuren und zeigt auch, wo diese gegenüber den petrochemischen Ausgangsprodukten im Vorteil sind. *H. Brügger*

Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik. Von W.R.A. Vauck und H.A. Müller. 2. Auflage. XXVIII + 743 Seiten. Verlag Steinkopff, Dresden 1966. MDN 49,50. – Das Buch behandelt in recht gedrängter Form systematisch sämtliche Grundoperation der chemischen Technik und ist als Einführung in dieses Fachgebiet gedacht. Die äußerst kurz gehaltene und oft nur auf einfachsten Grundlagen fußende mathematische Behandlung der einzelnen Operationen bildet den theoretischen Grundstock für die sich hauptsächlich auf technisch mögliche Ausführungsformen konzentrierenden Kapitel. Die ausgewählten Beispiele für technische Apparate entsprechen mehrheitlich dem heutigen Stand der Technik, sind in ihrer Auswahl aber mehrheitlich auf das deutsche Sprachgebiet ausgerichtet. Als Literaturhinweis ist eine Zusammenstellung der wichtigsten Buchtitel der letzten fünfzehn Jahre vorhanden; auf spezifische Arbeiten wird nicht eingegangen. – Das Werk stellt wohl eine recht gute Einführung in die allgemeinen Grundlagen der apparativen Seite der chemischen Verfahrenstechnik dar. Vornehmlich derjenige Leser aber, der sich für die eine oder andere Grundoperation im besonderen interessiert, wird in diesem Buch mit dem sehr allgemeinen Titel *Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik* die gewünschte rechnerische oder etwas vertiefte Behandlung nicht finden. *A. Guyer jr.*

Electronics for Experimenters in Chemistry, Physics and Biology. Von F. Phillips. XII + 266 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney. 1966. Gebunden 45 s. – Der Autor ist Chemiker und lehrt Chemie an der Universität Canterbury in Neuseeland. Seine Absicht, mit diesem Buch Chemikern und andern Naturwissenschaftern mit wenig physikalisch-elektrotechnischer Ausbildung die elektronischen Meßgeräte näherzubringen, müssen auch die Elektronikfachleute dankbar begrüßen und neidlos anerkennen, daß wohl kaum je ein Elektroniker eine ebenso gute Einführung in die Chemie geschrieben hat. – Die Stoffauswahl beschränkt sich auf Grundlagen der Netzwerktheorie, Verstärker, Gleichrichter, Oszillatoren und einige Impulsgeneratoren. Dazu kommen kurze Ratschläge über das Löten und den zweckmäßigen Aufbau selbstgebastelter Schaltungen. Die praktische Erfahrung des Autors liegt offensichtlich hauptsächlich bei Meßverstärkern für die Photometrie, Von diesen behauptet er, daß sie jedermann selber entwerfen könne. Über zwanzig Schaltungsbeispiele sind zum Zwecke des Nachbaus mit den Daten der verwendeten Schaltelemente versehen. Leider handelt es sich dabei in vielen Fällen nicht um bewährte Schaltungen der Industrie, so daß ein Spezialist angeben kann, wie ein besserer Effekt mit weniger Aufwand erreicht werden könnte. – In einem Verzeichnis von Symbolen und Abkürzungen wird die Einschränkung auf Zufallsbekanntschaften des Autors am stärksten empfunden. Etwa fünfzig Literaturzitate betreffen hauptsächlich Firmenprospekte und populärwissenschaftliche (englischsprachige) Einführungstexte. *Th. Stutz*

Physiologische Chemie. Ein Lehr- und Handbuch für Ärzte, Biologen und Chemiker. Herausgegeben von B. Flaschenträger und E. Lehnartz. II. Band: *Der Stoffwechsel.* 2. Teil. Bandteil d/α: XXXII + 970 Seiten. Bandteil d/β: VIII + Seiten 971–1683. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Beide Bandteile zusammen DM 380,–. – Bei diesen beiden Bandteilen handelt es sich eigentlich um die Bände 7 und 8 des voraussichtlich 9 Bände umfassenden Handbuches. Damit wird dieses Standardwerk der Physiologischen Chemie vollständig vorliegen. Die Arbeit, welche von zahlreichen Forschern in dieses umfassende Werk investiert worden ist, muß als geradezu enorm bezeichnet werden. Die Problematik von Handbüchern, welche ein ganzes Fach umspannen, stellt sich besonders auf Gebieten, wie der Biochemie, welche sich in rascher Entwicklung befinden. Nichts könnte diese Situation besser charakteri-

sieren als einige der im Vorwort gemachten Feststellungen. So schreibt Professor E. LEHNARTZ, der nunmehr alleinige Herausgeber: «Ich bedaure, daß das Werk mit diesem Band noch nicht abgeschlossen werden kann. Mehr als 30 Jahre ist an ihm gearbeitet worden. In vielem stellt sich die physiologische Chemie heute anders dar, die Akzente haben sich verschoben. Heute würde eine Planung anders aussehen müssen, als sie diesem Unternehmen zugrunde liegt. Aber es ist – und das sollte nicht verkannt werden – ein Querschnitt durch die ‚klassische' physiologische Chemie. Und trotz der modernen Entwicklung ist auch diese physiologische Chemie unverlierbarer Bestand unserer Kenntnisse und Erkenntnisse.» – Die beiden Bandteile umfassen Beiträge zu den folgenden drei Fachgebieten: 1. Entgiftung (A. W. FORST, München, unter Mitarbeit von Fräulein GERTRUD SACHSE). 2. Vergleichende chemische Physiologie der Tiere (R. BEUTLER). 3. Vergleichende Betrachtung des pflanzlichen Stoffwechsels (umfassend 5 Beiträge, verfaßt von K. MOTHES, H. REINBOTHE, E. OHMANN und H. R. SCHÜTTE, alle Halle an der Saale). Ferner findet sich im 2. Bandteil ein umfangreiches Namensverzeichnis (250 Seiten) und Sachverzeichnis (200 Seiten). Ferner sind dem Werk 25 Seiten Druckfehlerkorrekturen beigefügt. – Der Beitrag über Entgiftung umfaßt eine systematische Darstellung aller derjenigen Vorgänge, welche unter dieser (an sich falsch gewählten) Bezeichnung verstanden werden. Der Rahmen ist insofern recht weit gespannt worden, als auch die Inaktivierung von steroiden Hormonen, Desaminierungsvorgänge und andere zum intermediären Stoffwechsel in engerm Sinne gehörende Reaktionen mit Aufnahme gefunden haben. Daß dieses Gebiet überaus gründlich bearbeitet worden ist, geht z. B. daraus hervor, daß dieses umfangmäßig der zweiten Auflage der Standardmonographie von WILLIAMS recht nahe kommt. Die reichliche Verwendung anschaulicher Formelbilder erleichtert die Lektüre sehr. Es wäre einzig eine konsequentere Darstellungsweise zu wünschen; so werden z. B. auf derselben Seite (z. B. 312 und 366) die Benzolringe verschieden geschrieben. Der Beitrag hat gewissermaßen Lexikoncharakter, indem darin ein überaus umfangreiches Tatsachenmaterial verarbeitet worden ist. Will man aber Einzelheiten über den Mechanismus der Glucuronidsynthese erfahren (S. 457), dann wird man wohl eher ein modernes Biochemielehrbuch zur Hand nehmen müssen. Der Beitrag über vergleichende chemische Physiologie der Tiere konnte leider von der Verfasserin nicht mehr selbst zum Abschluß gebracht werden. Auch dieser Beitrag birgt eine enorme Fülle von Einzelbeobachtungen, welche anschaulich in Tabellenform präsentiert werden. Die aktuellsten Probleme der vergleichenden Biochemie, wie etwa Speziesunterschiede in der Primärstruktur von Proteinen (Cytochrom C, Insulin) oder die moderne Richtung der Paläogenetik konnten hier keine Berücksichtigung mehr finden. Die 5 Beiträge, welche der vergleichenden Betrachtung des pflanzlichen Stoffwechsels gelten, sind im Gegensatz dazu eher modern gehalten, indem die Literatur bis etwa 1963 berücksichtigt werden konnte. Diese Beiträge werden durch zahlreiche, klare Formelbilder und anschauliche Schemata illustriert. Auch die vorliegenden beiden Bandteile zeugen von der unermeßlichen Arbeit, welche Herausgeber und Autoren für dieses geradezu monumentale Werk aufgewendet haben. Es ist klar, daß eine Institutsbibliothek ohne den «Flaschenträger» nicht denkbar ist. Im übrigen aber muß man den obenerwähnten Gedanken des Herausgebers voll und ganz beipflichten. *H. Aebi*

Protoplasmologia. Handbuch der Protoplasmaforschung. Band V: *Karyoplasma (Nucleus)*, Teil 3: *Chemistry and Cytochemistry of Nucleic Acids and Nuclear Proteins.* Verschiedene Autoren. IV + 236 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1966. Broschiert DM 81,–, Subskriptionspreis DM 65,–. – Die vorliegende Lieferung aus dem umfangreichen Handbuch der Protoplasmaforschung zeigt wieder einmal, wie schwierig es heute ist, ein solches «Multiautor-Werk» in einigermaßen homogenem Stil und Inhalt der Beiträge herauszubringen. Die vier Beiträge dieses neuen Bandteils 3 des Bandes V sind sehr unterschiedlich geraten. Wirklich eines modernen Handbuches würdig durch die Vollständigkeit der Behandlung aller Aspekte des Themas und die sorgfältige kritische Würdigung der Methodik, sowie durch die Erfassung der Literatur bis 1965 ist der Beitrag des Forscherehepaares ROBERT und COLETTE VENDRELY über «Biochemie der Histone und Protamine» (76 Seiten). Ebenfalls mit einer ausführlichen und kritischen Behandlung der Methodik versehen ist der Beitrag von D. P. BLOCH über «Cytochemie der Histone» (51 Seiten), der auch Stoffwechsel und Variabilität der Histone sowie die wichtige Frage der Chromosomendifferenzierung an Hand cytochemischer Befunde diskutiert. Bedauerlich ist, daß die Literatur nur bis 1963 erfaßt ist (mit Ausnahme des 1964 erschienenen bekannten Histon-Symposiums von BONNER und T'SO). Diese beiden Beiträge ergänzen sich in glücklicher Weise. – Die beiden den Nukleinsäuren gewidmeten Kapitel (C. SCHOLTISSEK, «Chemie und biologische Funktion der Nukleinsäuren», und B. M. RICHARDS, «Cytochemie der Nukleinsäuren») sind hingegen viel weniger befriedigend. RICHARDS gibt zwar detaillierte Methoden für die Cytochemie und Autoradiographie der Nukleinsäuren, doch ist nur das letzte Viertel der 34 Seiten des Aufsatzes den mit diesen Methoden erworbenen Erkenntnissen über die biologische Bedeutung der Nukleinsäuren gewidmet. SCHOLTISSEKS Aufsatz (47 Seiten) erfaßt die Literatur nur bis 1963, und ist daher in Anbetracht der stürmischen Entwicklung auf diesem Gebiet bereits heute als überholt zu bezeichnen. Eine Anzahl Behauptungen über DNS-Stoffwechsel (z. B. «DNA is restricted to the nucleus», S. 37, und «DNA is completely stable during the lifespan of the cell», S. 38) müssen heute als falsch bezeichnet werden. Die Tabelle 3, S. 45, über die Zuordnung der «codons» datiert aus dem Jahre 1962 und ist längst überholt und zum Teil nicht mehr gültig. Die wichtigen Ergebnisse der modernen physikochemischen Untersuchungen über die Konformation von Nukleinsäuren in Lösung werden nur angedeutet. Im Gegensatz zu den drei anderen Aufsätzen werden überhaupt keine experimentellen Methoden beschrieben. *H. P. von Hahn*

Biochemical Preparations, Vol. 11. Herausgegeben von A. C. MAEHLY. XII + 147 Seiten. Verlag Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 60 s. – Der 11. Band dieser wertvollen Sammlung von Vorschriften zur Synthese oder Isolierung von biochemisch interessanten Substanzen ist im Aufbau, Umfang und der Darstellung des Stoffes der bewährten Form früherer Bände angeglichen. Erstmals zeichnet ein Biochemiker aus Europa, A. C. MAEHLY, Stockholm, als verantwortlicher Herausgeber. Von den 25 beschriebenen Präparaten werden 13 durch Synthese und 12 durch Isolierung gewonnen. Bei einigen Isolierungsvorschriften ist eine Auswahl von neueren Chromatographiemethoden (Diäthylaminoäthylcellulose, Carboxymethylcellulose, Gradienten-Eluierung an Dowex-1, DEAE-Cellulose u. a.) so ausführlich beschrieben, daß jeder Biochemiker sich derer als Labor-Standard-Vorschrift gerne bedienen wird. – Wie in früheren Bänden ist ein Inhaltsverzeichnis der bisher erschienenen Bände sowie ein Verzeichnis der in *Organic Syntheses* bis Band 45 beschriebenen Substanzen, die für ein Biochemie-Labor von Bedeutung sind, beigeschlossen. *O. Schindler*

Kurze Anleitung zur Berechnung von π-Elektronensystemen. Von J. D. ROBERTS. XI + 165 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1966. Broschiert DM 19.80. – Das vorliegende Buch vermittelt eine leichtverständliche Einführung in die Hückel-Theorie der Molekül-Orbitale. Ohne näher auf die quantenmechanischen Grundlagen einzugehen zeigt der Autor, wie sich schon mit kleinem mathematischem Aufwand Aussagen über Eigenschaften von π-Systemen machen lassen. Am Beispiel des Butadien wird die Berechnung der Energieniveaux, Bindungsordnungen und Ladungsverteilungen erläutert. Die Vereinfachungen, welche mit Hilfe der Gruppentheorie erreichbar sind, werden am Naphthalin demonstriert. Weitere Kapitel zeigen, wie Heteroatome und nichtebene Systeme im Rahmen dieser Theorie zu behandeln sind, und welche Aussagen über die chemische Reaktionsfähigkeit möglich sind. Beim Lösen der zahlreichen, gut ausgewählten Übungsaufgaben kann der Leser seine Fortschritte verfolgen. *U. Wild*

Quantenmechanik in algebraischer Darstellung. Von H. S. GREEN. Heidelberger Taschenbücher, Band 13. VIII + 106 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Steif geheftet DM 8,80. – Um 1925 entwickelten HEISENBERG, BORN und JORDAN die Quantenmechanik in einer algebraischen Darstellungsform, die als Matrizenmechanik bekannt ist. Etwa zur gleichen Zeit begründete SCHRÖDINGER eine äquivalente Theorie, die Wellenmechanik. In letzterer Form wird die Quantenmechanik heute meistens (insbesondere auch in den Lehrbüchern) dargestellt. Der Verfasser bezweckt mit der vorliegenden zeitgemäßen Präsentation der Theorie der Matrizenmechanik eine Einführung in die Quantentheorie, wobei er gewisse Fehlinterpretationen, zu welchen die SCHRÖDINGERsche Koordinatendarstellung den Anfänger verleiten könnte, zum vornherein vermeidet. Zur Lösung der verschiedenen Eigenwertprobleme bedient sich der Autor des weiterentwickelten Faktorisierungsverfahrens, welches die Anwendungsmöglichkeiten der Matrizenmechanik wesentlich ausdehnt. Der Stoff ist klar in sieben Kapitel gegliedert, von welchen das erste die mathematischen Grundlagen vermittelt und auch eine knappe Zusammenstellung der benötigten Ergebnisse der klassischen Mechanik enthält. Das Kapitel über physikalische Grundlagen wird durch die Diskussion von quantenmechanischen Paradoxa in instruktiver Weise ergänzt. Als erste Anwendung wird

der harmonische Oszillator behandelt, illustriert durch die schwingende Molekel und die Quantisierung der elektromagnetischen Strahlung. Auch kommen das «H-Atom» und das «Teilchen im Kasten» zur Behandlung, nachdem in einem Kapitel weitere allgemeine Ergebnisse hergeleitet wurden, und ein anderes Kapitel auf den Drehimpuls eingeht. Der Übergang zur Wellenmechanik wird erläutert. Das Schlußkapitel konfrontiert den Leser mit den Problemen und Methoden der relativistischen Quantenmechanik. Neben den in den Text eingestreuten Aufgaben findet man am Ende jedes Kapitels eine Serie Übungsaufgaben, die zur Repetition und Ergänzung des Stoffes wertvoll sind. Ohne jegliche quantenmechanische Vorkenntnisse dürfte das Studium dieses Büchleins wohl nicht ganz leicht fallen. Als Grundlage für einen Unterricht in Gruppen wird es sich dank der zahlreichen anregenden Übungsaufgaben recht gut eignen.

W. Münch

IUPAC – *Nomenclature of Organic Chemistry*. Verlag Butterworth, London 1965/1966. Sections A & B. 2nd Edition. VI + 86 Seiten. Gebunden 25 s. – Section C XVI + 260 Seiten. Gebunden 47 s 6 d. – Die Notwendigkeit einer einheitlichen Nomenklatur organisch-chemischer Verbindungen hat sich schon vor mehr als sechzig Jahren gezeigt und hat ihren ersten Niederschlag in der sogenannten Genfer Nomenklatur gefunden. Diese Genfer Nomenklatur wurde im Laufe der Jahrzehnte verschiedentlich ergänzt. Gemäß ihren Aufgaben hat es die Internationale Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC) übernommen, die Nomenklaturregeln weiter zu bearbeiten und dem neuesten Stand der chemischen Kenntnisse anzupassen. Die vorliegenden beiden Bände enthalten die neuen Nomenklaturregeln, die von der IUPAC in Kraft gesetzt worden sind. Die beiden Bände sind unentbehrlich für alle diejenigen Organiker, die sich mit dem Abfassen von wissenschaftlichen Arbeiten und Büchern befassen. Schlägt man irgendeine Seite dieser beiden Bände auf, so erkennt man sofort, welch große Arbeit die Nomenklaturkommission bewältigt hat, indem sie sich bemühte, alle möglichen, bereits existierenden sowie in Zukunft mit neuen Verbindungen vielleicht auftretenden Fälle zu erfassen.

H. Zollinger

Chimie Générale. Atomistique et liaisons chimiques. Par G. PANNETIER. 2e édition, revue et augmentée. 590 pages. Masson, Paris 1966. Cartonné toile demi-souple 64 F. – La première édition est sortie il y a moins de quatre ans, elle est épuisés, c'est dire qu'elle a été très appréciée. La seconde comprend des développements nouveaux, particulièrement en ce qui concerne la mécanique ondulatoire. Cette partie, pas très simple pour les étudiants, est semble-t-il nécessaire tant elle présente d'avantages sur la représentation de BOHR et de SOMMERFELD. – Nous avons apprécié cet ouvrage car il répond à un désir des meilleurs étudiants : savoir le comment et le pourquoi, ne pas se contenter de formules toutes faites et l'auteur a été guidé dans tous les exposés par le souci de la clarté et de la déduction raisonnée. – Ce livre comprend deux parties. L'atomistique (264 pages) tout d'abord dont les chapitres principaux sont : de l'évolution des idées jusqu'à la classification périodique, la constitution de l'atome, le noyau atomique, la radioactivité et transformations, la généralisation de la notion d'isotopes, la transmutation provoquée, ceci accompagné d'applications diverses, la structure périnucléaire de l'atome, ondes et corpuscules, l'équation de Schrödinger, l'atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire, etc. La deuxième partie comprend les liaisons chimiques (306 pages) dont les principaux chapitres sont : les généralités sur les liaisons chimiques, l'interaction ionique, la liaison atomique, les autres types de liaisons, l'état solide, les méthodes physiques d'étude des structures des molécules, des notions de spectroscopie moléculaire, les méthodes chimiques d'étude des structures et la structure des édifices d'atomes. Plusieurs chapitres sont accompagnés d'exercices fort bien choisis, malheureusement l'auteur ne donne ni les corrections, ni les résultats. On le regrette car les étudiants hésitent à faire des problèmes quand ils ne possèdent pas les réponses exactes. – De nombreux tableaux et figures très soignés accompagnent le texte et en augmentent encore la clarté.

D. Monnier

Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces. Von G. L. GAINES jr. XIV + 386 Seiten. Interscience, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 105 s. – Monomolekulare Filme an der Grenzfläche Flüssigkeit–Gas sind Gegenstand technischer Anwendung und zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen. Steigendes Interesse finden sie als Ausgangspunkt für den gezielten Aufbau von Systemen in molekularen Dimensionen. Im vorliegenden Buch werden, nach einer kurzen historischen Einleitung und Betrachtung der Verhältnisse an einer Flüssigkeitsoberfläche, zunächst ausführlich die experimentellen Methoden der Herstellung und der Messung der Eigenschaften von Grenzflächenfilmen beschrieben. Diese Eigenschaften, wie Stabilität, Grenzflächenpotential, Viskosität eines gespreiteten Films, werden gesondert diskutiert. Nach diesen allgemein gehaltenen Kapiteln wird das Verhalten langkettiger Alkohole, Säuren, Amine, verzweigter und ungesättigter Verbindungen und von Proteinen und Polymeren behandelt. Weitere Kapitel über gemischte Grenzflächenfilme, Reaktionen an Filmen und die Übertragung von Filmen auf feste Träger folgen. Ein kurzes Schlußkapitel deutet die Anwendung von Grenzflächenfilmen in Wissenschaft und Technik an. – Das Buch ist in leicht verständlicher, flüssiger Form geschrieben, wenn auch, bedingt durch die Gliederung, Wiederholungen gelegentlich vorkommen. Auf experimentelle Schwierigkeiten und theoretische Probleme, z. B. auf Fehler in den Angaben des Flächenbedarfs von bestimmten Molekülen in der älteren Literatur aufgrund der oft schwierigen Bestimmung des Kollapspunktes im Schub-Flächen-Diagramm oder auf die unbefriedigende Interpretation von beispielsweise Viskositätsmessungen an Filmen, wird nachdrücklich hingewiesen. Die sorgfältige Darstellung, die den Zugang zu der schwer zu überschauenden Literatur sehr erleichtert, ist zur Einführung in dieses experimentell diffizile Arbeitsgebiet gut geeignet.

D. Möbius

Macromolecules in Solution. Von H. MORAWETZ. High Polymers, Vol. 21. XVI + 495 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 125 s. – Der Band erscheint in der Reihe «High Polymers», der umfassenden Sammlung von Monographien der makromolekularen Chemie. Das Verhalten hochmolekularer Verbindungen in Lösung wurde in dieser Reihe im 2. Band 1950 (2. Auflage) bereits behandelt. Seither ist aber mit der Theorie von FLORY und der Synthese isotaktischer Vinylpolymere das Verständnis des Verhaltens von makromolekularen Stoffen in Lösung wesentlich vertieft worden. Die Monographie entspricht deshalb einem Bedürfnis. Die Chemie hochmolekularer Verbindungen ist in den letzten Jahren von zwei unabhängigen Seiten erforscht worden, einerseits von den synthetischen Polymeren her, anderseits von der Molekularbiologie. MORAWETZ bemüht sich, beide Richtungen unter einheitlichem Gesichtspunkt darzustellen. Nach einem einführenden Kapitel, in welchem die physiko-chemischen Unterschiede zwischen hoch- und niedermolekularen Stoffen dargelegt werden, handelt das 2. Kapitel von der Löslichkeit von Makromolekülen. Das 3. Kapitel befaßt sich mit der Konfiguration der Kettenmoleküle, das 4. mit Gleichgewichten in verdünnten Lösungen. Dann folgen Kapitel über optische Eigenschaften, innere Reibung, Polyelektrolyte, molekulare Assoziation und Reaktionsfähigkeit hochmolekularer Verbindungen. Eine eingehende Darstellung physiko-chemischer Erscheinungen, wie sie dieses Buch anstrebt, kann auf wenig anschauliche mathematische Formulierungen und Ableitungen nicht verzichten. Das Buch von MORAWETZ vermittelt aber auch gute Vorstellungen der vielen verschiedenartigen Phänomene. Es eignet sich deshalb für fortgeschrittene Studenten und Chemiker, die ihre Kenntnisse über die Eigenschaften hochmolekularer Verbindungen in Lösung erweitern wollen.

P. von Tavel

Die Erhaltung der Lebensmittel. Von J. SCHORMÜLLER. XXVII + 927 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1966. Gebunden DM 139,–. – Der Erhaltung von Lebensmitteln in ihrem Nährwert kommt nicht nur im Hinblick auf die Versorgung großer Bevölkerungszentren, sondern auch für die Versorgung von Hungergebieten immer größere Bedeutung zu. Lange Transportwege und ausgedehnte Lagerdauer zwingen den Lebensmittel-Technologen, das ihm zur Verfügung stehende Wissen ältesten und neuesten Datums systematisch auszunützen, um so mehr, als heute auch in unseren Breitengraden noch rund 20% der Lebensmittel aus irgendeinem Grund der Verderbnis anheimfallen oder sonstwie verlustig gehen. Das vorliegende Werk von J. SCHORMÜLLER kann in seiner Art der umfassenden Zusammentragung dieser vielfältigen Kenntnisse nicht anders als vorbildlich bezeichnet werden. Es ist dem Autor gelungen, nicht nur praktisch lückenlos die allgemeinen und besonderen Probleme der Konservierung darzustellen, sondern er versteht es zugleich, diese Mannigfaltigkeit übersichtlich zu ordnen und zu einer spannenden Lektüre zu gestalten. Als Zeichen der Vielfalt mag gewertet werden, daß er sogar den Rumtopf des Feinschmeckers sachkundig zu beschreiben weiß. Das Buch ist in drei Hauptabschnitte eingeteilt. Der Erhaltung der Lebensmittel mit chemischen und mit physikalischen Verfahren ist der größte Teil des Werkes gewidmet, wobei nicht nur die neuesten Verfahren, wie die Strahlenbehandlung von Lebensmitteln, eine ausgedehnte Behandlung erfahren, sondern auch älteste Konservierungsmethoden nach neuesten Gesichtspunkten erläutert werden, wie zum Beispiel das Räuchern. Die Behandlung der eigent-

lichen chemischen Konservierungsstoffe nimmt weniger als ein Zehntel der Seitenzahl des Buches ein, was zur Hoffnung Anlaß gibt, daß auch ihre praktische Bedeutung immer kleiner werde. Im letzten Abschnitt befaßt sich der Autor mit der Verpackung der Lebensmittel, die ja oft entscheidend zu deren Haltbarkeit beiträgt. Die verschiedenen Verpackungsmaterialien erfahren eine schöne zusammenfassende, wenn vielleicht auch etwas kompilatorische Darstellung. Das Buch gehört seiner Bedeutung nach in die Hand eines jeden, der sich mit dem Problem der Haltbarmachung von Lebensmitteln in irgendeiner Form befaßt, sei es von der wissenschaftlichen, von der industriellen oder von der amtlich-analytischen Seite her.

E. Baumgartner

Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 4: *Collagen to Dialysis*. Herausgegeben von H.F. Mark, N.G. Gaylord und N.M. Bikales. XIV + 862 Seiten. Interscience Publishers, a division of Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 375 s. Subskriptionspreis 300 s. – Der vorliegende 4. Band des gigantischen Werkes über Kunststoffe, Harze, Kautschuke und Fasern behandelt die Titel «Collagen» bis «Dialyse» auf 862 Seiten. Nicht weniger als 33 Mitarbeiter aus Universitäten und der Industrie haben die einzelnen Stichwörter bearbeitet. Darunter fallen eine Reihe wichtiger Produkte und Prozesse, wie die Kolloide, Compounding, die verschiedenen Arten der Polymerisation und Kopolymerisation. Von den Naturfasern wird die Baumwolle vom Standpunkt ihrer Herkunft, Kultur und Chemie eingehend behandelt. Weitere Kapitel sind den Kältemitteln und der Cyanäthylierungsreaktion gewidmet. Unter den praktischen Anwendungen von Kunststoffen sind die Anwendungen in der Zahnheilkunde ausführlich beschrieben. Aus der großen Reihe der einzelnen Kapitel fallen einige durch besonders gute Darstellung auf, wie die Kondensationspolymerisation von Natta, die Kopolymerisation von Ham, die Vernetzung von Shultz, die Cyclopolymerisation von Butler sowie die Kapitel über Depolymerisation und Abbau. Auch das Kapitel über Kolloide zeichnet sich durch gute Darstellung aus. Die Ausstattung des Buches ist wie bei den früheren Bänden vorzüglich; vor allen Dingen ist der klare Druck und die exakte Formeldarstellung hervorzuheben. Erfreulich ist, daß die einzelnen Bände in rascher Folge erscheinen, so daß einer Überalterung des Werkes weitgehend vorgebeugt ist. – Auch der vorliegende neue Band wird von allen Fachgenossen sehr begrüßt werden.

H. Hopff

Alfred Werner, *Founder of Coordination Chemistry*. Von G. B. Kauffman. XVI + 127 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Steif geheftet DM 24,–. – Die Geschichte der Chemie wird leider an den Schweizer Hochschulen weder in Lehre noch in der Forschung ihrer Bedeutung gemäß berücksichtigt. Dies ist wohl auch der Grund, daß zur 100jährigen Wiederkehr des Geburtstages eines der bedeutendsten Schweizer Chemikers eine von amerikanischer Seite verfaßte und englisch geschriebene Werner-Biographie erschienen ist. Der Verfasser, der Alfred Werner nicht gekannt hat, hat versucht, die historische Persönlichkeit Werners auf Grund einer dichten Reihe von Tatsachen, Ereignissen, Wesenszügen, Reaktionen und Motiven lebendig darzustellen. Das Anekdotenhafte überwiegt. Dabei ist die Schilderung der ganzen wissenschaftlichen und geistigen Atmosphäre, wie sie um die Jahrhundertwende in Zürich herrschte und in die ganze Welt ausstrahlte, unterblieben. Auch Werners Werk ist entschieden zu kurz gekommen. Diese kritischen Bemerkungen sollen aber den eigentlichen Wert der vorliegenden, an sich fesselnd geschriebenen Werner-Biographie keineswegs herabmindern. Kindheit, Studienjahre, erste Erfolge in der Forschung, Heim und Familie, Werner als Lehrer, der Nobelpreis u.a.m. werden Kapitel um Kapitel zu einem glänzenden Filmstreifen vereinigt. Wertvolles Bildmaterial ergänzt die Arbeit.

E. Rey

hmo *Hückel Molecular Orbitals*. Von E. Heilbronner und P.A. Straub. 816 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Loseblattheftung DM 72,–. – Tabellenwerke wie dasjenige von Heilbronner und Straub setzen auch denjenigen Chemiker, welcher nicht über eine elektronische Rechnungsmaschine verfügt oder deren Benützung als zu umständlich empfindet, instand, trotzdem das Hückel-Verfahren zu gebrauchen. Das Werk enthält die notwendigen numerischen Daten zu einer reichhaltigen und geschickten Auswahl von π-Elektronen-Systemen von Kohlenwasserstoff-Molekülen, -Radikalen und -Ionen. Aufgrund der ebenfalls beigefügten Polarisierbarkeitsgrößen ist der Übergang zu heteroatomhaltigen Molekülen störungsmäßig leicht und übersichtlich. – Eine knappe Einleitung erläutert die Verwendungsmöglichkeiten der Tabellen unter Anführung von Beispielen.

H. Labhart

Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer), Vol. 9: *Ferroelectrics to Foams*. 2nd Edition. Herausgegeben von A. Stande. XVI + 901 Seiten. Interscience Publishers, a divison of Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 338 s. Subskriptionspreis 260 s. – In rascher Folge ist nun auch der 9. Band der *Encyclopedia of Chemical Technology* erschienen, der die Stichworte «Ferroelectrics» bis «Foams» auf 901 Seiten behandelt und an dem nicht weniger als 60 Mitarbeiter aus Hochschulen und der Industrie mitgewirkt haben. Die Namen der Mitarbeiter bürgen für eine sachverständige Behandlung der einzelnen Gebiete, wobei nicht immer der neueste Stand der Technik berücksichtigt ist. Viele wichtige Produkte und Prozesse sind in diesem Band behandelt: die künstlichen Düngemittel, die synthetischen und pflanzlichen Faserstoffe, Filme, Geruchs- und Geschmackstoffe, Flotation und die Fluorverbindungen. Letztere sind sowohl nach der Herstellung wie auch nach den Eigenschaften sehr ausführlich behandelt und geben dem Leser ein umfassendes Bild dieser Körperklasse. Bei den Fluoreszenzfarbstoffen kommt die Chemie leider zu kurz. Während die wirtschaftliche Seite, die Theorie der Fluoreszenz und die Fluoreszenz-Kolorimetrie eingehend beschrieben werden, ist über die Herstellung von fluoreszierenden Pigmenten fast nichts erwähnt. Das betreffende Kapitel nimmt nicht einmal eine ganze Seite ein. Man vermißt hier eine etwas ausführlichere Darstellung der chemischen Grundlagen dieser Farbstoffklasse. – Druck und Ausstattung des Buches sind wie in den vorhergehenden Bänden vorzüglich. – Man kann bei der sorgfältigen Redaktion der bisher erschienenen Bände nur wünschen, daß dieses ausgezeichnete Werk in nicht allzu langer Zeit fertiggestellt wird. Es wird dann eine ausgezeichnete Übersicht über das große Gebiet der chemischen Technologie darstellen.

H. Hopff

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Flammfestmachen von Kunststoffen. Von H. Vogel. Technologie der makromolekularen Chemie; Hilfsstoffe der Kunststofftechnik. 188 Seiten. Verlag Hüthig, Heidelberg 1966. Gebunden DM 17,80.

Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. 16. Verschiedene Autoren. Herausgegeben von D.D. Eley, H. Pines und P.B. Weisz. XII + 290 Seiten. Academic Press, New York/London 1966. Gebunden $ 13.00.

Die Anwendung der paramagnetischen Elektronenresonanz in der Chemie. Von L.A. Bljumenfeld, W.W. Wojewodski und A.G. Semjonow. Technisch-physikalische Monographien, Band 19. 308 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1966. Gebunden MDN 55,–.

The Chemistry of the Metallic Elements. Von D. Steele. The Commonwealth and International Library. XIV + 138 Seiten. Pergamon Press, Oxford / London / Edinburgh / New York / Toronto / Paris / Braunschweig 1966. Steif geheftet 21 s.

Programmed Temperature Gas Chromatography. Von W.E. Harris und H.W. Habgood. XVI + 305 Seiten. Verlag Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 83 s.

Advances in Protein Chemistry, Vol. 21. Von C.B. Anfinsen, M.L. Anson, J.T. Edsall und F.M. Richards. VIII + 451 Seiten. Academic Press, New York/London 1966. Gebunden $ 16.75.

Treatise on Analytical Chemistry. A Comprehensive Account in Three Parts. Part II: *Analytical Chemistry of Inorganic and Organic Compounds*, Vol. 4. Von I.M. Kolthoff und P.J. Elving. XX + 452 Seiten. Interscience, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 130 s.

Advances in Photochemistry, Vol. 4. Von W.A. Noyes, G.S. Hammond und J.N. Pitts. X + 274 Seiten. Interscience, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 84 s.

Das Kalium und die Qualität landwirtschaftlicher Produkte (Weizen, Mais, Hopfen, Gerste). Verschiedene Autoren. Bericht über das 4. Regional-Kolloquium des Internationalen Kali-Institutes, Belgrad 1965. 210 Seiten. Verlag Internationales Kali-Institut, Bern. Broschiert Fr. 10.–.

Contribution à l'étude de l'électrode à oxygène. Von J.-C. Sohm. Publications scientifiques et techniques du ministère de l'air, nº 425. 61 Seiten. Herausgegeben vom Service de Documentation Scientifique et Technique de l'armement, Paris 1966. Broschiert.

Etude de l'effet des ultra-sons sur la combustion d'un jet d'hydrocarbures liquides. Von L. Charpenet. Publications scientifiques et techniques du ministère de l'air, nº 424. 78 Seiten. Herausgegeben vom Service de Documentation Scientifique et Technique de l'Armement, Paris 1966. Broschiert.

Thermoanalytical Methods of Investigation. Von P. D. GARN. XVI + 606 Seiten. Academic Press, New York/London 1965. Gebunden $ 19.50.

Die Kulturpflanze. Berichte und Mitteilungen aus dem Institut für Kulturpflanzenforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin in Gatersleben, Band XIII. Schriftleitung: S. DANERT. 800 Seiten. Akademie-Verlag, Berlin 1965. Broschiert MDN 150,–.

Handbuch der analytischen Chemie. Herausgegeben von W. FRESENIUS und G. JANDER. 3. Teil: *Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden.* Band IV a β δ, *Elemente der vierten Hauptgruppe II–IV, Germanium, Blei.* Bearbeitet von G. KRAFT. XVI + 222 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Gebunden DM 64,–.

Die Mineralien der Schweiz. Ein mineralogischer Führer. Von M. WEIBEL. 175 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1966. Gebunden Fr. 23.–.

Physical Chemistry. Von F. DANIELS und R. A. ALBERTY. 3. Auflage. XIV + 767 Seiten. Verlag Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 75 s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

Lanasol-Farbstoffe, eine neue Farbstoffklasse für Wolle

Allgemeines: Unter der Bezeichnung Lanasol-Farbstoffe bringt die CIBA Aktiengesellschaft, Basel, eine Reihe neuartiger Reaktivfarbstoffe für das Färben von Wolle in den Handel, die sich konstitutionsmäßig von bisherigen Reaktivtypen unterscheiden und die sich vor allem durch folgende Eigenschaften auszeichnen: höchste Naßechtheiten, auch in sehr vollen Tönen; nur geringe Beeinflussung der Naßechtheiten durch Chlorierung und andere Antifilzverfahren; hohe Brillanz und Reinheit; einfaches Färbeverfahren im wollschonenden Bereich *p*H 4,5 bis 5; bei 80 °C, bei Kochtemperatur sowie unter HT-Bedingungen applizierbar.

Sortiment: Das Sortiment wird aus den fünf folgenden Marken bestehen: Lanasolgelb 4G, Lanasolorange G, Lanasolrot B; Lanasolrot 5B, Lanasolblau 3R.

Einsatzgebiete: Die Lanasol-Farbstoffe eignen sich für das Färben von Wolle in allen Verarbeitungsstadien sowie für das Färben von Naturseide. Bisher konnten auf Wolle viele brillante Nuancen nicht mit den heute verlangten hohen Echtheiten – insbesondere Licht- und Naßechtheiten – erzielt werden. Obwohl sich mit Reaktiv- und schwach sauer ziehenden Wollfarbstoffen brillante Töne erzielen lassen, genügen in vielen Fällen, besonders auf chloriertem Material, die Naßechtheiten den heutigen Anforderungen nicht mehr. *Die Lanasol-Farbstoffe bieten nunmehr die Möglichkeit, sehr tiefe und brillante Färbungen mit außerordentlich hohen Echtheiten herzustellen; die Färbungen widerstehen auch einer Mehrfachwäsche, sogar bis zu 85 °C. Auch auf filzfest ausgerüsteter Wolle erhält man höchste Echtheiten.*

Haupteinsatzgebiete: Lanasol-Farbstoffe werden dort eingesetzt, wo höchste Echtheiten verlangt werden, insbesondere für filzfest ausgerüstete Wolle, wie z. B. Hand- und Maschinenstrickgarne, Damenkleiderstoffe und spezielle Wirkwaren.

®*Albegal B*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein neues Egalisiermittel für die Wollfärberei mit einem breiten Anwendungsbereich: Färben von Wolle mit Reaktivfarbstoffen; Färben von Wolle unterhalb der Kochtemperatur; Überwindung der Faserunegalität *(tippy wool);* Aufhellen und Egalisieren von Fehlfärbungen; Erzielen von Zweitoneffekten.

Albegal B ist sowohl farbstoff- als auch faseraffin; es zieht auf die Wolle auf und vermag dort Faserunegalitäten zu überwinden. – Zudem zeigt Albegal B eine gute Netzwirkung, so daß mit trockenem Material eingefahren werden kann. Albegal B ist für das Färben mit den neuen ® Lanasol-Farbstoffen erforderlich und bietet interessante Vorteile bei ® Cibacron-, ® Cibacrolan-, ® Neolan-, Chromecht- sowie Sauren Wollfarbstoffen, wie z. B. das Färben bei Temperaturen von 80 °C.

®*Cibacet-* bzw. ®*Terasilrot 2GL* md Gran. ist eine neue gelbstichige Rotmarke unseres Dispersionsfarbstoff-Sortiments. Terasilrot 2GL stellt die erste Rotmarke unserer Polyesterfarbstoffreihe dar, die auch das Färben nach dem Trichromieverfahren ermöglicht. Insbesondere zum Färben von Polyester-Wolle-Mischungen bildet dieser Farbstoff eine bedeutende Erweiterung unseres Angebots.

Eigenschaften: Wertvoller Kombinationsfarbstoff; gut aufbauend; gute Wollreserve; zum Einsatz in Permanent-Preß-Artikeln geeignet.

Echtheiten: sehr gut lichtecht; hervorragend sublimierecht; sehr gute Gebrauchs- und Fabrikationsechtheiten.

Das Cibacet-Sortiment wird um eine sehr gut lichtechte Rotmarke erweitert, die zum Färben von Sekundär- und Triacetatfasern empfohlen wird.

Eigenschaften: sehr gut aufbauend; gute Dispersionsstabilität.

Echtheiten: sehr gut lichtecht, gute Naßechtheiten, gute Abgasechtheit.

®*Uvitex SK und Uvitex SOF*, Originalprodukte der CIBA, sind optische Aufheller für den Einsatz in Waschmitteln mit hervorragenden Licht-, Wasch-, Säure- und Chlorechtheiten. Beide Produkte eignen sich hervorragend für das Aufhellen von Textilien im Waschbad. Polyamidfasern werden sehr stark, Polyester-, Acetat-, Triacetat-, Cellulose-, Polypropylen- und Polyvinylalkoholfasern deutlich bis stark aufgehellt. Die Stabilität in hypochlorit-, chlorisocyanat- und perborathaltigen Waschbädern ist hervorragend. Die beiden Aufheller unterscheiden sich im aspektverbessernden Einfluß auf gesprühte Waschmittel, in der Stärkebewertung und im Verhalten in hydrosulfithaltigen Waschbädern. Letztere können die Wirksamkeit von Uvitex SK etwas beeinträchtigen, während Uvitex SOF beständig ist. Uvitex SOF besitzt zudem eine höhere Faseraffinität bei tieferen Waschtemperaturen.

Xylenechtrot P-2B *

In Erweiterung ihres bekannten Xylenecht-P-Sortiments bringt die SANDOZ AG, Basel, das einheitliche, blaustichige Xylenechtrot P-2B * heraus, das sich neben den für das Sortiment typischen Echtheiten durch seine Brillanz auszeichnet. Das neue Produkt eignet sich als Selbstfarbe auf Wolle, synthetischen Polyamidfasern und Seide wie auch für Kombinationen, insbesondere zur Herstellung reiner Grau- und Brauntöne. Spezielle Erwähnung verdienen seine Carbonisierechtheit und Resistenz gegenüber der milden alkalischen Walke. Die Eignung für die HT-Färbung (106 °C), die Unempfindlichkeit gegenüber Eisen oder Kupfer, die perfekte Chlorechtheit und Weißreserve von Baumwolle, Viscose- und Acetatreyon eröffnen Xylenechtrot P-2B * ebenso weite wie qualifizierte Anwendungsmöglichkeiten. – Musterkarte 1303, Band I: «Säure- und Säurealizarinfarbstoffe», Zirkular 1419.

®*Drimarenbrillantgrün X-3G* *
Drimarenbrillantgrün Z-3G *

Eine besonders wertvolle Ergänzung erfuhren die beiden Reaktivfarbstoffsortimente der SANDOZ AG, Basel, mit dem lebhaften, reinen Drimarenbrillantgrün X-3G * bzw. Z-3G *. Der neue Farbstoff der Phthalocyaninreihe eignet sich sowohl für das Ausziehals auch für Foulardverfahren und für den Druck auf natürlichen und regenerierten Cellulosefasern. Als einheitliches Produkt ist es Farbstoffmischungen aus Gelb- und Blaukomponenten färberisch deutlich überlegen. Applikationstechnisch verhält sich der neue Farbstoff wie die bekannten Drimaren-X- bzw. Z-Farbstoffe: Hohe Ausziehund Fixierwerte kennzeichnen ihn im Ausziehverfahren, als Z-Farbstoff ist er für die meisten halb- und vollkontinuierlichen Foulardverfahren geeignet, seine Druckpasten zeigen die bekannte Beständigkeit der Drimaren-Z-Gamme. Die Färbungen und Drucke sind sehr gut naßecht, lösungsmittel- und mercerisierbeständig und werden in Nuance und Lichtechtheit durch die gebräuchlichen Harzausrüstungen kaum beeinflußt. Kombinationen mit Drimarengelb X-R * oder Drimarentürkis X-2G * zeigen kein «catalytic fading». – Musterkarten-Nachträge: 4349 zur Musterkarte 1451. Drimaren X; 4350 zur Musterkarte 1396, Drimaren Z, Druck; 4358 zur Musterkarte 1400, Drimaren Z, Kontinuierliche Färbung.

® Lanasol ist ein der CIBA markenrechtlich geschützter Produktename.

® Registrierte Marke.

* Der SANDOZ AG in zahlreichen Industrieländern patentrechtlich geschützt.

CHIMIA

Volumen 20 Fasc. 11 1966 Pag. 379–410

Beziehungen zwischen Struktur und Polymerisierbarkeit von Monomeren

Von H. Lüssi

Forschungslaboratorium der Emser Werke AG, Domat/Ems GR

Summary

The factors which determin the polymerisability of monomers are reviewed and discussed. Except for the case of 1,2-disubstituted ethylene derivatives nonpolymerisability is always due to an unfavorable position of the polymerisation equilibrium. The free energy of the ring opening polymerisations is chiefly determined by the ring strain in the monomer and the repulsion of hydrogene atoms in the monomer and polymer. Polymerisations of carbon heteroatom double bonds are only feasible when the bond energy of the formed σ-bond is higher than the energy of the opened π-bond, and when the linear polymer is more stable than the corresponding cyclic trimer and tetramer. A high bond energy difference favors the polymerisation of carbon double bonds. This is reflected by the ease with which polymerisations of vinyl compounds take place. Steric strain in the formed polymer lowers the ceiling temperature of 1,1-disubstituted ethylene derivatives, some of them being no more polymerisable. The inability of the 1,2-substituted isomers for the formation of high polymers is the result of the slowness of propagation due to low reactivity of the double bond and to steric hindrance in the transition state. Alkyl groups as β-substituents give rise to strong chain transfer. The lack of polymerisability found with tri- and tetrasubstituted ethylenes is understood in a similar manner. The exceptional behavior of fluorine as a substituent results from its smallness and its high elektronegativity.

Zusammenfassung

Ringspannungen und konformative Wechselwirkungen sind die treibenden Kräfte bei Ringöffnungspolymerisationen. Dies erklärt die geringe Polymerisationsneigung der ungespannten fünf- und sechsgliedrigen Ringe und die schlechtere Polymerisierbarkeit der substituierten, verglichen mit den unsubstituierten zyklischen Verbindungen.

Polymerisationen über Doppelbindungen werden hauptsächlich durch die Bindungsenergiedifferenz der σ- und π-Bindung ermöglicht. Dieser Energiebetrag ist bei C—C- und C—S-Doppelbindungen relativ groß. Deren Polymerisationen sind stark begünstigt und meist leicht durchführbar. Bei den C—O- und C—N-Doppelbindungen ist diese Energiedifferenz klein. Aliphatische Aldehyde lassen sich zwar noch polymerisieren, weisen aber eine tiefe «Ceiling»-Temperatur auf. Infolge der Dreiwertigkeit des Stickstoffs wird die Polymerisation der Aldimine durch intramolekulare Abstoßungskräfte verhindert. In einigen Fällen tritt Bildung zyklischer Trimerer auf, eine allgemein bei Kohlenstoff-Heteroatomdoppelbindungen zu beachtende Alternative. C—N-Doppelbindungen konnten daher nur in seltenen Spezialfällen polymerisiert werden. Da N—N-π-Bindungen stabiler als N—N-σ-Bindungen sind, ist die Azogruppe nicht polymerisierbar.

Während sich praktisch alle Vinylverbindungen polymerisieren lassen, wird bei den Vinylidenverbindungen die «Ceiling»-Temperatur durch sterische Spannungen im Polymermolekül herabgesetzt. Wie zu erwarten, wird dieser Effekt mit wachsender Sperrigkeit der Substituenten größer. Bei den 1,2-disubstituierten Äthylenderivaten ist die Wachstumsgeschwindigkeit gegenüber der Abbruchs- und Übertragungsgeschwindigkeit, infolge sterischer Hinderung im Übergangszustand und verringerter Reaktivität der Doppelbindung, herabgesetzt. Dadurch wird die Entstehung höher polymerer Produkte verhindert.

1. Einleitung

Polymerisationen lassen sich für alle Verbindungen formulieren, deren Moleküle Ringe oder Doppelbindungen enthalten. Folglich stellt ein großer Teil, vor allem der organischen Substanzen, potentiell polymerisierbare Monomere dar. Tatsächlich konnten aber zahlreiche der in Frage kommenden Verbindungen bis heute nicht polymerisiert werden.

Bei der Bedeutung, die der Polymerisation sowohl in theoretischer als auch in technischer und wirtschaftlicher Beziehung zukommt, ist die Abklärung der Ursachen für diesen Tatbestand von erheblichem Interesse.

2. Grundlagen*

Polymerisationen sind bekanntlich Kettenreaktionen. Im Gegensatz zur Bildung makromolekularer Substanzen durch Polykondensation oder Polyaddition reagieren bei der Polymerisation die Monomermoleküle nicht un-

* Die folgende kurze Skizzierung der Polymerisationskinetik und -thermodynamik muß sich naturgemäß auf das zum Verständnis der nachfolgenden Ausführungen absolut Notwendige beschränken. Für eingehendere Darstellungen sei auf die zitierte Literatur und auf Standardwerke (z.B.[1–3]) verwiesen.

[1] L. Küchler, *Polymerisationskinetik*, Springer-Verlag, Berlin 1951.

[2] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca (New York) 1953.

[3] B. Vollmert, *Grundriß der makromolekularen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin 1962.

mittelbar untereinander, sondern nur mit dem aktiven Ende der wachsenden Polymerkette:

$$P_j^* + M \rightarrow P_{j+1}^*$$

P_j^*, P_{j+1}^* = aktive Polymermoleküle vom Polymerisationsgrad j bzw. $(j+1)$
M = Monomermolekül

Der Polymerisationsmechanismus wird nach der Art des aktiven Kettenendes mit radikalisch, anionisch oder kationisch bezeichnet. Da in den meist wenig polaren Reaktionsmedien eher Ionenpaare als freie Ionen vorliegen, sind die beiden letzten Bezeichnungen mit Vorbehalt zu verwenden. Daneben sind aber auch Polymerisationen bekannt, die, wie die mit Ziegler-Natta-Katalysatoren ausgelösten, eindeutig komplexerer Natur sind.

Es hat sich gezeigt, daß oberhalb einer minimalen Kettenlänge die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen vom Polymerisationsgrad der aktiven Polymeren praktisch unabhängig sind. Dadurch lassen sich die Geschwindigkeiten des Wachstums v_w und der rückläufigen Depolymerisation v_d durch die folgenden Beziehungen beschreiben:

$$v_w = k_w[P^*][M] \quad (1)$$

$$v_d = k_d[P^*] \quad (2)$$

k_w und k_d bezeichnen die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten. $[P^*]$ stellt die Gesamtkonzentration an aktivem Polymeren dar, da auf eine Unterscheidung nach Polymerisationsgraden verzichtet werden kann.

Konsequenterweise nimmt das Massenwirkungsgesetz für das Polymerisationsgleichgewicht die einfache Form (3) an:

$$K = k_w/k_d = 1/[M]_{Gl} \quad (3)$$

Dainton und Ivin[4,5] haben als erste auf diese Beziehung und ihre praktische Bedeutung hingewiesen und haben gezeigt, daß die Gleichgewichtsmonomerkonzentration $[M]_{Gl}$ in einfacher Weise mit der Polymerisationsenthalpie und -entropie verknüpft ist [Gl. (4)].

$$-\ln K = \ln[M]_{Gl} = \Delta G^0/RT = \Delta H^0/RT - \Delta S^0/R \quad (4)$$

Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit v_{Br} und der Polymerisationsgrad des gebildeten Polymeren sind die beiden wichtigsten bei der Polymerisation direkt erfaßbaren Größen. Erstere ist in sehr guter Näherung gleich der Differenz der Wachstums- und Depolymerisationsgeschwindigkeit.

$$v_{Br} \simeq v_w - v_d = k_w[P^*][M] - k_d[P^*] = k_w[P^*]([M] - [M]_{Gl}) \quad (5)$$

Das Zahlenmittel des Polymerisationsgrads $\overline{P}_n$ ist definitionsgemäß gleich der Anzahl Monomermoleküle, die durchschnittlich pro Polymermolekül eingebaut wurden und ist dementsprechend auch durch das Verhältnis der Geschwindigkeit des Verbrauchs von Monomerem zur Summe der Geschwindigkeiten der Abbruchs- und Übertragungsreaktionen (v_a bzw. $v_{ü}$), mit denen das Polymerwachstum beendet wird, gegeben.

$$\overline{P}_n = (d[M]/dt)/(d[P^*]/dt) = v_{Br}/(\Sigma v_a + \Sigma v_{ü}) \quad (6)$$

Das Kernproblem der Polymerisationskinetik besteht darin, für die vorkommenden Geschwindigkeiten die jeweils gültigen kinetischen Ausdrücke einzusetzen und die meist nicht unmittelbar bestimmte Konzentration an aktivem Polymerem durch erfaßbare Größen zu ersetzen.

Die Gleichungen (5) und (6) bilden eine genaue Umschreibung der Polymerisierbarkeit. Die Bildung höherpolymerer Produkte ist offensichtlich nur möglich, solange die Polymerisationsgeschwindigkeit wesentlich größer als die Summe der Abbruchs- und Übertragungsgeschwindigkeiten ist.

Eine dazu notwendige, aber nicht genügende Bedingung besteht darin, daß die vorliegende Monomerkonzentration höher sein muß als die Gleichgewichtskonzentration, d.h., daß die Polymerisation thermodynamisch möglich sein muß. Da fast alle Polymerisationen exotherm sind, steigt die Monomergleichgewichtskonzentration mit zunehmender Temperatur an und erreicht bei der «Ceiling»-Temperatur den Maximalwert des reinen Monomeren. Da das Polymerisationsgleichgewicht, wie alle chemischen Gleichgewichte, vom Reaktionsmechanismus unabhängig ist, stellt die «Ceiling»-Temperatur eine weitgehend absolute obere Grenze der Polymerisierbarkeit eines Monomeren dar.

Unterhalb der Ceiling-Temperatur wird die Gleichgewichtsmonomerkonzentration unbedeutend. Die Polymerisationsgeschwindigkeit und der Polymerisationsgrad werden dann maßgeblich durch die verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Dabei sind große Wachstumskonstanten und kleine Abbruchs- und Übertragungskonstanten für die rasche Bildung hochpolymerer Produkte wichtig. Bei tiefer Temperatur tritt eine untere Grenze der Polymerisierbarkeit auf, da die klein werdende Wachstumskonstante durch eine Erhöhung der Konzentration an aktivem Polymerem kompensiert werden muß, um eine minimale Polymerisationsgeschwindigkeit aufrechtzuerhalten. Die zur Verfügung stehenden Monomermoleküle verteilen sich dann auf eine große Zahl von wachsenden Ketten und die Polymerisationsgrade werden entsprechend klein. Bei radikalischen Polymerisationen tritt ein Abfall des Polymerisationsgrads mit sinkender Temperatur als Folge der höheren Aktivierungsenergie der Wachstumskonstanten, verglichen mit derjenigen der Abbruchskonstanten, ein. Auf diesen Umstand wurde erstmals von Schulz und Wittmer[6] hingewiesen.

[4] F.S. Dainton und K.J. Ivin, *Nature 162* (1948) 705.
[5] F.S. Dainton und K.J. Ivin, *Quart. Rev. 12* (1958) 61.
[6] G.V. Schulz und P. Wittmer, *Z. Physik. Chem. 41* (1964) 267.

Tabelle 1. Polymerisationswärmen zyklischer Verbindungen
(für die Umwandlung: reines flüssiges Monomeres →, amorphes Polymeres), vgl. auch [5,11]

Monomere	Ringgliederzahl 3	4	5	6	7	8
Cycloalkane*	−27,0	−25,1	−5,2	+0,7	−5,2	− 8,3
Zyklische Äther[5]	−22,6	−20,0[11]	−3,0[12]	+1.3		
Laktame[13]			−1,1	−2,2	−3,8	− 5,3
Zyklische Formale[11]			−6,2	0,0	−4,7	−12,8
1,2-Dithiacycloalkane[11]			−6,3	−0,5	−2,5	− 3,8

* Geschätzte Werte[7].

Da im Gegensatz zum Polymerisationsgleichgewicht die Geschwindigkeitskonstanten maßgeblich durch den Polymerisationsmechanismus bestimmt werden, ist das kinetische Verhalten eines Monomeren nur bedingt für dieses charakteristisch. Aus diesem Grund kommt in der nachfolgenden Diskussion der Polymerisierbarkeit den Gleichgewichten die wesentlich größere Bedeutung zu.

3. Ringöffnungpolymerisationen

Die Thermodynamik der Ringöffnungspolymerisationen wurde eingehend von DAINTON, DEVLIN und SMALL[7] für die hypothetische Polymerisation der Cycloalkane auf Basis einer halbempirischen Abschätzung der Polymerisationsenthalpien und -entropien diskutiert. SMALL[8] hat diese Diskussion anschließend auf die praktisch wichtigeren heterozyklischen Systeme erweitert. In Abbildung 1 sind die geschätzten freien Polymerisationsenthalpien der unsubstituierten Cycloalkane in Abhängigkeit von der Ringgröße dargestellt. Das gezeigte Verhalten ist für alle Verbindungen, die hauptsächlich Kohlenstoffatome als Ringglieder besitzen, charakteristisch.

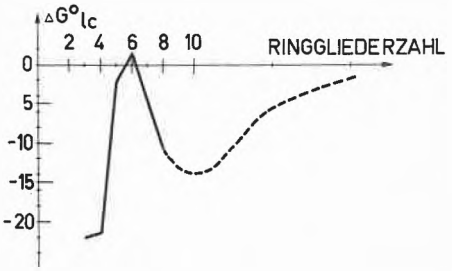


Abb. 1. Abhängigkeit der freien Polymerisationsenthalpie von der Ringgröße bei Cycloalkanen[7]

Die Interpretation der Resultate[7] ist im wesentlichen sehr einfach. Die Polymerisation der kleinen drei- und viergliedrigen Ringe wird durch die Ringspannung im Monomeren stark begünstigt. Diese Spannungen nehmen beim Übergang zum Fünferring stark ab und fehlen im Sechserring ganz. Die Polymerisation der größeren sieben- bis zwölfgliedrigen Ringe wird durch die gegenseitige Abstoßung der Wasserstoffatome, von welchen mehrere in das Innere des Ringes zu liegen kommen, gefördert. Da sich sehr große Ringe vom linearen Polymeren kaum mehr unterscheiden, nähert sich die freie Polymerisationsenthalpie mit wachsender Ringgliederzahl schließlich dem Wert null.

Das umfangreiche experimentelle Material bestätigt diese Vorstellungen (vgl. z.B.[5,8,9,10]). Während sich sowohl große als auch kleine Ringe im allgemeinen gut polymerisieren lassen, gelingt die Polymerisation von fünf- und sechsgliedrigen Ringen entweder nicht, oder nur zu einem durch das Polymerisationsgleichgewicht gegebenen beschränkten Umsatz, und die so erhaltenen Produkte depolymerisieren beim Erhitzen zu Monomerem.

Die besprochene Theorie wird auch durch die in Tabelle 1 zusammengestellten Polymerisationswärmen, die für verschiedene Monomerreihen gemessen wurden, gestützt.

Die experimentell beobachtete Tatsache[9,10,14,15], daß substituierte Ringsysteme schlechter polymerisierbar sind als die unsubstituierten Grundkörper, wird durch die Theorie ebenfalls richtig wiedergegeben. Nach YUMOTO[16] und CUBBON[17] sollen Konformationseffekte das Gleichgewicht für die substituierte Verbindung nach der Monomerseite hin verschieben.

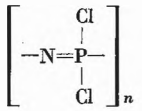
Für Ringe aus mehrheitlich anderen Atomen als denjenigen des Kohlenstoffs gilt die Regel, daß Fünfer- und Sechserringe besonders stabil und damit schlecht polymerisierbar sind, nicht mehr. In solchen Fällen sind oft achtgliedrige Ringe am beständigsten. Zur Illustration sind in Tabelle 2 die Polymerisationswärmen zyklischer Phosphornitrilchloride (I)[18] und die Gleichgewichtskonstanten für die Bildung zyklischer Methylsiloxane (II)[19]

[7] F.S. DAINTON, T.R.E. DEVLIN und P.A. SMALL, *Trans. Faraday Soc. 51* (1955) 1710.
[8] P.A. SMALL, *Trans. Faraday Soc. 51* (1955) 1717.
[9] H.K. HALL, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 6404, 6412.
[10] H.K. HALL und A.K. SCHNEIDER, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 6409.
[11] F.S. DAINTON, K.J. IVIN und D.A.G. WALMSLEY, *Trans. Faraday Soc. 56* (1960) 1784.
[12] K.J. IVIN und J. LEONARD, *Polymer 6* (1965) 621.
[13] M.P. KOZINA und S.M. SKURATOV, *Doklady Akad. Nauk SSSR 127* (1959) 561; *Chem. Abstr. 54* (1960) 284i.
[14] L.E. WOLINSKI und H.R. MIGHTON, *J. Polymer Sci. 49* (1961) 217.
[15] C.L. HAMERMESH und V.E. HAURY, *J. Org. Chem. 26* (1961) 4748.
[16] H. YUMOTO, *J. Chem. Physics 29* (1958) 1234.
[17] R.C.P. CUBBON, *Makromol. Chem. 80* (1964) 44.
[18] J.K. JACQUES, M.F. MOLE und N.L. PADDOCK, *J. Chem. Soc.* (1965) 2112.
[19] J.B. CARMICHAEL und R. WINGER, *J. Polymer Sci. A 3* (1965) 971.

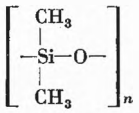
Tabelle 2. Abhängigkeit der Polymerisationswärme zyklischer Phosphornitrilchloride und der Depolymerisationsgleichgewichtskonstanten des Polydimethylsiloxans von der Ringgröße des Monomeren

Anzahl Grundbausteine pro Monomermolekül	Ringgröße	Phosphornitrilchloride Polymerisationswärme (kcal/Mol)[18]	Polydimethylsiloxan Depolymerisationsgleichgewichtskonstante (Mol/l)[19]
3	6	1,39 ± 0,12	0,024
4	8	0,86 ± 0,06	0,74
5	10	0,80 ± 0,06	0,55
6	12	0,26 ± 0,04	0,20
7	14	0 ± 0,05	0,051
8	16	0	0,021
9	18	0	0,012
10	20	0	0,008

durch Depolymerisation des linearen Polymeren zusammengestellt. Bemerkenswerterweise tritt bei letzterer, und damit auch bei ihrer Umkehrung, der Polymerisation zyklischer Siloxane, keine Reaktionswärme auf. Folglich werden hier die Gleichgewichte ausschließlich durch die Reaktionsentropien bestimmt. Nur das Hexamethylcyclotrisiloxan besitzt infolge Ringspannung eine Polymerisationswärme von etwa −3 bis −4 kcal/Mol und eine entsprechend kleine Bildungstendenz.



I



II

Achtgliedrige Ringe liegen auch im elementaren Schwefel und Selen vor. Da die Polymerisationen dieser Substanzen ausnahmsweise endotherm sind, tritt hier eine thermodynamisch bedingte untere Grenztemperatur («Floor»-Temperatur) auf (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3. Polymerisationswärme und -entropie von Schwefel und Selen

Monomer	ΔH (kcal/Mol)	ΔS (cal/°Mol)	Untere Grenztemperatur (°C)	Lit.
S_8	+3,17	+4,63	159	[20]
Se_8	+2,27	+5,47	83	[21]

Der praktischen Durchführung der thermodynamisch möglichen Ringöffnungspolymerisationen stehen kinetisch selten Hindernisse entgegen. Die meisten dieser Reaktionen können schon durch Erwärmen, eventuell unter Zusatz katalytischer Mengen von Wasser, Säuren oder Basen, ausgelöst werden. Nur die Cycloalkane konnten bisher in Ermangelung geeigneter Katalysatoren, noch nicht polymerisiert werden. Hingegen gelang die Polymerisation der Cycloolefine[22] vom Cyclobuten bis zum Cyclododecen mit Hilfe von Initiatoren des Ziegler-Natta-Typs auf Basis von Molybdän und Wolfram zu Produkten der allgemeinen Formel III.

$$-(CH_2)_n-CH=CH-(CH_2)_n-CH=CH-(CH_2)_n- \quad \text{III}$$

Lediglich beim Cyclohexen versagte die Reaktion, offensichtlich infolge der ungünstigen Lage des Gleichgewichts.

4. Polymerisationen über Doppelbindungen

4.1. Allgemeines

Dainton und Ivin[5] haben gezeigt, daß die Reaktionsentropien für alle Polymerisationen über Doppelbindungen etwa gleich sein sollten. Diese Regel stellt ein Analogon zur Troutonschen Regel dar. Sie beruht darauf, daß bei solchen Polymerisationen nur die translatorischen und äußeren rotatorischen Entropieanteile des Monomeren verloren gehen, während die innerrotatorischen und vibratorischen Entropieanteile im gebildeten Polymeren etwa erhalten bleiben, und daß die Massen und Trägheitsmomente der meisten Monomermoleküle in der gleichen Größenordnung liegen. Diese Regel bewirkt, daß die Lage des Polymerisationsgleichgewichts hauptsächlich durch die Polymerisationswärme bestimmt wird.

Die bei der Polymerisation von Doppelbindungen frei werdende Energie stammt zur Hauptsache aus der Differenz der Bindungsenergien der gebildeten σ-Bindung und der gelösten π-Bindung. Diese Energiedifferenz ist in erster Näherung durch die Art der an den Bindungen beteiligten Atome gegeben und läßt sich aus Literatur-

Tabelle 4. Abschätzung der bei Polymerisation frei werdenden Bindungsenergiedifferenzen

Doppelbindung	Bindungsenergiedifferenz
C=C	−19,5
C=O (CH_2O)	− 5,2
(RCHO)	+ 4,8
(R—CO—R)	+ 7,8
C=N	+ 1,0
N=N	+22,0

[20] A.V. Tobolsky und A. Eisenberg, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 780.
[21] A. Eisenberg und A.V. Tobolsky, *J. Polymer Sci. 46* (1960) 19.
[22] G. Natta, G. Dall'Asta, I.W. Bassi und G. Carella, *Makromol. Chem. 91* (1966) 87.

werten[23] abschätzen (vgl. Tab. 4). Bei der vergleichenden Diskussion der Polymerisationsenthalpien müssen zusätzliche Energiebeträge für die Resonanzstabilisierung der Doppelbindung, für die Änderung vorliegender Ringspannungen und konformativer Wechselwirkungen und für sterische Spannungen im Polymermolekül mitberücksichtigt werden.

4.2. Doppelbindungen an Heteroatomen

Die in Tabelle 4 zusammengestellten Bindungsenergiedifferenzen lassen ein Abfallen der Polymerisationswärme und damit der Polymerisationsgleichgewichtskonstanten in der Reihenfolge

$$C{=}C \gg C{=}O \simeq C{=}N \gg N{=}N$$

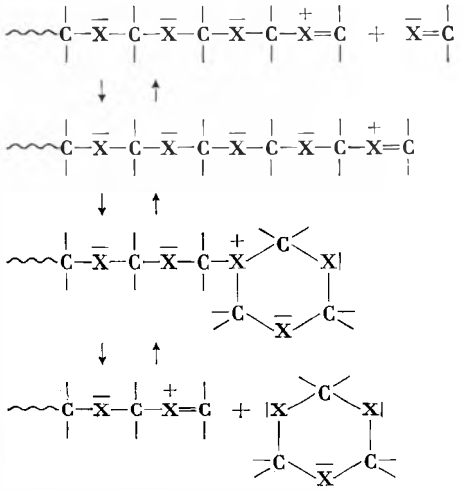
erwarten. Innerhalb der Gruppe der Carbonylverbindungen sollte zusätzlich die folgende thermodynamische Rangordnung der Polymerisierbarkeit auftreten:

$$H_2C{=}O > R{-}CH{=}O > R{-}CO{-}R$$

Die experimentellen Resultate bestätigen diese Aussage. Die einfachen Äthylenderivate lassen sich leicht polymerisieren unter Freisetzung von 17–24 kcal/Mol Polymerisationswärme. Formaldehyd polymerisiert ohne Schwierigkeiten[24a], die Polymerisationswärme des gasförmigen Monomeren beträgt aber nur 12,2 kcal/Mol[25] und das Polymere wird oberhalb etwa 130 °C instabil und depolymerisiert. Acetaldehyd und die höheren aliphatischen Aldehyde lassen sich nur noch bei tiefen Temperaturen (−70 °C) polymerisieren[24b], denn ihre «Ceiling»-Temperatur liegt bei etwa −30 bis −40 °C [26] und die Polymeren zerfallen schon bei Zimmertemperatur wieder zu Monomerem. Das Aceton kann entgegen früheren Angaben nicht polymerisiert werden[27]. Erwartungsgemäß wurde auch nie eine Polymerisation über die Azogruppierung beobachtet.

Bemerkenswerterweise polymerisieren halogenierte Aldehyde, wie Fluoral, Chloral, Mono- und Dichloracetaldehyd, außerordentlich leicht[24c] und ihre «Ceiling»-Temperatur liegt weit über 0 °C. Letzteres scheint auch für die Polymerisation der Carbonylgruppe α,β-ungesättigter Aldehyde, wie Acrolein[28] und Crotonaldehyd[29], zu gelten. Die Ursachen für dieses Verhalten sind nicht bekannt. Möglicherweise werden durch den induktiven Effekt der Halogenatome bzw. der sp^2-hybridisierten C-Atome die Bindungsenergien so verändert, daß die Polymerisationswärme heraufgesetzt wird.

Für die Polymerisierbarkeit der C-Heteroatom-Doppelbindungen ist noch ein weiterer Faktor wichtig. Das aktive Kettenende steht bei solchen Polymerisationen nämlich nicht nur mit dem Monomeren, sondern auch mit dem zyklischen Trimeren im Gleichgewicht. Die Einstellung solcher Gleichgewichte läuft, vor allem kationisch, leicht ab, wobei intermediär zyklische Oniumionen und durch das Heteroatom stabilisierte Carbeniumionen auftreten.



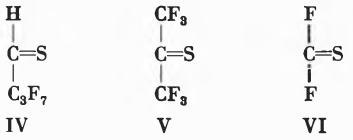
Dies führt dazu, daß Polymere nur dann gebildet werden, wenn sie nicht nur verglichen mit dem Monomeren, sondern auch verglichen mit dem zyklischen Trimeren thermodynamisch stabiler sind. Andernfalls weicht die Reaktion auf die Bildung des Trimeren aus. Die bei der Ringöffnungspolymerisation besprochenen Gesichtspunkte müssen daher auch bei den hier behandelten Polymerisationen berücksichtigt werden.

Beim Formaldehyd und Acetaldehyd können innerhalb des normalen Druck- und Temperaturbereichs Bedingungen gefunden werden, unter denen entweder die Monomeren, die zyklischen Trimeren (Trioxan, Paraldehyd) oder die linearen Polymeren beständiger sind, wodurch alle drei Formen ineinander übergeführt werden können (vgl. [30]).

Bei den Thioaldehyden sind die Monomeren nicht bekannt, sondern nur die zyklischen Trimeren (Trithiane) und die Hochpolymeren[24d]. Beim Thioaceton ist nur das zyklische Trimere bekannt, das sich auf Grund seines hohen Substitutionsgrades (s. Ringöffnungspolymerisation) nicht polymerisieren läßt. Dieses Verhalten deutet stark darauf hin, daß die C–S-σ-Bindung viel stabiler sein muß als die C–S-π-Bindung. Hingegen sind Perfluorthiobutyraldehyd (IV)[31], Fluorthioacylhalogenide,

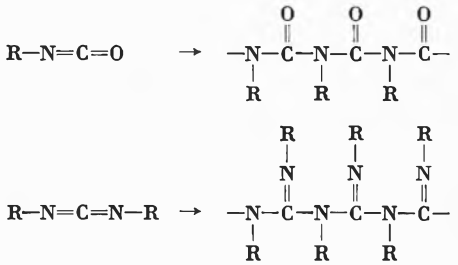
[23] H. A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1959, S. 172, Tab. 2.1.B.
[24] N. G. Gaylord, *High Polymers XIII: Polyethers*, Interscience, 1963; a) Teil I, S. 21 ff.; b) Teil I, S. 48–64; c) Teil I, S. 65 ff.; d) Teil III, S. 27 ff.
[25] F. S. Dainton, K. J. Ivin und D. A. G. Walmsley, *Trans. Faraday Soc. 55* (1959) 61.
[26] A. M. North und D. Richardson, *Polymer 6* (1965) 333.
[27] V. C. E. Burnop, *Polymer 6* (1965) 411.
[28] R. C. Schulz, G. Wegner und W. Kern, Vortrag und Diskussion, Makromolekulares Kolloquium, Freiburg im Breisgau 1966.
[29] V. V. Amerik, B. A. Krentsel und M. V. Shishkina, *Vysokomol. Soed. 7* (1965) 1713; *Chem. Abstr. 64* (1966) 3699a.
[30] L. Leese und M. W. Baumber, *Polymer 6* (1965) 269.
[31] B. C. Anderson, *J. Polymer Sci. B 4* (1966) 283.

Hexafluorthioaceton (V) und Thiocarbonylfluorid (VI)[32] als polymerisierbare Monomere beschrieben worden.

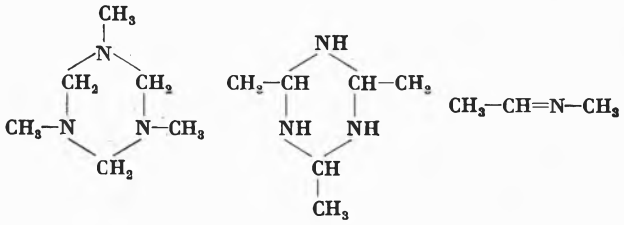


IV V VI

Bisher wurde nur in zwei Fällen eine Polymerisation von C—N-Doppelbindungen beschrieben, nämlich die anionische Polymerisation von Alkyl- und Arylisocyanaten zu N-substituierten Nylon-1[33] und die analoge Polymerisation der Carbodiimide[34].



Eine Polymerisation der Aldimine und der Schiffschen Basen wurde nie beobachtet. Die einfachsten Vertreter dieser Reihe, wie das N-Methylformaldimin (VII) und das Acetaldimin (VIII) sind nur in der Form der zyklischen Trimeren bekannt, während die stärker substituierten Homologen, vom N-Methylacetaldimin (IX) ab, in Monomerform vorliegen.



VII VIII IX

Dieses Verhalten kann damit gedeutet werden, daß die Bindungsenergiedifferenz eine Polymerisation noch erlauben würde, die gegenseitige Abstoßung der Wasserstoffatome aber bei den einfachsten Vertretern die Ringbildung begünstigt. Bei den höher substituierten wird diese dann durch die gegenseitige Abstoßung der Substituenten ebenfalls unterdrückt. Das verschiedene Polymerisationsverhalten der Aldehyde und Aldimine wäre folglich eine direkte Konsequenz der verschiedenen Wertigkeiten des Sauerstoffs und des Stickstoffs. Diese einfache Vorstellung wird durch Betrachtung der Kalottenmodelle gestützt.

[32] W. J. Middleton, H. W. Jacobson, R. E. Putnam, H. C. Walter, D. G. Pye und W. H. Sharkey, *J. Polymer Sci. A 3* (1965) 4115.
[33] V. E. Shashoua, W. Sweeny und R. F. Tietz, *J. Amer. Chem. Soc. 82* (1960) 866.
[34] G. C. Robinson, *J. Polymer Sci. A 2* (1964) 3901.

4.3. C—C-Doppelbindungen

4.3.1. Monosubstituierte Äthylenderivate

Die Polymerisation der Vinylverbindungen wird durch die hohe Bindungsenergiedifferenz zwischen der C—C-σ-Bindung und der C—C-π-Bindung thermodynamisch stark begünstigt. Trotz der Resonanzstabilisierung der Doppelbindung durch den Substituenten besitzen alle diese Monomeren eine beträchtliche Polymerisationswärme (vgl. Tab. 5).

Da sich die Enthalpien von Polymeren verschiedener Taktizität nur wenig unterscheiden und die Lösungswärmen relativ klein sind, hängen die Polymerisationswärmen nur unwesentlich vom Mechanismus und vom verwendeten Lösungsmittel ab. Eine Ausnahme bilden jene Monomere, wie Acrylsäure und Acrylamid, die in unpolaren Lösungsmitteln stark assoziieren und dann eine geringere Polymerisationswärme aufweisen[36, 40]. Auch innerhalb der homologen Reihen der Acrylester und Vinylester sind die Polymerisationswärmen praktisch konstant (vgl. [38]).

Tatsächlich können alle Vinylverbindungen nach mindestens einer der gebräuchlichen Methoden polymerisiert werden und die so erhaltenen Produkte stellen den Hauptteil der heute technisch und wirtschaftlich wichtigen Polymerisate dar.

Tabelle 5. Calorimetrisch bestimmte Polymerisationswärmen von Vinylmonomeren

Monomer	$-\Delta H_{xy}$ (kcal/Mol)	xy*	Literatur
Styrol	17,4 ± 0,2	ls	11
	16,4 ± 0,3	lc	11
Vinylmesitylen	16,7 ± 0,3	lc	11
2-Vinylpyridin	17,1 ± 0,1	lc	35
4-Vinylpyridin	18,7 ± 0,3	lc	36
Butadien	17,8		37
Isopren	17	ls	35
Acrylsäure	17,6 ± 0,2	sc	35
Acrylamid	19,8 ± 0,7	ss	11
Acrylnitril	18,4 ± 0,2	lc	36
Methylacrylat	18,8 ± 0,2	lc	38
Acrolein	19,1 ± 0,4	lc	35
Methylvinylketon	17,7 ± 0,1	lc	36
Vinylacetat	20,9 ± 0,5	lc	36
Vinylchlorid	22,9 ± 0,3	lc	39

* lc: flüssiges Monomeres → festes Polymeres
ls: flüssiges Monomeres → in Monomerem gelöstes Polymeres
sc: gelöstes Monomeres → ausgefallenes Polymeres
ss: gelöstes Monomeres → gelöstes Polymeres

4.3.2. 1,1-Disubstituierte Äthylenderivate

In der Klasse der Vinylidenverbindungen befinden sich Monomere, die außerordentlich leicht polymerisie-

[35] R. M. Joshi, *Makromol. Chem. 55* (1962) 35.
[36] R. M. Joshi, *J. Polymer Sci. 56* (1962) 313.
[37] R. J. Orr, *Polymer 2* (1961) 74.
[38] R. M. Joshi, *Makromol. Chem. 66* (1963) 114.
[39] R. M. Joshi und B. J. Zwolinski, *J. Polymer Sci. B 3* (1965) 779; R. M. Joshi, *Indian J. Chem. 2* (1964) 125.
[40] R. M. Joshi, *J. Polymer Sci. 60* (1962) S. 56.

ren (z. B. Vinylidencyanid), neben solchen, die sich nicht polymerisieren ließen (z. B. Diphenyläthylen), und dazwischen wird eine große Zahl von Monomeren mit den verschiedensten «Ceiling»-Temperaturen angetroffen.

Alle Bearbeiter sind sich darüber einig, daß das Polymerisationsverhalten dieser Monomeren durch die gegenseitige Behinderung der beiden Substituenten im gebildeten Makromolekül bestimmt wird. Die dadurch bedingten intramolekularen Spannungen werden auf Kosten der Polymerisationsenthalpie aufgebaut, deren Verringerung zwangsläufig eine Herabsetzung der «Ceiling»-Temperatur und eine Erhöhung der Monomergleichgewichtskonzentration zur Folge hat.

Umgekehrt kann durch Ausmessen der Polymerisationsgleichgewichte das Ausmaß dieser Spannungen erfaßt werden. Wird nämlich der Logarithmus der Monomerkonzentration im Gleichgewicht gegen den reziproken Wert der absoluten Temperatur aufgetragen, so entsteht nach Gleichung (4) eine Gerade, deren Neigung proportional der Polymerisationswärme und deren Lage im weiteren durch die Polymerisationsentropie gegeben ist.

Bei Polymerisationen mit «lebenden» Polymeren[41] lassen sich solche Messungen leicht durchführen. Da keine Abbruchs- und Übertragungsreaktionen stattfinden, können sich die Gleichgewichte ungestört einstellen. Durch Inaktivieren der «lebenden» Polymeren können sie eingefroren werden, worauf sich die Monomergleichgewichtskonzentration bestimmen läßt. Dieses Verfahren wurde auf die mit Butyllithium bzw. Natrium-Naphthalin initiierten Polymerisationen von Styrol[42] und α-Methylstyrol[43, 44, 45] angewandt. Auf diesem Weg wurde vom Verfasser in der α-Methylstyrolreihe der Einfluß der Monomerstruktur auf das Polymerisationsgleichgewicht untersucht[45].

Bei Vorliegen von Abbruchreaktionen kann sich das Gleichgewicht nicht einstellen. Die Gleichgewichtskonzentration muß dann durch Extrapolation der Polymerisationsgeschwindigkeit oder des Polymerisationsgrads in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration bestimmt werden. Wie aus den Gleichungen (5) und (6) hervorgeht, werden nämlich diese beiden Größen null, sobald die Monomerkonzentration auf den Gleichgewichtswert abgefallen ist. Diese Methode wurde erfolgreich bei der radikalischen Polymerisation des Methacrylonitrils[46] und des Methylmethacrylats[6] eingesetzt.

In Abb. 2 sind die mit verschiedenen Isopropenylderivaten erhaltenen Resultate graphisch dargestellt und in Tabelle 6 sind die daraus errechneten Polymerisationsenthalpien und -entropien zusammengestellt.

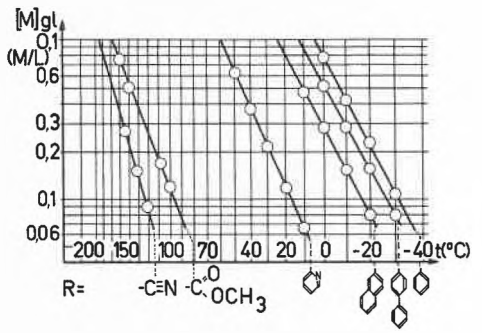


Abb. 2. Polymerisationsgleichgewichte von Isopropenylverbindungen

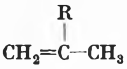
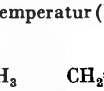
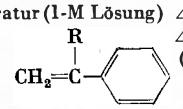


Tabelle 6. Aus Gleichgewichtsmessungen ermittelte Polymerisationswärmen und -entropien

Monomer	$-\Delta H_{ss}$	$-\Delta S_{ss}$	Literatur
Methacrylnitril	15,3	34	[46]
Methylmethacrylat	11,6	26,8	[6]
α-Isopropenylpyridin	10,2	30,7	[47]
β-Isopropenylnaphthalin	8,6	29,1	[45]
α-Methylstyrol	8,0	28,75	[44]
	8,5	30,6	[45]
p-Isopropenyldiphenyl	8,1	28,3	[45]

Wie zu erwarten, sinkt die Polymerisationswärme und die «Ceiling»-Temperatur mit wachsender Sperrigkeit des Substituenten. Der gleiche Effekt wurde von CHIKANISHI und TSURUTA[48] bei den α-alkylierten Acrylestern und vom Verfasser bei α-substituierten Styrolderivaten[49, 50] beobachtet. Dabei zeigte sich auch, daß der Einfluß der Sperrigkeit verschiedener Substituenten um so größer wird, je sperriger schon der andere Substituent ist. Dies geht aus dem Vergleich der «Ceiling»-

Tabelle 7. «Ceiling»-Temperaturen von Isopropenyl- und α-Styrylderivaten und Polymerisationsenthalpiedifferenzen zwischen Vinyl- und Isopropenylverbindungen

R	«Ceiling»-Temperatur (1-M Lösung)		$\Delta H_{Vinyl} - \Delta H_{Isopropenyl}$ (kcal/Mol) *
			
—CN	+ 177°	+ 50°	4
—CH_3		+ 5°	
—$COOCH_3$	+ 160°	− 40°	6
—OCH_3		< − 80°	
α-Pyridyl	+ 60°		7
Phenyl	+ 5°	< − 80°	9

* Approximative Werte, da Literaturangaben streuen.

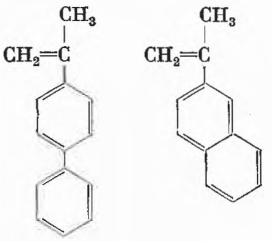
[41] M. SZWARC, *Nature 178* (1956) 1168.
[42] S. BYWATER und D. J. WORSFOLD, *J. Polymer Sci. 58* (1962) 571.
[43] H. W. MCCORMICK, *J. Polymer Sci. 25* (1957) 488.
[44] D. J. WORSFOLD und S. BYWATER, *J. Polymer Sci. 26* (1957) 299.
[45] H. HOPFF und H. LÜSSI, *Makromol. Chem. 62* (1963) 31.
[46] S. BYWATER, *Can. J. Chem. 35* (1957) 552.
[47] H. LÜSSI, unveröffentlichte Resultate.
[48] K. CHIKANISHI und T. TSURUTA, *Makromol. Chem. 73* (1964) 231, *81* (1965) 198.
[49] H. HOPFF, H. LÜSSI und L. BORLA, *Makromol. Chem. 81* (1965) 268.
[50] H. LÜSSI, Zur Polymerisation und Copolymerisation von α-Methoxystyrol, *Makromol. Chem.*, in Veröffentlichung.

Temperaturen für einmolare Lösungen von Isopropenyl- und α-Styrylderivaten hervor (Tab. 7) und war auf Grund des exponentiellen Anstiegs der interatomaren Abstoßungskräfte zu erwarten.

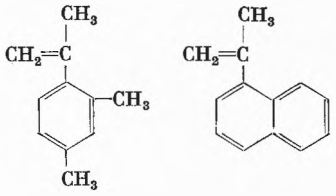
Da der Einfluß der Methylgruppe auf die Resonanzenergie unbedeutend sein dürfte, stellt die Differenz der Polymerisationswärmen der Vinyl- und Isopropenylverbindungen ein quantitatives Maß für die in den Polymeren der letzteren vorliegenden Spannungen dar (Tab. 7). Die Größenordnung dieser Beträge zeigt deutlich, daß hier nicht nur einfache Wechselwirkungskräfte wirksam sind, sondern solche, die Valenzwinkeldeformationen in einem Gesamtbetrag bis 100 Winkelgrad pro Grundbaustein bewirken können und folglich von einer unmittelbaren Berührung der Atome herrühren müssen. Dies wird durch die Kalottenmodelle der Polymeren bestätigt.

Die beobachtete Rangordnung der Sperrigkeit der verschiedenen Gruppen ist im allgemeinen verständlich. Die tiefe «Ceiling»-Temperatur des α-Methoxystyrols besagt jedoch, daß sich die Methoxygruppe im Polymeren sperriger verhält als die größere Carboxymethylgruppe. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Spannungen im Polymermolekül durch eine Verbreiterung des Substituenten weniger stark erhöht werden als durch eine Vergrößerung seiner Ausdehnung in Richtung auf die Hauptkette zu. Der gleiche Effekt zeigt sich in der um 2 kcal/Mol größeren Polymerisationswärme des α-Isopropenylpyridins, verglichen mit derjenigen des α-Methylstyrols. Da die Polymerisationswärmen der entsprechenden Vinylverbindungen praktisch gleich sind (vgl. Tab. 5), muß angenommen werden, daß das Fehlen eines o-H-atoms die Spannungen im Poly-α-isopropenylpyridin um diesen Betrag herabsetzt. Umgekehrt verhindert eine o-Substitution am α-Methylstyrol, wie der Verfasser an den folgenden Beispielen zeigen konnte[45], die Polymerisation vollständig (vgl. auch Tab. 6).

Polymerisierbar



Nicht polymerisierbar



4.3.3. 1,2-Disubstituierte Äthylenderivate

Die 1,2-disubstituierten Äthylenderivate widersetzten sich bis heute allen Polymerisationsversuchen. Dies dürfte kaum von einer allgemein tiefen «Ceiling»-Temperatur bzw. kleiner Polymerisationswärme dieser Monomeren herrühren. Der Vergleich der Kalottenmodelle zeigt nämlich, daß die sterischen Spannungen in den Polymeren dieser Substanzen stets kleiner sein müßten als in den Polymeren der 1,1-Isomeren. Zwar weisen elektronentheoretische Berechnungen darauf hin, daß die Doppelbindungen der 1,2-disubstituierten Äthylene stärker resonanzstabilisiert sind als diejenigen der Vinylidenverbindungen, doch dürfte der Effekt kaum ausreichen, um in allen Fällen die «Ceiling»-Temperatur genügend herabzusetzen. In diesem Zusammenhang ist auch zu bemerken, daß zwar eine Polymerisation des Stilbens bisher nie beschrieben wurde, das Polymere aber aus Phenyldiazomethan hergestellt werden kann[51] und daher kaum besonders instabil sein dürfte.

Die schlechte Polymerisierbarkeit dieser Monomeren muß folglich eine kinetische Ursache haben, d.h. die Wachstumsgeschwindigkeit muß gegenüber den Abbruchs- und Übertragungsgeschwindigkeiten stark herabgesetzt sein. Untersuchungen von Joshi[52] über die Polymerisationskinetik des Maleinsäureanhydrids bestätigen diese Vermutung, soweit eine solche zyklische Verbindung hier als Beispiel noch zulässig ist. Eine ausführlichere Diskussion der kinetischen Aspekte wird später erfolgen.

4.3.4. Höhersubstituierte Äthylenderivate

Die tri- und tetrasubstituierten Äthylenderivate können, mit Ausnahme der Fluorverbindungen, ebenfalls nicht polymerisiert werden. Die bei den disubstituierten Derivaten entwickelten Vorstellungen gelten sinngemäß auch hier. Vor allem ist für die meisten dieser Monomeren eine sehr kleine Polymerisationswärme zu erwarten, da die sterischen Spannungen, die schon bei den polymeren Vinylidenverbindungen auftreten, bei Einführung weiterer Substituenten rasch ins Unermeßliche wachsen müssen.

4.3.5. Beziehungen zwischen Struktur und kinetischem Verhalten

Die Unfähigkeit der 1,2-disubstituierten Äthylenderivate, nach einem der üblichen Mechanismen zu polymerisieren, wurde bisher stets mit dem Auftreten starker sterischer Hinderung zwischen den β-ständigen Substituenten des Monomeren und des Polymeren während der Reaktion erklärt[53], Diese Hinderung, die im aktivierten Komplex auftritt und vor allem die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante erniedrigt, darf nicht mit den früher erwähnten Spannungen im fertig gebildeten Polymermolekül, welche hauptsächlich das Polymerisationsgleichgewicht beeinflussen, verwechselt werden.

Dieser sterische Effekt zeigt sich deutlich bei zahlreichen Kopolymerisationen[54, 55]. Er dürfte aber im

[51] C. E. Bawn, E. Ledwith und P. Matthies, *J. Polymer Sci. 33* (1958) 21.
[52] R. M. Joshi, *Makromol. Chem. 53* (1962) 33.
[53] T. Alfrey jr. und L. J. Young in *High Polymers*, XVIII: *Copolymerisation*, Interscience, New York 1964, S. 75.
[54] R. Kitamura, M. Urata und T. Takeuchi, *J. Appl. Polymer Sci. 9* (1965) 1669.
[55] L. J. Young, *J. Polymer Sci. 54* (1961) 411.

Gegensatz zu bisherigen Vorstellungen für das beobachtete Polymerisationsverhalten der 1,2-disubstituierten Äthylene kaum allein verantwortlich sein. Als mindestens ebenso wichtig sollte sich die durch die verschiedene Art der Substitution bedingte Änderung der Reaktivität der Doppelbindung erweisen.

Nach Gl. (6) wird die Fähigkeit eines Monomeren, Hochpolymere zu bilden, durch das Geschwindigkeitskonstantenverhältnis des Wachstums zum Abbruch bzw. zur Übertragung bestimmt. Es ist nun einleuchtend, anzunehmen, daß die Wachstumskonstante mit der Reaktivität des Monomeren und mit derjenigen des aktiven Kettenendes wächst, während die Geschwindigkeitskonstanten der Abbruchs- und Übertragungsreaktionen nur von der Reaktivität des aktiven Polymeren bestimmt werden. Da sich der Einfluß der letzteren herauskürzt, ist ein enger Zusammenhang zwischen der Fähigkeit des Monomeren, Hochpolymere zu bilden, und seiner Reaktionsfähigkeit zu erwarten.

Diese stark vereinfachende Vorstellung liefert bemerkenswerterweise ein sehr gutes Kriterium für die kinetische Fähigkeit zu polymerisieren und erweist sich damit im wesentlichen als zutreffend*. Die Reaktivität des Monomeren kann mit Hilfe des Index der «Freien Valenz» (FV)[56] des reaktionsfähigsten C-Atoms charakterisiert werden. Da das Äthylen selbst nur noch schlecht nach den einfachen radikalischen oder ionischen Mechanismen polymerisiert, dürfte sein Reaktivitätsindices (FV = 0,732) etwa den kritischen Grenzwerten entsprechen. Die in Tabelle 8 zusammengestellten Beispiele zeigen, daß in Übereinstimmung mit der praktischen Erfahrung die 1,2-disubstituierten Äthylene nicht mehr polymerisierbar sein sollten und die Polymerisierbarkeit mit der Substitutionsart in folgender Weise abfallen müßte

$$\begin{matrix} & R & & & \\ & | & & & \\ CH_2{=}C & & > & CH_2{=}CH & > & R{-}CH{=}CH{-}R \\ & | & & | & & \\ & R & & R & & \end{matrix}$$

Tabelle 8. Größter Index der freien Valenz von Monomeren (Parameter: $h_N = 2$, $k_{CN} = 2$[56]; $h_{Cl} = 2$, $k_{CCl} = 0{,}4$[57]; induktiver Parameter: $h_{C\alpha} = 0{,}1\, h_X$)

R	$CH_2{=}C(R)(R)$	$CH_2{=}CH(R)$	$CH(R){=}CH(R)$
Phenyl-	0,889	0,821	0,481
—C≡N	0,897	0,819	0,517
—Cl	0,758	0,743	0,614

Auf dieser Basis läßt sich die dominierende Bedeutung der Art der Substitution für die Polymerisierbarkeit verstehen. Daneben ist der Einfluß der Natur der Substituenten selbst von sekundärer Bedeutung. Er bestimmt aber, wie schon lange bekannt und theoretisch verständlich, den bevorzugten Polymerisationsmechanismus.

Schließlich seien noch drei Spezialfälle kurz besprochen: Infolge ihrer Kleinheit geben Fluoratome zu keiner merklichen sterischen Hinderung Anlaß. Da zudem auf Grund ihrer hohen Elektronegativität nur schwache Mesomerie mit der Doppelbindung eintritt, lassen sich auch Tetrafluoräthylen und Trifluorvinylverbindungen polymerisieren.

1,2-Disubstituierte Äthylene, deren Substituenten unter Bildung eines Fünferringes miteinander verknüpft sind, lassen sich viel besser polymerisieren als die offenkettigen Analoga. Die Ursache dafür beruht zu einem großen Teil auf der Verminderung der Ringspannung bei der Polymerisation, die nicht nur die Polymerisationswärme heraufsetzt, sondern nach Evans, Gergely und Seaman[58] gleichzeitig die Aktivierungsenergie erniedrigt. Dieser Fall liegt beim Maleinsäureanhydrid[52], dem Maleinsäureimid[59], dem Vinylencarbonat[60,61] und dem Acenaphtylen[35] vor.

Methyl- und höhere Alkylgruppen geben, wenn sie zu einem zweiten Substituenten in β-Stellung stehen, zu starker Kettenübertragung Anlaß. Dies hängt, wie aus den in Tabelle 9 zusammengestellten Beispielen hervorgeht, offensichtlich mit dem bei diesem Vorgang freiwerdenden erheblichen Delokalisierungsenergiegewinn zusammen.

$$\sim\sim\overset{*}{C}H(R) + CH_3{-}CH{=}CH{-}R \rightarrow \sim\sim CH_2(R) + \overset{*}{C}H_2{-}CH{=}CH{-}R$$

Als Beispiel sei das β-Methylstyrol erwähnt, das bei der anionischen Polymerisation Kettenübertragung be-

Tabelle 9.
Delokalisierungsenergiegewinn bei Kettenübertragung

Monomer	ΔDE (in β)
Äthylen	0
Propylen	+ 0,8284
Butadien	— 0,4720
Isopren	— 0,0740
Pentadien-1,3	+ 0,1636
Pentadien-1,4	+ 1,4640
Styrol	— 0,4244
α-Methylstyrol	+ 0,0450
β-Methylstyrol	+ 0,2398
p-Methylstyrol	+ 0,0450

* Eine eingehendere theoretische Begründung wird später an anderer Stelle erfolgen.

[56] H. Lüssi, Zur theoretischen Deutung des Q, e-Schemas von Alfrey und Price, *Makromol. Chem.*, in Veröffentlichung.

[57] A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, J. Wiley, New York 1962, S. 135.

[58] M. G. Evans, J. Gergely und E. C. Seaman, *J. Polymer Sci. 3* (1948) 866.

[59] R. M. Joshi, *Makromol. Chem. 62* (1963) 140.

[60] M. S. Newman und R. W. Addor, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 1263, 77 (1955) 3789.

[61] G. Smets und K. Hayashi, *J. Polymer Sci. 29* (1958) 257.

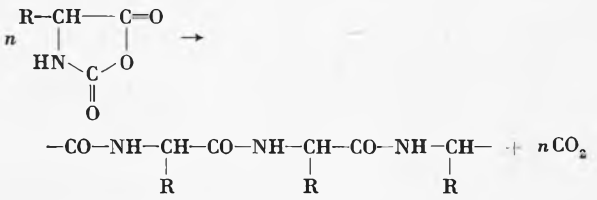
wirkt[62], während das α-Isomere und das Styrol selbst, wie erwähnt, «lebende» Polymere bilden. Die Tatsache, daß Allylverbindungen bei der radikalischen Polymerisation nur Oligomere liefern, besitzt eine ähnliche Ursache[63].

5. Sonderfälle

Im folgenden sollen einige Polymerisationen erwähnt werden, die sich nicht ohne weiteres in die bisherige Klassifizierung einfügen und auf Grund ihrer Besonderheiten von Interesse sind.

5.1. Leuchs' Anhydride

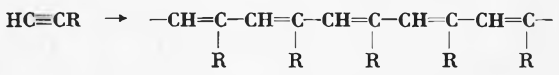
Die inneren Anhydride von N-Carboxy-α-aminosäuren können durch Zusatz von Basen zu Polypeptiden polymerisiert werden[64].



Dabei wird pro Grundbaustein ein Molekül Kohlendioxyd in Freiheit gesetzt. Das Entweichen dieses Gases bewirkt, daß sich hier, im Gegensatz zu anderen Fünfringpolymerisationen, das Polymerisationsgleichgewicht nicht bemerkbar macht, und der Vorgang läuft bis zu hohen Umsätzen ab.

5.2. Acetylenderivate

Acetylenderivate lassen sich prinzipiell, analog zu den Vinylverbindungen, über ihre Dreifachbindung polymerisieren.

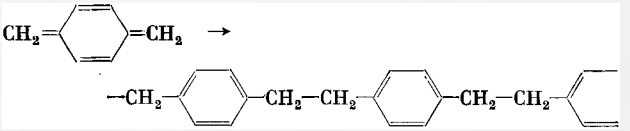


Die dabei erhaltenen Produkte besitzen aber nur ein geringes Molekulargewicht oder stellen unlösliche und unschmelzbare Körper dar (vgl. [65] und weitere Literatur dort). Hierfür kommen sicher verschiedene Ursachen in Frage, wie die beobachteten Zyklisierungen und Nebenreaktionen an den gebildeten, sehr reaktiven Polyenketten.

5.3. Aromaten und Chinodimethane

Polymerisationen aromatischer Ringsysteme unter Öffnung eines Teils ihrer delokalisierten Doppelbindungen lassen sich nicht durchführen. Allein schon der damit verbundene Verlust an Resonanzenergie würde den Vorgang endotherm und dadurch thermodynamisch unmöglich werden lassen.

Umgekehrt sind aber Polymerisationen, die zur Neubildung aromatischer Systeme führen, energetisch außerordentlich begünstigt. Dieser Fall tritt bei der Polymerisation der Chinodimethane[66] ein.



Solche Monomere sind im Einklang mit theoretischen Berechnungen von COULSON und Mitarbeitern[67] tatsächlich äußerst reaktionsfähig. Sie polymerisieren schon bei $-78\,°C$ in Lösung spontan und konnten unter keinen Umständen als reine Substanzen isoliert werden.

6. Schlußfolgerung

Zum Schluß sollen noch kurz die Maßnahmen diskutiert werden, die ergriffen werden können, um die Polymerisation bisher nicht polymerisierbarer Monomerer zu erreichen.

Da in praktisch allen Fällen die Polymerisation exotherm und die Dichte des Polymeren höher als diejenige des Monomeren ist, lassen sich die Polymerisationsgleichgewichte durch Erniedrigung der Temperatur und Erhöhung des Drucks nach der Polymerseite hin verschieben. So läßt sich, wie gesagt, α-Methylstyrol bei Normaldruck nur unterhalb seiner «Ceiling»-Temperatur (61 °C) polymerisieren. Durch Erhöhung des Drucks auf 6480 at wird aber seine «Ceiling»-Temperatur auf 171 °C erhöht, so daß dann eine Polymerisation auch bei höherer Temperatur möglich wird[68].

Die so erzielbaren Effekte reichen aber nicht aus, um Polymerisationen, die thermodynamisch sehr ungünstig liegen, zu erzwingen. So kann z. B. Diphenyläthylen trotz seiner hohen Reaktivität weder bei $-200\,°C$ [47], noch bei 10000 at polymerisiert werden[69]. Die Möglichkeiten, thermodynamisch ungünstige Polymerisationen doch noch zu erzwingen, beschränken sich daher auf Grenzfälle.

Bedeutend günstiger ist die Situation bei den nur aus kinetischen Gründen nicht polymerisierbaren Monomeren, wie den meisten 1,2-disubstituierten Äthylenderivaten. Hier gibt es kein Gesetz, das, wie in obigem Fall der zweite Hautpsatz, den Vorgang verbietet. Die aufgezeigten Zusammenhänge lassen lediglich das bei den einfachen radikalischen und ionischen Polymerisa-

[62] D. N. BATTACHARYYA, C. L. LEE, J. SMID und M. SZWARC, *J. Amer. Chem. Soc. 85* (1963) 533.
[63] R. C. LAIBLE, *Chem. Rev. 58* (1958) 807.
[64] M. SZWARC, *Fortschr. Hochpolymer Forsch. 4* (1965) 1.
[65] B. J. MCNULTY, *Polymer 7* (1966) 275.
[66] L. A. ERREDE und Mitarbeiter, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 4952, *82* (1960) 436, 5218, 5224, *83* (1961) 949: *J. Polymer Sci. 49* (1961) 253.
[67] C. A. COULSON und Mitarbeiter, *Disc. Faraday Soc. 2* (1947) 9, 36.
[68] J. G. KILROE und K. E. WEALE, *J. Chem. Soc.* (1960) 3849.
[69] R. H. SAPIRO, R. P. LINSTEAD und D. M. NEWITT, *J. Chem. Soc.* (1937) 1784.

tionen gefundene Verhalten verstehen, schließen aber die Möglichkeit der Polymerisation nach anderen Mechanismen nicht aus.

Nach Tabelle 9 ist z.B. zu erwarten, daß Propylen weder radikalisch noch ionisch Hochpolymere bilden wird. Obwohl die Versuche dies bestätigen, erlauben Katalysatoren des Ziegler-Natta-Typus doch die Herstellung makromolekularer Polypropylene, die heute erhebliche praktische Bedeutung besitzen. Allerdings ist bisher noch keine Methode bekannt, welche es erlauben würde, solche hochwirksamen Katalysatorsysteme zielsicher aufzufinden. Es ist aber zu erwarten, daß mit dem besseren Einblick in die Wirkungsweise der Ziegler-Natta-Katalysatoren und mit zunehmendem Verständnis der Gegenion- und Lösungsmittel-Effekte bei der ionischen Polymerisation diese Lücke ebenfalls geschlossen wird.

Herrn Prof. Dr. R. Signer möchte ich auch an dieser Stelle für zahlreiche Anregungen und Diskussionen meinen besten Dank aussprechen.

Versuch zu einer allgemeinen Theorie der chemisch-elektrischen Informationsübertragung im tierischen Organismus

3. Teil[1]

Von H. Schaltegger

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

Summary

In the chapters 4, 6 and 7 (part I and II) it has been pointed out that the stable amino acid code is used for the longtime storage of information, thus enabling learning processes.

The amino acid code seems to be the universal code for the internal information transfer in the organism. The translation into the electrical code is probably possible at any cell membrane. Most membranes have identical electric characteristics, based on a very similar structure. Information transfer from the amino acid code by way of the electrical code is possible intracellularly, transcellularly and transsomatically. The symmetrically built contacts between the cells (five-layer membrane) makes information transfer in both directions possible. The transfer from the nervous system to the organs is, due to the synapses, a one-way-only process.

With unicellular organisms such as protozoae and lower fungi, the membranes and the ciliae can function as "nerve receptors". The development of the abilities in microorganisms to perform new synthesis can be considered as a learning process.

In multicellular organisms the stimuli from the outside are picked up by special nerve receptors, reinforced and conducted to the different organs. There is a constant flow of information in every organ from the synaptic nerve contact transcellularly through the organ right to its periphery. According to our hypothesis this flow of information, going in one direction only, is of great importance in the cancerogenesis.

From many biological experiments it must be concluded that the nervous system is of great importance in regeneration processes. It also is shown that in the embryonic development, information proteins probably play an important role.

Chapter 11 deals with the application of the theory of chemical-electrical information transfer to medical problems. This theory leads to a new universal concept of carcinogenesis. The repeated uptake of exogenic stimuli via nerve receptors creates generator potentials which are reinforced to action potentials, which finally go to the organ cells by way of the neurons, causing the synthesis of foreign proteins. The proteins and enzymes typical for certain organs would thus be partly replaced by these modified proteins. Some of the normal enzymatic activities might be impaired. The high synthesis rate typical for cancer cells calls for additional energy. Thus, by a learning process of the cells, glycolysis becomes predominant as an energy source.

The new theory leads to a better understanding of many facts which so far have been difficult to understand, for exmple: the initiation of cancer by so many different exogenic and endogenic factors, the summation effect, the long latent intervals and the higher frequency of cancer in old age.

A tentative classification of what is called "information diseases" is given and finally some important problems of biology and of biochemistry are compiled to which our theory could be applied and where an experimental approach seems promising. Structural and functional protein chemistry will have to play a leading role.

8. Die intrazelluläre Informationsübertragung (das «Nervensystem» von Einzellern und Adaptionserscheinungen)

Wie im Kapitel 4 (1. Teil) wahrscheinlich gemacht wurde, müssen die Proteine als die terminalen Informationsträger im Organismus angesehen werden. Terminal darum, weil sie Informationen über längere Zeiträume speichern und auf Abruf bereithalten. Die in den Proteinen eincodierte Information tritt makroskopisch in Form des Phänotypus und der Verhaltensweisen in Erscheinung. Innerhalb des Organismus wird die Information transzellulär und transsomatisch durch die Proteohormone über die elektrische Transformation an den Zellmembranen übermittelt (vgl. später). In den Kapiteln 6 und 7 wurden die chemischen Codes und der elektrische Code näher charakterisiert und gezeigt, daß be-

[1] 1. Teil: *Chimia 20* (1966) 197–207. 2. Teil: *Chimia 20* (1966) 237–46.

züglich Stabilität große Unterschiede zwischen den beiden Nukleotidcodemolekülen (DNS und RNS) untereinander und dem Aminosäurecodemolekül bestehen, welche chemisch exakt begründet werden können. Der Grund für die relative Unveränderlichkeit der genetischen Information liegt in der chemischen Stabilität der DNS, während die Möglichkeit der Eincodierung exogener Information in eine RNS auf der leichteren Spaltbarkeit deren Phosphorsäureesterbindungen beruht (Nukleotidaustausch). Die z.T. langfristige Speicherung exogener und endogener Information in den Proteinen (Lernprozesse) setzt wiederum eine beträchtliche chemische Stabilität dieser Codemoleküle voraus.

Eine Zelle als Informations-Leistungs-System braucht für die Synthese und Vermehrung der Codemoleküle neben den spezifisch strukturierten Syntheseapparaten dauernd Enzyme und die energieliefernden Einrichtungen (34). Diese Prozesse und die Transportvorgänge müssen informationsgekoppelt sein. Damit taucht die Frage auf, ob es neben dem elektrischen und chemischen noch einen *mechanischen Code* gibt. Dieser wäre z.B. für alle *Transportvorgänge* der Reaktionspartner zu den Syntheseorten und für die Transportprobleme bei der Zellteilung usw. verantwortlich. Wie bereits früher betont wurde, sollte keine sogenannte «Stoffwechselreaktion» in der Zelle ablaufen, ohne von einem Informationsübertragungsvorgang verursacht zu sein.

Der mechanische Code wäre also dadurch charakterisiert, daß die im elektrischen Code vorliegende Information auf kontraktile Elemente, vielleicht sogar auf einzelne kontraktile Proteinmoleküle oder deren niedere Assoziate übertragen wird. Die elektrisch codierte Information in den mechanischen Code übersetzt, ergäbe kooperativ wirkende Halte-, Umwälz- und Transportbewegungen, welche den von JACOB und MONOD postulierten allosterischen Umwandlungen ähnlich sein könnten. Die Existenz eines mechanischen Code könnte auch die substanziellen Informationsübertragungsvorgänge aus der DNS über die *m*-RNS in die Proteine plausibel machen. Für den mechanischen Code spricht auch, daß im Zellteilungsapparat kontraktile Fasern nachgewiesen werden konnten. Ferner ist gezeigt worden, daß der von P. WEISS (51) aufgefundene Substanzstrom im Nervenaxon durch peristaltische Bewegungen peripherwärts wandert (51). Auch in höheren biologischen Organisationsbereichen manifestiert sich der mechanische Code, und zwar ausschließlich in Form von Muskelbewegungen: Atmung durch die Lunge, Blutumwälzung durch das Herz, Dosierung des Durchströmungsvolumens je nach Blutbedarf durch arterielle Ringmuskel, usw. Auf allen biologischen Ebenen des Tierreiches handelt es sich stets vorwiegend um Transportvorgänge zu den chemischen Reaktionsorten. Erst auf der Stufe des Menschen leistet der mechanische Code mehr als nur die Erfüllung der elementarsten Lebensbedingungen.

Die bei den substanziellen Übertragungs- und Transportvorgängen in der Zelle beteiligten «apparativen Einrichtungen» stellen wahrscheinlich zur Hauptsache Proteinmoleküle in ihrer Tertiär- und Quartärstruktur und höhere Assoziate dar.

Den im mechanischen Code vor sich gehenden Übertragungen müssen die interionischen Wechselwirkungen, die Wasserstoffbrücken und die van der Waalsschen Wechselwirkungen zwischen hydrophoben Gruppen (35) zugrunde liegen. Sie wurden von EIGEN (22) zusammengefaßt als labile Wechselwirkungen bezeichnet. Durch das elektrisch gesteuerte Bewegungssystem werden große Reaktions- und Übertragungsgeschwindigkeiten ermöglicht, wie sie z.B. (22, Tabelle 2) zeigt.

Die Messungen so rascher Wechselwirkungen und Enzymreaktionen wurden erst durch die von EIGEN und Mitarbeitern (36) entwickelten Methoden zur Untersuchung chemischer Relaxation möglich.

Tabelle 2 (22)

Art der Wechselwirkungen	Geschwindigkeitskonstante
Komplexbildung	
Interionische Wechselwirkung	10^9–$10^{11}\,M^{-1}\,sec^{-1}$
H-Brücken	10^9–$10^{10}\,M^{-1}\,sec^{-1}$
Hydrophobe Wechselwirkungen	$\sim 10^8\,M^{-1}\,sec^{-1}$
Enzym/Substrat bzw. Antikörper/Hapten	$\sim 10^7$–$10^8\,M^{-1}\,sec^{-1}$
Konformationsänderung	
Polypeptide ($n > 100$)	10^6–$10^7\ sec^{-1}$
Polynukleotide ($n > 100$)	$< 10^6\,sec^{-1}$
Wechselzahl von Enzymen	allgemein $< 10^5\ sec^{-1}$ in einzelnen Fällen $< 10^6\,sec^{-1}$
Synthese von DNS	$\sim 10^4$ Nukleotide/sec
Synthese von RNS	$\sim 10^4$ Nukleotide/sec
Proteinsynthese	$\sim 10^2$ Aminosäuren/sec

An den Konstanten der Tabelle 2 fällt die relativ kleine Synthesegeschwindigkeit für die Nukleinsäuren und die Proteine auf. Auf den möglichen Zusammenhang mit dem Ermüdungsproblem wurde in Abschnitt 5c bereits hingewiesen.

Für die intrazelluläre Informationsübertragung sind die verschiedenen Membransysteme und deren Oberflächenstrukturen von besonderer Bedeutung. Nach Messungen von COLE, SCHWAN und PAULY (27) und anderen Autoren haben solche Membranen aus ganz verschiedenen Zellen (Erythrozyten, Ei-, Hefe-, Muskel-, Nervenzellen usw.) fast identische elektrische Eigenschaften. Auch scheinen sie bei elektronenoptischer Betrachtung aus derselben dreischichtigen Einheitsmembran zu bestehen (28).

Eine intrazelluläre Informationsübertragung in den mechanischen Code müßte auf elektrischem Wege möglich sein, entsprechend dem in Abb. 11 gezeigten Schema. Es gibt zahlreiche Arbeiten, welche zeigen, daß in beliebigen Zellen zwischen Kern und Cytoplasma variable Potentiale auftreten (27), die besonders während einzelner Teilungsphasen der Zellen auffallen.

Die zahlreichen Beispiele der raschen Anpassung eines Organismus an erhöhte Leistungen (Muskel im Training,

Wachstum, Regeneration, Lactation usw.) sind mit Hilfe intrazellulärer elektrischer Übertragungen am besten erklärbar. Der erhöhte Energiebedarf ist u.a. durch die starke Zunahme der Mitochondrienzahl gekennzeichnet. Der Ablauf der Zellteilung mit zeitlich und räumlich koordinierten Schritten der Zelldifferenzierung und Entdifferenzierung, wie sie etwa beim Wachstum regenerierender Organe auftreten, müßte auf *Informations-Leistungs-Übertragungen zwischen dem chemischen, elektrischen und mechanischen Code beruhen.* Auf diese Weise käme eine Art Informationsauffächerung zustande (Abb. 11). Es ist dabei nicht von der Hand zu weisen, daß gewisse Unterschiede in der molekularen Struktur der Membranlipide einzelner Zellorganellen (37) oder der Protein-Oberflächenstruktur zu einer Differenzierung der Rezeption und damit zur Unterscheidung der elektrisch codierten Information beitragen können (Informationserkennung).

Einzeller, wie z.B. Ciliaten oder niedere Pilze, besitzen eine weit größere Selbständigkeit als Zellen im Organverband. So zeigt ein in einer einseitig geschlossenen Kapillare befindliches Paramaecium bereits Lerneigenschaften. Es gelingt ihm, sich am geschlossenen Ende der Kapillare nach 30 bis 50 erfolglosen Versuchen umzudrehen und zurückzuschwimmen. Bei mehrmaliger Wiederholung des Experimentes kann man beobachten, daß das Pantoffeltierchen immer rascher die richtigen Umkehrbewegungen macht. Ähnliche Beobachtungen kann man mit Trompetentierchen usw. machen. Nach dem biologischen Informationsprinzip wirken die Zellmembran und die Cilien als «Nervenrezeptor», an welchen die mechanischen Reize in elektrische Impulse übersetzt werden. Die Information würde dann zur RNS- und Proteinsynthese führen gemäß Abb. 7 und 15. Die oftmalige Wiederholung der «Lernbewegungen» des Tieres im engen Glasröhrchen würde schließlich Proteine oder Peptide ergeben, welche sich mit jedem Informationsumlauf nur noch sehr wenig in ihrer Aminosäuresequenz ändern würden. Damit wäre die Kann-Phase erreicht.

Die Beobachtung von Lerneigenschaften schon an Einzellern wirft die Frage nach der Ursache dieses «Lerntriebes» auf. Man könnte ihn im wesentlichen auf die nie absättigbaren zwischenmolekularen Wechselwirkungen und die Allgegenwart von Umweltreizen zurückführen. Zahlreiche Adaptionsvorgänge bei Pilzen im Sinne der Erwerbung neuer Syntheseleistungen dürften den Lerneigenschaften des Paramaecium adäquat sein.

Die Fähigkeit zu lernen zeigen aber auch Zellen in Zellkulturen. Im Organverband können solche unselbständigen Zellen im allgemeinen nur die körpereigenen Proteine als Information «lesen», im Gegensatz zu den Einzellern, welche auch andere codierte Umweltinformation aufnehmen können. Neu angesetzte Zellkulturen zeigen schon innerhalb von Tagen nach dem Ansatz der Kultur weitgehende Veränderungen des Enzymprofils (40). Die Aktivität der Atmungsenzyme sinkt ab und spezielle Enzyme der Ursprungszellen gehen verloren. Man kann somit von einer biochemischen Entdifferenzierung sprechen. Nach längerer Züchtung verliert die Mehrzahl der Zellen auch ihre ursprüngliche morphologische Struktur (47). Im Zusammenhang mit der Abnahme der Atmung tritt aerobe Glykolyse auf. Es lassen sich in dieser Hinsicht keine Unterschiede feststellen zwischen Gewebekulturen, die aus normalen Geweben oder aus Krebsgeweben stammen (40).

Alle diese experimentellen Befunde zeigen, daß es sich hier um Informationsprobleme handelt. Die biochemische und morphologische Entdifferenzierung stellt einen Informationsverlust dar, den die Zelle – aus dem Organverband herausgelöst – nicht mehr ersetzen kann.

Es scheint nun in letzter Zeit gelungen zu sein, durch Einwirkung von kanzerogenen Kohlenwasserstoffen auf Zellkulturen Krebszellen zu erzeugen (29), (42). Nach dem biologischen Informationsprinzip der elektrischen Transformation ist ein solcher Umsteuerungsprozeß möglich. Wahrscheinlich ist auch hier ein Lernprozeß über einen längeren Zeitraum verantwortlich. Es ist aber anderseits auch beobachtet worden, daß bei normalen Zellzüchtungen über 600 Generationen gelegentlich Zellen entstehen, welche sich nach Rücktransplantation als karzinös erwiesen (30). Diese Beobachtungen sind aufgrund der vorliegenden Theorie ohne Schwierigkeiten interpretierbar (siehe folgendes Kapitel).

9. Die transzelluläre Informationsübertragung (die Übertragung von Zelle zu Zelle in Organen)

Wiederum muß von dem im Kapitel 4 diskutierten Codewechsel Proteine → elektrische Impulse ausgegangen werden. Wie im Kapitel 10 näher erörtert wird, müssen bestimmte Zellvorgänge zentral vom Nervensystem aus gesteuert werden. In der Leber z. B. bilden die Vagus- und Sympathikusäste ein interlobuläres Gangliengeflecht, dessen feine Fasern sich an einzelne Leberzellen anlegen. Bei experimentellen Arbeiten ist der Einfluß der Nerven auf die Lebertätigkeit schwer zu fassen.

Da nun nicht jede Zelle in den einzelnen Organen innerviert ist, muß eine inter- bzw. transzelluläre Informationsübertragung von Zelle zu Zelle möglich sein. Weder die Proteine in den Nervenzellen[2] noch jene in den Organzellen können das Cytoplasma verlassen. Eine humorale Übertragung der Information durch Proteindiffusion scheidet daher aus. Ebensowenig kommen Übertragungen über pino- oder phagocytotische Vorgänge in Frage, schon deswegen nicht, weil eine humorale Übertragung über einen größeren Zellbereich viel zu langsam wäre.

Von allen Möglichkeiten scheint *daher die elektrische Informationsübertragung* von Zelle zu Zelle am wahr-

[2] Auf eine Diskussion des mehrfach nachgewiesenen und untersuchten (51) Axoplasmastromes kann hier nicht eingegangen werden. Es handelt sich um einen in der Nervenfaser peripherwärts mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 2 mm pro Tag wandernden Proteinstrom.

scheinlichsten. Hiebei müssen notwendigerweise die Zellmembranen als Codetransformationselemente funktionieren. Ein besonderer Vorteil der elektrischen Transformation wäre auch die Reversibilität der Informationsübertragung zwischen zwei Organzellen. Ein steter Informationsfluß vom Nervensystem her wird eine zentrifugale Informationsausbreitung von den intramuralen Ganglien nach der Peripherie hin zur Folge haben.

Nach dieser Interpretation zeigen sich die Versuche von WEILER (20) in einem neuen Licht. Verfüttert man an Ratten den Azofarbstoff «Buttergelb», so entsteht nach einer bestimmten Gesamtdosis ein Lebertumor. Lange vor dem Manifestwerden des Tumors aber verschwinden allmählich die leberspezifischen Proteine, und ganz neue Proteine treten an ihre Stelle. WEILER hat die an Kaninchen gewonnenen organspezifischen Antikörper gegen Rattenleberproteine kovalent mit Fluorescin markiert. Die damit behandelten normalen Leberzellen der Ratten zeigten lebhafte Fluoreszenz (Antigen/Antikörper-Reaktion). Bei Ratten unter fortschreitender Behandlung mit 4-Dimethylaminoazobenzol ging die Bindungsfähigkeit für die fluorescinmarkierten Antikörper allmählich verloren, zunächst in einzelnen Zellen, dann in immer größer werdenden Inseln. So konnte zum ersten Male die allmähliche Kanzerisierung von Zellen und die Krebsentstehung in einem Organ in spezifischer Weise sichtbar gemacht werden, lange bevor der Tumor manifest wurde. Dieses Beispiel ist eine starke Stütze für die unter 5f und Kapitel 11 gegebene Karzinogenese-Deutung. Die sich in immer größer werdenden Inseln von Leberzellen ausbreitenden neuen Proteine müssen natürlich direkt in jeder Organzelle synthetisiert worden sein.

In einem anderen Zusammenhange (Kontakthemmung gesunder Zellen) hat GRAY (28) die Annahme begründet, daß elektrische Impulse von einer Zelle zur Nachbarzelle übergehen. Diese Annahme stützt sich auf Ergebnisse von Untersuchungen an den Synapsen beim Flußkrebs, an den großen Mauthnerzellen des Goldfisches und an besonderen Kontakten zwischen glatten Muskelzellen. Man weiß, daß an solchen Stellen elektrische Übertragungen erfolgen (im Gegensatz zur Freisetzung chemischer «Erregerstoffe»). Die Elektronenmikroskopie zeigt außerdem, daß an diesen Stellen geschlossene Zellkontakte vorliegen, und GRAY weist darauf hin, daß die elektrische Erregung von Zelle zu Zelle über diese geschlossenen Zellkontakte erfolgen könnte. Die Zellmembranen legen sich partiell so aneinander, daß aus der ursprünglichen Doppelschicht eine «nahtlose» Zone mit fünfschichtiger Struktur hervorgeht. Ein solcher geschlossener Kontakt über eine symmetrische Doppelmembran würde eine vollkommene Reversibilität der transzellulären Informationsübertragung zulassen. Vgl. hiezu das folgende Kapitel 10 über die Informationsübertragung via Nervensystem, bei welcher eine ausgesprochen einsinnige Übertragung vom Neuron auf die Organzelle vorliegt.

Für den inter- und intrazellulären elektrischen Übertragungsmechanismus der Information läßt sich das Schema Abb. 11 konstruieren, das sich mit dem Schema der Abb. 7 deckt, wenn man «Umweltinformation» durch «Nachbarzelle» ersetzt.

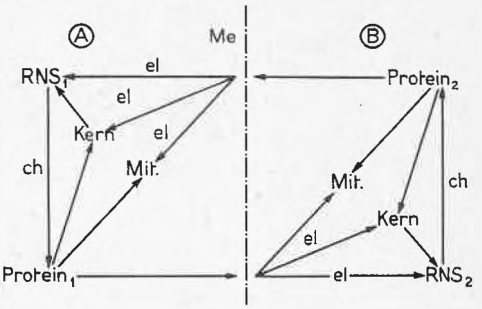


Abb. 11. Schema der intra- und transzellulären Informationsübertragung
Die durchbrochene Linie gibt die Zellgrenze (Me = fünfschichtige Membran) zwischen A und B an. Die Pfeilauffächerung deutet an, daß die Information (el = elektrisch, ch = chemisch) intra- und transzellulär z.B. auf die Mitochondrien (Mit.) oder/und den Kern übertragen oder zur Steuerung einer RNS-Synthese verwendet werden kann

Es ist klar, daß diese einfache Darstellung die Wirklichkeit nicht richtig wiedergibt, aber eine große Zahl biologischer Experimente aus der Physiologie der Entwicklung, des Wachstums und der Regeneration (47) weisen auf die Möglichkeit einer elektrischen Informationsübertragung aus dem Aminosäurecode hin:

«Zerteilt man embryonale Organe (Hühner und Mäuse) oder ein ganzes niederes Tier (Spongien oder Hydren) durch Dissoziation (Zerlegen von Organen oder Geweben in Einzelzellen auf enzymatischem Weg, z.B. durch Trypsinierung oder mechanisch z.B. Durchpressung durch feine Gaze) in ihre differenzierten Einzelzellen, so ordnen sich die Zellen ihrer Differenzierung entsprechend und bauen den Organismus wieder auf» (47).

Von SEILERN-ASPANG (47) stammt auch der folgende eindrucksvolle Versuch:

«Bei der frühen Embryonalentwicklung der Strudelwürmer schwimmen die Blastomeren einzeln in einem Dottersyncytium (Blastomerenanarchie). Die Zellen haben ursprünglich alle eine neutrale Affinität zueinander. Im Laufe der Entwicklung sondern sie sich in drei Gruppen, welche sich im histologischen Bild verschieden anfärben. Die negativ cytotaxischen Zellen wandern radiär an den Rand des Syncytiums und umwachsen es, während sich positiv cytotaxische Zellen zu einer Gruppe zusammenschließen, aus welcher ein Embryonalpharynx entsteht. Eine dritte Zellgruppe bleibt neutral und bildet später den eigentlichen Embryo. In der Gewebezucht werden alle Zellen negativ cytotaxisch, und es entsteht nur eine leere Blase. Unter Stromeinfluß bleiben alle Zellen neutral, und es bildet sich nur ein zellangefülltes Syncytium. Auch hier ist das wechselnde gegenseitige Verhalten der Zellen für morphogenetische Vorgänge maßgebend.»

Die vorstehenden Beispiele embryonaler Entwicklung zeigen auch, daß neben den Übertragungen aus dem chemischen Code in den elektrischen und mechanischen

Code (Zellwanderung entsprechend ihrer Differenzierung) noch eine Art von phänotypischen Erkennungsmerkmalen notwendig sind, wie sie bereits für die intrazellulären Organellen und der synaptischen Übertragung angenommen wurde. Das Problem der Informationserkennung auf molekularer Ebene wurde bereits von verschiedenen Seiten diskutiert (22), (46).

Auch die normale physiologische Regeneration von Geweben des erwachsenen Organismus, welche eine starke Zellneubildung und Zellabstoßung (Knochenmark, Haut, Schleimhäute, Magen, Darm, Lunge usw.) zeigen (43), muß auf einem raschen transzellulären Informationsaustausch beruhen. Es handelt sich dabei um die Regulation der Differenzierung von solchen Zellen.

Es wurde früher erwähnt, daß ein isoliertes, in einer Nährlösung schlagendes Herz schließlich nach einer gewissen Zeit doch stillsteht. Das Schlagen des Herzens kann als Informationsabgabe aufgefaßt werden. Infolge der schwachen mechanischen Kopplung (Stoßimpuls mit der Umgebung) werden die verbrauchten Codemoleküle nicht mehr identisch reproduziert. Es kommt allmählich zu einem irreversiblen Informationsverlust (Verstümmelung und Veränderung der Aminosäuresequenz). Das Herz «verlernt» seine rhythmischen Kontraktionen.

Einen ständigen Informationsverlust muß auch eine Zellkultur allmählich erleiden. Es fallen beide Informationsquellen weg: die neurale Informationsübertragung auf das intakte Organ via Synapsen und die transzelluläre Übertragung von der Nachbarzelle her (siehe dazu die Ausführungen über den Enzymverlust in Zellkulturen im vorangehenden Abschnitt). Wie schon erwähnt, können Zellzüchtungen über 600 Generationen ohne ersichtlichen Grund nach der Rücktransplantation kanzerogen wirken. Die Erscheinung könnte ihre Ursache in einer Konzentrationsverschiebung endogener Informationsproteine zugunsten exogener Informationsproteine haben. Die Zellen geben auf elektrischem Wege an das Nährmedium allmählich ihre Information unter Abbau der Proteine ab. Durch die Züchtung über viele Generationen werden an sich unselbständige Zellen mehr und mehr selbständig, wobei sie immer besser «fremde Information» aufnehmen lernen (Adaption).

Man beobachtet z. B. auch, daß solche, über viele Generationen gezüchtete Zellen allmählich Alterserscheinungen zeigen. Es müssen somit die organtypischen (endogenen) Proteine eine ständige «Informationsverschlechterung» in ihren Aminosäuresequenzen erleiden. Man könnte von einer *Informationsentartung* sprechen.

10. Die transsomatische Informationsübertragung (die Übertragung von Organ zu Organ über das Nervensystem)

Für die Übertragung von Organ zu Organ und von der Umwelt in die Organe ist das Nervensystem zuständig. Der Informationswechsel innerhalb der Nervenzelle zwischen dem Nukleotid-, dem Aminosäure- und dem elektrischen Code findet nach dem in Abb. 7 angegebenen Schema statt. Die Impulse werden von den Nervenzellen auf die Organe oder Muskel via Axon (Nervenfaser) und Synapse übertragen (Übertragung in den mechanischen Code). Zwischen der transzellulären und transsomatischen Informationsübertragung besteht ein prinzipieller Unterschied. Erstere ist in beiden Richtungen möglich, während die synaptische Informationsübertragung vom Axon z. B. auf Organzellen, Muskel- oder Nervenzellen nur in einer Richtung verläuft (Abbildungen 8 und 9). Es besteht also ein einsinnig gerichteter Informationsfluß in jedes Organ von der Umwelt her, über die Rezeptoren, das Zentralnervensystem und die intramuralen Ganglien.

Innerhalb eines Organs braucht es keine besonderen Erkennungsmerkmale für die Weiterleitung und Ausbreitung der aus dem Aminosäurecode in den elektrischen Code übersetzten Information. Hingegen ist – ebenso wie intrazellulär – eine Informationserkennung bei der transsomatischen Übertragung notwendig. Ohne hier näher auf Details eintreten zu können, müßte eigentlich die Synapse eine notwendige Voraussetzung des «Erkennungsvorganges» sein, wenn man eine zweidimensionale postsynaptische Matrize annimmt. Nach den bisherigen Ausführungen über die Informationsübertragungsmechanismen läßt sich leicht ein Mechanismus angeben, welcher die Phänomene des «Erkennens» und «Erinnerns» auf molekularer Ebene verständlich macht. Dieser Mechanismus würde die «Durchgängigkeit der Synapsen» nach häufigem Gebrauch, die zunehmende Schnelligkeit des Ablaufes eines Lernprozesses, den charakteristischen Verlauf der Antikörpersynthese nach Zweitinfektion usw. erklären.

Organzellen haben ihre Selbständigkeit weitgehend verloren (vgl. Kapitel 9), vor allem, was die Informationsaufnahme aus der Umwelt betrifft. Die Neuronen dagegen sind über die sensiblen Leitungen mit Rezeptoren und Rezeptorzellen verbunden, welche Umweltinformation sehr verschiedener Natur aufnehmen können. Das Nervensystem ist also nicht nur Reizleitungssystem, als das es bisher angesehen wurde. Es kommt ihm nach der vorliegenden Theorie noch die wichtige Aufgabe zu, Umweltinformation, die in Form der verschiedensten physikalischen und chemischen Signale eintrifft, in den zellkonformen stabilen Terminalcode (Proteine) zu übersetzen. Diese biochemisch begründete Auffassung identifiziert sich mit der von zahlreichen Biologen und Neurologen vertretenen Ansicht, wonach das Nervensystem die Aufgabe hat, den Menschen bzw. das Tier der Umwelt anzupassen. Anderseits herrscht aber immer noch die Meinung vor, daß das Nervensystem nur noch sehr eng spezialisierte Funktionen aufweist: 1. Aufnahme von Reizen aus der Innen- und Außenwelt, 2. Verarbeitung der Reize im Gehirn und Rückenmark und 3. Abgabe von Impulsen an die Peripherie.

Aus der frühembryonalen neuralen Entwicklung (52) und all den Beispielen über Morphogenese, Wachstum,

Degeneration und Regeneration (38) kann man entnehmen, daß die *zentrale Steuerung der Zellvorgänge vom Nervensystem ausgeht.* Bei der Gewebe- und Organdifferenzierung scheint der biologische Impulssatz ebenfalls eine dominierende Rolle zu spielen, denn das Nervensystem steht in engster Wechselwirkung mit seinen sich entwickelnden Erfolgsorganen. Die ganze Entwicklungsarbeit (Informationszuwachs) des embryonalen Wachstums vollzieht sich in engster Gemeinschaft zwischen Nervensystem und Organen. Die enorme Bedeutung des Nervensystems für die embryonale Entwicklung kann daher mit dem nachgeburtlichen Leben für den Organismus nicht zu Ende sein. Im Gegenteil, denn nun setzt auch die Funktion des Nervensystems als Umweltübersetzer in vollem Maße ein.

Man wird wahrscheinlich zu der Auffassung gelangen müssen, daß Organzellen und ihre korrespondierenden Neuronen (intramurale Ganglien und höhere Zentren) eine untrennbare Einheit bilden. Die große Lernfähigkeit lebender Organismen ließ die Möglichkeit zu, an sich unselbständige Organzellen in Kulturen zu züchten. Wie verschiedentlich gezeigt wurde, wird ihr morphologischer und biochemischer Phänotypus zusehends verändert.

Ein instruktives Beispiel einer zentralen Steuerung durch das Nervensystem stellt die Vorbereitung der Lactation während der Schwangerschaft dar (40). Das synchrone und kooperative Zusammenwirken aller Vorgänge muß weitgehend auf einer zunehmenden Informationsauffächerung beruhen. Die Plötzlichkeit des Einsetzens der Ereignisse, wie der «Mitosesturm» als Folge der im elektrischen Code vorliegenden Information des luteotropen Hormons oder der Herantransport (mechanischer Code) der für die enorme Syntheseleistung (Milchproduktion) notwendigen Stoffe auf dem Blutwege, zeigt auch, daß die Hormonwirkung bzw. Informationsübertragung auf humoralem Wege nicht gut möglich ist (vgl. besonders Abschnitt 4d).

Zum Abschluß dieses Kapitels sei noch darauf hingewiesen, daß bei der neuralen Übertragung über die synaptischen Endigungen außer den erregenden auch hemmende postsynaptische Potentiale zur Wirkung kommen. Den Mechanismus an den hemmenden Synapsen hat vor allem Eccles (39) eingehend erforscht. Die Vorgänge der transsomatischen und auch der transzellulären Informationsübertragung und der Informationsspeicherung sind daher sicher komplizierter, als sie hier dargestellt werden konnten. Die von der Nervenphysiologie her bekannten Begriffe der Bahnung und Hemmung spielen in bezug auf Stärke und Ort der Speicherung sicher eine bedeutende Rolle. Besonders auffällig kommen Hemm- und Förderwirkung bei der gegenseitigen Beeinflussung der morphogenetischen Felder[3] zur Geltung. Die Entwicklungsphysiologie liefert dazu eine sehr große Zahl von Beispielen. Bei diesen Vorgängen der gegenseitigen Induktion dürften Informationsproteine und ihre Übersetzung in den elektrischen Code wahrscheinlich die Basis vieler Zell- und Organdifferenzierungsvorgänge sein.

[3] Ein morphogenetisches Feld stellt einen Entwicklungsbezirk im embryonalen Gewebe dar, welcher Dominanz über ein anderes hat, und zwar durch eine höhere Formbildungskraft für eine bestimmte Struktur und durch seine Fähigkeit, Nachbarbezirke daran zu hindern, selbst aktiv zu werden (53).

11. Das Nervensystem als Transformator und Übermittler von Informationen aus der Umwelt in den Organismus (Beispiele für die Anwendung der Theorie auf medizinische Probleme)

Es gibt eine große Zahl von Krankheiten nichtbakteriellen Ursprungs, deren Entstehungsursachen noch äußerst unklar sind oder ganz im dunkeln liegen. Wenn man von Krebs, Herzinfarkt, Gefäßkrankheiten wie Arteriosklerose, nichtinfektiösen Magen-Darm-Erkrankungen wie Ulcus usw. spricht, so werden die verschiedensten Ursachen diskutiert. Allen gemeinsam ist der starke Einfluß exogener Faktoren. Biochemisch experimentell fundierte Mechanismen haben sich bisher kaum finden lassen. In den vorangegangenen Ausführungen ist in verschiedenen Abschnitten (5a, b, e, f, g, 6e, 7, 8, 9) auf einige von den genannten Krankheiten, besonders aber auf die mögliche Krebsgenese durch allmähliche Umsteuerung von Organzellen hingewiesen worden. Im folgenden wird auf einige Punkte dieses Problems näher eingegangen.

Das Krebsproblem nimmt einen überragenden Platz in der biochemischen und medizinischen Forschung ein. Wegen der unübersehbar großen Zahl biologischer, biochemischer, experimentalmedizinischer und klinischer Befunde und des enormen Wachstums der gesamten auf Krebs bezogenen Literatur ist es für den einzelnen experimentell tätigen Forscher ganz unmöglich, seine Versuchsresultate allem bisher Gefundenen vergleichend und einordnend gegenüberzustellen[4]. Es gibt eine große Zahl wichtiger älterer experimenteller Befunde (20), (41) und medizinischer Erfahrungen (42), die bei dem ständig anwachsenden Material dem Gesichtskreis des heutigen Forschers entschwinden.

Aus allen Befunden der durchgesehenen, hier zitierten Literatur geht eindeutig hervor, daß die ersten Stadien der malignen Entartung gekennzeichnet sind durch einen Summierungseffekt exogener Reize, langen Latenzzeiten mit darauffolgender Präkanzerose. Bei den meisten menschlichen Spontantumoren besteht auch ein eindeutiger, statistisch mehrfach gezeigter Zusammenhang mit dem Alter des Menschen. Ein anderer wichtiger Punkt ist die unterschiedliche Neigung der Organe, Tumoren zu bilden. Die weitaus größte Zahl aller Humankrebse und an Tieren erzeugten experimentellen Tumoren scheint durch ständig auf den Organismus einwirkende exogene Reize ausgelöst zu werden. Die Kanzeri-

[4] 1964/65 erschienen 20000 Arbeiten auf dem Gebiet der Krebsforschung (nach *National Library of Medicine* in Bethesda).

sierung geht vorwiegend von Geweben aus, welche eine hohe Abnützung aufweisen und daher ständig erneuert werden. Hierher gehören in erster Linie alle Epithelgewebe, d. h. jene Zell-Lagen, welche die Innenwände der Hohlorgane auskleiden z. B. die im Magen-Darm-Kanal, in der Lunge und in der Epidermis. Die aus den Epithelgeweben hervorgehenden Tumoren sind die Karzinome. Die Geschwulste der Binde- und Stützgewebe nennt man Sarkome. Auffallend ist, daß statistisch 20 mal mehr Karzinome vorkommen als Sarkome, obwohl nach dem prozentualen Anteil der Muttergewebe (82,5% Binde- und Stützgewebe zu 17,5% Epithelgewebe) die Sarkome 6 mal häufiger als Karzinome sein müßten (42). Die Karzinome stammen also ab von der Haut, den Schleimhäuten und drüsigen Ausstülpungen des Verdauungs-, des Respirations- und des Harn- und Geschlechtstraktes. Das ist nach BAUER (42) die Summe der Gewebe, die als Haut die Außenflächen und als Schleimhäute und Parenchymepithel die Innenflächen des Organismus begrenzen, und so der ständigen Berührung mit der Außenwelt und ihren Noxen ausgesetzt sind. Die Gewebe, aus welchen die 5 bis 8% Sarkome hervorgehen, liegen dagegen in der Tiefe des Körpers und sind von der Außenwelt und ihren Noxen weitgehend geschützt. Diese Interpretation BAUERS deckt sich in bezug auf die exogene Ursache der meisten Tumoren mit der hier geäußerten Hypothese.

In den Abschnitten 5f und 6e wurde die Zunahme exogener Informationsproteine als Mitursache des Alterns wahrscheinlich gemacht. Im Zusammenhang mit der vergleichenden Betrachtung der Karzinom- und Sarkomhäufigkeit zeigt sich auch ein sehr auffälliger Unterschied in der Altersabhängigkeit.

Aus der Zusammenstellung von BAUER (42), Abb. 12, fällt sofort der sprunghafte Anstieg der Karzinomtodesfälle mit zunehmendem Alter auf, während offenbar ein Zusammenhang der Sarkomhäufigkeit mit dem Alter nicht besteht. Das Alter spielt also bei der Krebsentstehung und speziell bei der Karzinogenese eine wesentliche Rolle. Dieser Zusammenhang würde sich durch die vorliegende Theorie der Eincodierung exogener Information in Organzellen erklären lassen. Am Problem Karzinom–Sarkom und der ihnen zugrunde liegenden Muttergewebe müßten sich neuartige experimentelle Ansatzpunkte ergeben. Es gibt wohl kaum Zweifel, daß zwischen Organzellen und ihren vegetativen Neuronen enge wechselseitige Beziehungen bestehen. Wahrscheinlich werden Wachstums-, Differenzierungs- und Regenerationsvorgänge neural gesteuert. Diese Steuerung müßte von endogenen Informationsproteinen und ihrer Übersetzung in den elektrischen Code ausgehen.

Auch die Entwicklungsphysiologie hat sich eingehend mit dem Krebsproblem befaßt und hat erstaunliche und vielversprechende Resultate gezeigt (47). Organ- und Zelldifferenzierungen und Entdifferenzierungen sind nach der vorliegenden Theorie in erster Linie Informationsprobleme. Bei der Zell- und Organdifferenzierung han-

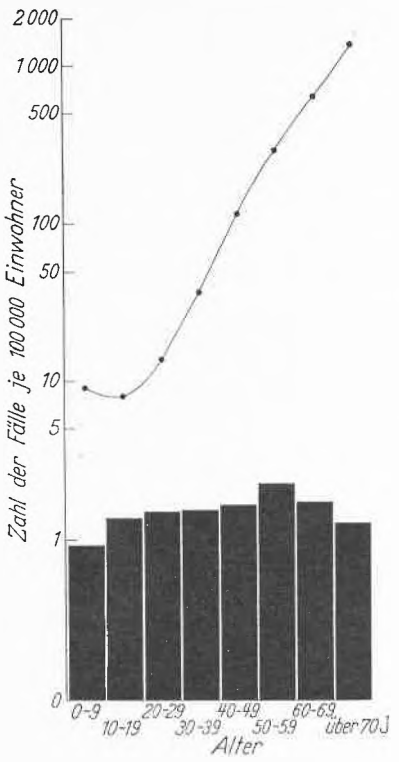


Abb. 12. Zunahme der Krebstodesfälle (●—●) mit dem Alter. Starke Altersabhängigkeit der Karzinome. Gegenübergestellt den Sarkomen (■), nach OTT und FREY, 1960 (BAUER 42)

delt es sich um eine andere Form oder Art der Informationsausbreitung im Vergleich mit der Zellteilung. Zellvermehrung durch Mitosen ist gleichfalls eine Informationsausbreitung. Es gibt zahlreiche Hinweise in der biologischen Literatur darauf, daß diese beiden Arten der Informationsausbreitung – Zelldifferenzierung und Zellteilung – sich wahrscheinlich gegenseitig ausschließen.

Damit eine Organzelle maligne entarten kann, muß sie sich ebenfalls zuerst entdifferenzieren. Wenn dies den Primärvorgang der Präkanzerisierung darstellt, so ist dieser Entdifferenzierungsprozeß erneut ein Hinweis auf die Beteiligung des Nervensystems. Daß es zu einer Entdifferenzierung kommen kann, muß an der Zunahme von Informationsproteinen liegen. Die konstante und irreversible Eincodierung exogener Information müßte daher über die korrespondierenden Neuronen zu einem dauernden Proliferationsreiz führen. Dadurch und infolge Zunahme der Nonsens-Information kann eine solche präkanzerogene Zelle nicht mehr zu einer normalen Organzelle ausdifferenzieren. Die organtypischen Proteine verschwinden allmählich *(Defekttheorie)*, und es muß schließlich eine Situation eintreten, wo Nonsens-Information in die DNS eincodiert würde (somatische Mutation).

Wenn man *Mutation* ganz allgemein als eine dauernde Änderung des genetischen Materials ansieht (42), so würde der vorhin beschriebene Vorgang in die Mutationstheorie des Krebses einmünden, wenn man dabei vom Mechanismus der zufälligen Mutationsauslösung ab-

sieht. Die Mutationstheorie hat anscheinend noch viele Verfechter (42). Mit der bisherigen Auffassung einer direkten Einwirkung des Kanzerogens auf das Erbmaterial konnten vor allem die langen Latenzzeiten, verbunden mit dem Summierungseffekt der Reize, nicht erklärt werden. Das Hauptmerkmal der vorliegenden Hypothese der Kanzerisierung ist aber gerade die Vermehrung der Codemoleküle RNS und Proteine durch ständige und wiederholte Eincodierung monotoner und exogener Nonsens-Information. Der Summationseffekt der exogenen Reize würde nach der vorliegenden Theorie auf einem Speicherungsvorgang chemisch codierter Information beruhen.

Was die *Virustheorie* des Krebses anbelangt, so sind die Probleme beim menschlichen Tumor noch offen. Vor allem sind die Geschwulstpathologen und Kliniker gegen die Vorstellung einer Virusursache (42). Im allgemeinen aber gilt die Virustheorie für die Tumorentwicklung beim Tier als hinreichend gesichert.

Wie später näher erläutert wird, läßt sich die *Warburgsche Theorie* – Gärung als Folge verminderter Atmung der Zelle – ohne Schwierigkeiten in das vorliegende Konzept einbauen.

Die Hinweise auf einzelne wichtige Krebstheorien mögen zeigen, daß sie mit dem Prinzip der wiederholten Eincodierung monotoner exogener Information via Nervenrezeptoren/Neuronen/Organzellen durchaus im Einklang stehen. Die einzelnen Theorien charakterisieren bestimmte Durchgangsstadien der Kanzerisierung. Die für eine Reihe kanzerogener Kohlenwasserstoffe entwickelte «*Elektronentheorie*» *der Krebsgenese* postuliert als entscheidendes Ereignis für die Kanzerisierung die Bildung einer komplexen Verbindung zwischen dem «attakierenden» Karzinogen und dem «cellulären» Rezeptor (41), (42). Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, d.h. der Voraussage kanzerogener Aktivität, mehrkerniger Kohlenwasserstoffe ist sehr beachtlich. Diese namentlich von A. und B. PULLMANN (48) entwickelte Theorie steht bis auf den Wirkungsort und Mechanismus mit dem vorliegenden Konzept der chemisch-elektrischen Informationsübertragung in Übereinstimmung: Anstelle der postulierten Wechselwirkung zwischen den polyzyklischen Kanzerogenen und Purinbasen, Nukleinsäuren oder Proteine träte gemäß der neuen Hypothese die elektrische Übersetzung des Kanzerogens am Nervenrezeptor in Erregerimpulse, welche zu den fortgeleiteten frequenzmodulierten Aktionspotentialen verstärkt würden (vgl. die Kapitel 2, 5 und 7).

Es ist allerdings auch die Möglichkeit offenzulassen, daß Einzelzellen durch einen Lernprozeß instand gesetzt werden, chemische Kanzerogene an ihrer Zellmembran aus dem chemischen Code in den elektrischen überzuführen. Bei den experimentellen Hautkrebsen müßte neben dem «Nervenweg» auch die Möglichkeit direkter elektrischer Übersetzung untersucht werden.

Das neue Konzept der Krebsgenese läßt auch eine Erklärung für die folgenden interessanten Versuche von STRONG (42) zu: Man kann die Neigung von Mäusen zu Spontantumoren stark erhöhen, wenn eine Anzahl vorangegangener Generationen dem Methylcholanthren ausgesetzt waren. Mäuse erhielten im Alter von 60 Tagen eine Einzeldosis mit 1 mg Methylcholanthren subkutan, ebenso ihre Inzuchtnachkommen, und zwar über 21 Generationen. In der F_{13}-Generation wurde eine Gruppe von Mäusen separiert[5] und ihre Nachkommenschaft frei von Methylcholanthren gehalten. Von 797 Tieren entwickelten sich bei 528 Tieren (66,2%) spontane Tumoren. Darunter befanden sich Bronchialkarzinome, Magenkrebse, verschiedene Sarkome, Hautkrebse usw. Viele Mäuse entwickelten mehrfache Tumoren zugleich. STRONG nimmt dabei an, daß durch das Methylcholanthren Keimzellmutationen ausgelöst werden. Im Lichte des vorliegenden Konzeptes lassen sich diese Resultate auch so deuten: Das Methylcholanthren oder ein Umwandlungsprodukt desselben wirkt während der Generationszeit der Maus auf Nervenrezeptoren ein. Von diesem für die Maus neuen «Umweltfaktor» würde über die lange Einwirkungszeit Nonsens-Information nach den mehrfach beschriebenen Mechanismen in die DNS der Keimzellen eincodiert (vgl. besonders die Diskussion über die Abstammungslehre in Abschnitt 5f). Im Laufe der 13 Generationen würde stets über denselben Weg (vgl. Abbildungen 8 und 10), die gleiche Information aufgenommen und in Form von neuen oder abgeänderten Nukleotidsequenzen in der DNS der Spermien und Eizellen gespeichert. Es könnte bei diesem Ergebnis ein ähnlicher Summationseffekt wirksam gewesen sein, wie wenn man 13 mg Methylcholanthren an einer einzelnen Maus in gewissen Abständen verabreicht hätte. Man kann sich fragen, was für Konsequenzen dieser Mechanismus – falls er zutreffen sollte – z. B. für den Bronchialkrebs des Menschen (Abb. 13) hätte, wenn man sich vorstellt, daß

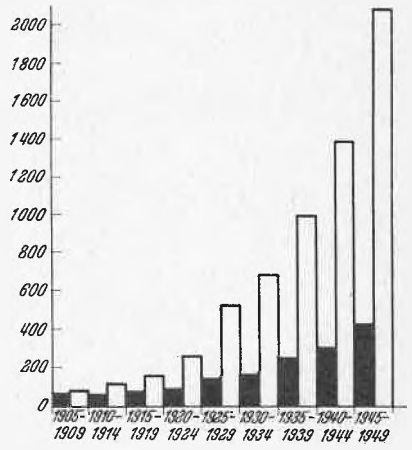


Abb. 13. Zunahme der Bronchialkrebstodesfälle in der Schweiz 1905–1949 (nach LICKINT). Schwarz: Frauen; weiß: Männer, die an Bronchialkrebs starben, jeweils in Jahrfünften zusammengefaßt (BAUER 42)

[5] Wenn dabei auch eventuell eine gewisse Selektion betrieben wurde, so dürfte dies keinen speziellen Unterschied für den Mechanismus bedeuten.

die Sünden der Väter summiert würden. Glücklicherweise fehlt einmal das Inzuchtmoment und zudem wird wohl einer der Väter keine Zigaretten geraucht haben oder in bekömmlicher Landluft gelebt haben.

Abb. 13 und die nachstehenden Tabellen 3 und 4 über den Einfluß der Berufe auf die Häufigkeit bestimmter Organkrebse mögen die Bedeutung der exogenen Krebsursachen illustrieren (42).

Tabelle 3. Tod an Scrotalkrebs in verschiedenen Berufsklassen (42)

Berufsklasse	Zahl	Statistische Erwartung ohne Rücksicht auf Beruf	Tatsächliche Zahl der Scrotaltodesfälle
Gas-, Teer-, Pecharbeiter	501372	55	598
Bauern, Landarbeiter	921421	99	31
Geistige Berufe	368635	39	0

Tabelle 4. Gaststättenberufe und Krebs (42)

Berufe	Zunge	Speiseröhre	Magen
Schankwirte	5493	4289	1881
Kellermeister	813	4577	885
Kellner	1693	4082	1871
Brauer	3293	3907	–
Geistliche (zum Vergleich)	187	175	590

Alle die zahllosen Krebsursachen, wie sie nachstehend kurz angedeutet sind, lassen sich bei dieser Betrachtungsweise der Informationsspeicherung biochemisch auf einen Nenner bringen. Tumorbildung wird ausgelöst durch: Rauchinhalation, psychische Faktoren, Unfälle oder sonstige Trauma, wiederholte lokalisierte Hitzeeinwirkung (Kangri-Krebs der Tibetaner), Strahlen, Anilin, Teer, Ruß, Asbest, Implantationen von Gummi, Hartgummi, Plastikfolien, Metalle, Graphit, Bandwurmglieder, subkutane Injektion von Leinöl usw. [vgl. die eingehenden Darlegungen bei DRUCKREY und DANNENBERG (41)]. Schließlich bleibt noch zu erwähnen, daß mehrere hundert chemische Verbindungen kanzerogen wirken, wie experimentell gezeigt wurde (45).

Der besseren Übersicht wegen folgt nun eine kurze Zusammenfassung der in den vorangegangenen Kapiteln verstreuten Hinweise zur Krebsursache. Nach der vorliegenden Theorie der chemisch-elektrischen Informationsübertragung stellt sich der Krebs als ein biochemisches Informationsproblem dar.

Die maligne Entartung würde darin bestehen, daß besonders anfällige Organe [Tabelle 5, vgl. auch die Zusammenstellung bei K. H. BAUER (42)] durch wiederholte Stimulation von Nervenrezeptoren (vgl. Abschnitte 2, 5e, f), einem hohen monotonen Informationsfluß ausgesetzt wären.

Unter Stimulation wird hier die Summe aller physikalisch-chemischen Reize verstanden, die als sogenannte «Nonsens-Information» im Kapitel 2, Abschnitt 5e und

Tabelle 5. Krebshäufigkeit in verschiedenen Organgebieten (USA, 1944) [nach DRUCKREY (41)]

Lokalisation des Krebses	Verteilung in % Männer	Frauen
Verdauungswege	56,8	41,2
Urogenitalapparat	18,9	28,1
Mammae		18,2
Atmungswege und Lungen	11,9	3,2
Haut	2,5	1,5
Alle anderen Organe	9,9	7,8

in diesem Kapitel charakterisiert wurden. Die Abbildungen 6 und 15 zeigen, wie die exogene Information in den Organismus eingeschleust werden kann. Ein großer Informationsfluß bedeutet nun, daß die über die zugehörigen Nervenzellen des Zentralnervensystems und der intramuralen Ganglien in die Organe gelangenden elektrischen Impulse zur Synthese einer RNS oder Sequenzänderung vorhandener Matrizen-RNS führen könnte. Der Mechanismus einer solchen Eincodierung wurde im Abschnitt 6b erörtert. Eine solche «fremde» RNS, elektrisch via Nervensystem in die Organzelle eincodiert oder durch Infektion in die Zelle eingeschleust, würde zur Synthese exogener Informationsproteine führen.

Infolge des dauernden oder periodisch wiederholten Informationsflusses von den Extero- und Interorezeptoren via Nervenzellen in die Organzellen (Abbildungen 8, 9 und 15) wird soviel exogene Information, eincodiert in Proteine, in die Zellen eingeführt und dadurch gleichzeitig vom genetischen Informationsspeicher her wahrscheinlich mengenmäßig ein Mehrfaches an endogenen Informationsproteinen produziert, daß dadurch in teilbaren Zellen ein Entdifferenzierungs- und Mitosereiz ausgelöst wird. Es muß betont werden, daß über diese von den korrespondierenden Neuronen (intramurales Netz und vegetative Zentren im Gehirn und Rückenmark) gesteuerten Proteinsynthesen vorläufig keine Vorstellung besteht, in welchem Verhältnis neusynthetisierte, endogene und exogene Informationsproteine zueinander stehen. Aus den schon zitierten Versuchen von WEILER (20) über den systematischen Verlust der organspezifischen Leber-Antigen-Eigenschaft bei der allmählichen Kanzerisierung von Rattenleber durch Buttergelb geht offenbar hervor, daß die lebertypischen Proteine verschwinden, ohne daß aber z. B. die mikrosomale Fraktion der Rattenleber krebsspezifische Antigene aufweist (vgl. Kapitel 9).

Wenn also stets von exogenen Informationsproteinen die Rede war und diese keine Antigeneigenschaften zeigen, so müssen die neuentstandenen Proteine einen überwiegenden Anteil endogene Information enthalten. Dies scheint ja auch daraus hervorzugehen, daß Krebs bei Tieren nicht beliebig übertragbar ist. Die beim Menschen durchgeführten Transplantationsversuche verliefen stets erfolglos (42). Man könnte also annehmen, daß die hapten-spezifischen Proteinanteile endogenen Ursprungs sind. Im übrigen fehlt jeder Anhaltspunkt über

Zahl und Sequenz der durch exogene Information induzierten Ribonukleotidketten.

Wenn man das Wort «Rose» ausspricht, so erzeugt es beim Informationsempfänger eine ganze Assoziationskette über Geruch, Farbe, Gestalt, Größe usw. Daraus kann geschlossen werden, daß umgekehrt der Speicherung dieses zusammengesetzten Bewußtseinsinhaltes ein sehr komplizierter Wahrnehmungsprozeß vorausgegangen sein muß, der sogar durch eine zeitliche Staffelung zustande gekommen sein kann. Mit diesem Beispiel soll angedeutet werden, daß auch ein chemisches oder anderes beliebiges Kanzerogen stets gleichzeitig und über die sehr langen Latenzzeiten hinweg von den verschiedensten Nervenrezeptoren her und aus anderen Körperregionen (vgl. Abbildungen 8 und 9) ein komplexer Informationsinhalt entsteht, in welchem das eigentliche Kanzerogen nur einen gewissen Prozentsatz des ganzen Informationsinhaltes ausmacht. Auch hier könnten, wie im Falle der Rose, aus den verschiedensten Neuronengruppen endogene und exogene Informationen zusammen mit dem eigentlichen Kanzerogen in dem betreffenden Organ eintreffen. Hiebei werden stets Bahnung und Hemmung (etwa wie erworbene bedingte Reflexe usw.) eine große Rolle spielen. Gerade die in dieser Abhandlung angezogenen Beispiele aus der Physiologie der Entwicklung stellen solche Kombinationen der verschiedensten Informationsinhalte dar, wobei je nach der Größe der Informationsflüsse Informationsverdrängungen vorkommen können, welche sogar – wie zahlreiche Versuche zeigen – zu Tumorrückbildung Anlaß geben (Kapitel 9).

Die allmählichen biochemischen Veränderungen bei der Kanzerisierung sind mannigfacher Art. Ein pathogener Informationsfluß über die intramuralen Ganglien in die Organzellen müßte z.B. verantwortlich für das allmähliche Verschwinden organtypischer Proteine und Enzyme sein. Vor allem sind die Enzymkapazitäten erniedrigt, wie aus zahlreichen Arbeiten von WARBURG hervorgeht. Mitochondrien und Atmung sind vermindert. Gleichzeitig steigt der Energiebedarf. Dieser kann nur durch die allmähliche Entwicklung des «Gärungsweges» befriedigt werden, denn die Epithelgewebe als Muttergewebe der meisten Krebse (vgl. die Betrachtung über Karzinom/Sarkom) sind mit den Blutgefäßen nicht direkt in Kontakt, d.h. die Sauerstoffversorgung der Epithelgewebe ist von allen Geweben wahrscheinlich am mangelhaftesten. Dies könnte ein Mitgrund sein, weshalb das *Epithelgewebe 80% aller Krebse* liefert. In diesem Sinne könnte die *Warburgsche Theorie* tatsächlich einen der Primärfaktoren der Karzinogenese aufgezeigt haben.

In bezug auf die normale Syntheseaktivität von Organzellen kann man gewisse Vergleiche zur intensiven Synthesetätigkeit der Gehirnneuronen (49) ziehen. Es ist bekannt, daß das Gehirn von allen Organen am meisten Sauerstoff benötigt. Wird die Sauerstoffzufuhr für wenige Minuten unterbrochen, so werden die Neuronen irreversibel geschädigt. Für die oben beschriebene Organzelle, soll sie überleben, muß daher über einen Lernprozeß eine zusätzliche Energieproduktion in Gang gesetzt werden. Im Mechanismus der Krebsgenese ist der Beginn der Energieproduktion durch Gärung wahrscheinlich eines der ersten Entwicklungsstadien der Krebszelle.

Man kann das Prinzip der Eincodierung exogener Information via Nervensystem in Organzellen als Krebsursache auch von folgender interessanter Seite beleuchten: in Tabelle 1 (Teil 1) ist die Informationsübertragung in Beziehung zur Erfolgssituation im Organismus dargestellt worden. Man kann nun zeigen, daß intensive Informationsaufnahme durch Nervenrezeptoren je nach Erfolgszellen entweder zu Hypertrophie oder zu Hyperplasie führt. Unter Hypertrophie versteht man die Vergrößerung der Zellmasse bei Konstantbleiben der Zellzahl. Bei Hypertrophie vergrößert also die Zelle ihr Volumen, ohne sich zu teilen. Dieses Phänomen tritt bei kräftiger und wiederholter Stimulation von Nerven- und Muskelzellen auf (z.B. bei starkem Muskeltraining). Hyperplasie hingegen besteht in einer Vergrößerung der Zellmasse bei konstantem Zellvolumen. Hyperplasie besteht also in einer abnormal hohen Zellteilungsrate. Solche Erscheinungen beobachtet man besonders bei Epithel- und Bindegewebszellen.

Im Abschnitt 5g (1.Teil) wurde dargestellt, warum Nerven- und Muskelzellen im adulten Organismus nicht maligne entarten können. Ein *starker Informationsfluß* (elektrischer Code) führt in *Nerven- und Muskelzellen* nur zur *Hypertrophie;* bei *Epithelzellen* hingegen zur *Hyperplasie,* die bekanntlich leicht zur malignen Entartung führen kann.

Diese Gegenüberstellung zeigt, daß je nach Art der Erfolgszelle wahrscheinlich der gleiche Mechanismus sowohl für die physiologisch normale Entwicklung einer trainierten Muskulatur als auch für eine Tumorentwicklung verantwortlich sein kann. *In beiden Fällen nimmt durch exogene Stimulation die Zellmasse zu.* Diese Parallelität zeigt eine verblüffende gegenseitige Entsprechung und hat recht interessante biochemische Konsequenzen: im Falle der Muskel- und Nervenzellen muß entweder ein DNS-Blockierungs- oder ein Informationsumleitungsmechanismus wirksam sein, welcher unter Verhinderung der Kernteilung für die Vermehrung der Cytoplasmabestandteile besorgt ist. Dieser Mechanismus verhindert so eine maligne Entartung durch exogene Stimuli.

Abschließend sei nochmals auf die enge Verknüpfung des Krebsproblems mit entwicklungsphysiologischen Problemen hingewiesen. Es gelingt z.B. durch Wundsetzung (Schwanz- oder Beinamputation) in regenerationsfähigen Tieren mit Tumoren, letztere glatt zum Verschwinden zu bringen (47) oder eine Tumorbildung, auslösbar durch chemische Kanzerogene, zu verhindern (56). Auch embroyonale Faktoren – vielleicht Gemische von Peptiden und anderen Substanzen in embryonalen Gewebshomogenaten – führen zur Rückbildung von Tumoren. Chemisch induzierte, sehr bösartige Hühnersarkome wurden *in vivo* mit Homogenaten von Hühner-

embryonen behandelt. Es zeigte sich, daß beginnende Sarkome, solange sie Erbsengröße nicht überschritten, in allen Fällen innerhalb kurzer Zeit völlig verschwanden. Nußgroße Tumoren waren nach drei Monaten fast gänzlich zurückgebildet (47). Vom Standpunkt der vorliegenden Theorie wären diese Versuche und Resultate Beispiele für *Informationsverdrängungsvorgänge, wie sie wahrscheinlich nur bei chemisch gespeicherter Information möglich sind.*

Hier lägen für die chemische, biochemische und physikalisch-chemische Forschung wichtige Ansatzpunkte für eine erfolgreiche Krebsforschung. Eine große Schwierigkeit liegt allerdings darin, daß die oben geschilderten Erfolge der Tumorrückbildung offenbar nur bei gut regenerationsfähigen Tieren, wie den Amphibien und Würmern, gelingt. Es ist auch bekannt, daß bei diesen phylogenetisch niederen Tieren selten maligne Geschwulste auftreten oder nur schwer induzierbar sind. Es ist höchst auffallend, daß bösartige Tumoren nur bei Tieren ohne oder mit nur sehr geringer Regenerationsfähigkeit nachgewiesen werden konnten, während bei Tieren mit großem Regenerationsvermögen Geschwulstbildung bisher unbekannt war (47).

Diese Tatsachen sprechen sehr für eine Krebsgenese nach dem vorgelegten Konzept. Krebs stellt eine Informationsentartung (vgl. Kapitel 9) dar. Besonderen Erfolg in der Krebsforschung versprechen deshalb Methoden, welche auf Informationserkennung beruhen. Als solche kommen in erster Linie die *Sequenzanalyse der Proteine* und die *Antigen-Antikörper-Reaktion* in Frage. Eine Frühdiagnose des Krebses ließe sich wahrscheinlich nur auf Basis einer *Informationserkennungsmethode* aufbauen. Hierunter würde man außer der Sequenzanalyse der Proteine im beschränkten Maße auch die immunologische Reaktion zählen. Da erstere wegen des großen Aufwandes für diagnostische Zwecke wegfällt und die Antigen-Antikörper-Reaktion nichts über die Primärstruktur aussagt, wäre es besonders wichtig, eine physikalische oder physikalisch-chemische Methode zur Sequenzanalyse zu entwickeln.

Im übrigen wird es schwerfallen, den Beweis für den Zusammenhang zwischen Tumorentstehung und Nervensystem zu liefern. Ganz allgemein wäre auch den intramuralen Ganglien vermehrte Beachtung zu schenken. Beim Menschen muß beachtet werden, daß das Gehirn eine unerschöpfliche Informationsquelle für alle peripheren Nervennetze und ihre Organe darstellt. Das Gehirn des Menschen mit seinen 15 Milliarden Neuronen stellt einen unerschöpflichen Speicher für Informationen dar. Es sind hier Informationsproteine «auf Lager», welche beispielsweise beim alten Menschen Informationsinhalte des ganzen Lebens enthalten.

Eine große Gruppe *umweltbedingter Krankheiten* stellen die Erkrankungen des Herzens und der Gefäße dar. Herz und Gefäße müssen sich fortwährend sehr rasch und mit großer Variationsbreite neuen Umweltsituationen anpassen und werden auch von «psychischen» Faktoren stark beeinflußt. Herz und Gefäße unterliegen drei Steuereinrichtungen, wovon die zentralnervöse die übergeordnete ist [siehe die Ausführungen unter (44)]. Auch hier kann von der Peripherie in die hormonalen Regulationen soviel exogene Information in Proteohormone eincodiert werden, daß Um- und Fehlsteuerungen eintreten können. Auch hier könnte es sich dabei um Vorgänge handeln, welche Lernprozessen ähnlich sind, nur daß sie mit negativem Vorzeichen versehen sind. Dabei spielen wahrscheinlich auch wieder Summierungseffekte neben Bahnungs- und Hemmungsvorgängen (ähnlich z. B. der Reflexanbahnung) im Nervensystem eine bedeutende Rolle.

Die Einordnung aller dieser durch die Umwelt verursachten Krankheiten läßt sich nach dem Prinzip der biologischen Information vornehmen. So würden sich zwei große Klassen von Krankheiten aufgrund ihres biochemischen und biologischen Mechanismus unterscheiden lassen (vgl. Abb. 14). Die Informationskrankheiten (Abschnitt 5f, 1. Teil) zerfallen in solche exogenen und solche endogenen Ursprungs. Beiden Krankheitsgruppen liegt eine Veränderung der chemisch codierten Information zugrunde. Die endogenen Informationskrankheiten würden die vererbbaren Enzym- und andere Stoffwechseldefekte umfassen. Sie werden häufig auch als «Molekularkrankheiten» bezeichnet. Bei den exogenen Informationskrankheiten würden natürlich gewisse erbliche Dispositionen mitspielen, die ihre Ursache weitgehend in der individuellen Anlage des Nervensystems haben, das seinerseits nach der vorliegenden Theorie für die Vermittlung der pathogenen Umweltinformation verantwortlich ist.

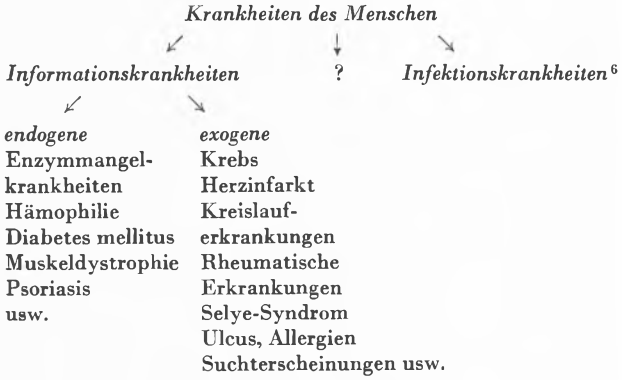


Abb. 14. Einordnen der exogenen Informationskrankheiten

Die Krankheiten des endokrinen Systems und der Stoffwechselfunktion (Weissbecker 44) würden vom Standpunkt der biologischen Information zum Teil den beiden in Abb. 14 angeführten Gruppen angehören. Es handelt sich dabei z. B. um Krankheiten, die durch Unter- und Überfunktion hormonaler Drüsen: Hypophyse, Nebennieren, Gonaden, Pankreas usw. verursacht werden. Mit wenigen Ausnahmen betrifft dies die meisten Proteohormone und Steroidhormone. Ihre abnormale Funktion verursacht u. a. Zwergwuchs, Riesenwuchs, Akromegalie,

[6] Im weiteren Sinne sind Infektionskrankheiten auch exogene Informationskrankheiten.

verschiedene Diabetes-Krankheiten, Addisonsche Krankheit, Cushing-Syndrom, Hypo- und Hyper-Gonadismus usw.; gestörter Energiehaushalt: Magersucht, Fettsucht, diverse Krankheiten des Eiweißstoffwechsels, des Kohlehydrat-Lipoid- und Knochenstoffwechsels. Es kann hier nicht näher darauf eingegangen werden. Hingegen muß die Gruppe der Infektionskrankheiten kurz berührt werden. Ein Bakterium ist vom Standpunkt der biologischen Informationstheorie ein selbständiges Informationssystem. Eine Infektionskrankheit stellt sich somit als ein Kampf zwischen zwei selbständigen Informationssystemen dar. Bakterien stellen mit ihrer Oberflächenstruktur für den menschlichen Organismus eine nicht direkt «lesbare» Information dar. Diese muß nach Phagocytose als Antigen an bestimmten Chemorezeptoren in den elektrischen Code übertragen werden. Hierauf bilden sich nach dem bereits mehrfach geschilderten Vorgang die Antikörper. Der antikörperbildende Ort ist das RES (retikuloendotheliales System: Knochenmark, Lymphknoten, Thymus, Tonsillen usw.). In den auf Antigenreiz sich bildenden Plasmazellen werden die Antikörper synthetisiert (2). Ein gut passender Antikörper muß notwendigerweise das Negativ der Oberflächengeometrie des Antigens darstellen (vgl. auch die Zusammenfassung am Schluß der Arbeit).

12. Die universelle Bedeutung der chemisch-elektrischen Übertragung biologischer Information (Beispiele für die Anwendung der Theorie auf biologische Probleme)

An verschiedenen Orten dieser Abhandlung wurde an Hand von Beispielen die Wirkungsweise und das Zusammenspiel der drei wichtigsten Codes diskutiert. Es zeigten sich nicht nur Anwendungsmöglichkeiten auf medizinische Fragestellungen, sondern auch auf Probleme des Wachstums, der Regeneration, der Organdifferenzierung, des Alterns (Kapitel 5 bis 10) und der Evolution (5f und 6). Schon DARWIN hatte das positive Rückkopplungsprinzip vermutet, wenn er sagt: «Der beständige Gebrauch der Sprache wird auf das Gehirn zurückgewirkt und eine vererbte Wirkung hervorgebracht haben, und diese wieder wird umgekehrt auch wieder auf die Vervollkommnung der Sprache zurückgewirkt haben» («phylogenetischer Lernprozeß»?).

Insbesondere würden die vielen bisher biochemisch nicht deutbaren simultanen und zeitlich abgestuften Vorgänge im Embryo auf die Wirkung von Informationsproteinen zurückführbar sein (vgl. auch Kapitel 9). Nach der vorliegenden Theorie der chemisch-elektrischen Informationsübertragung käme der Proteinforschung die größte Bedeutung zu. Sie würde für zahlreiche Forschungsgebiete (vgl. Abb. 14 und Tabelle 6), vor allem aber für die Krebsforschung (Kapitel 11) und die Entwicklungsphysiologie eine Schlüsselstellung einnehmen. Die von der Entwicklungsphysiologie erhaltenen Resultate der «Rekombinationsversuche» verschieden ausdifferenzierter embroyonaler Zellarten oder Zelltypen verschiedener Organe und Tiere und ihr charakteristisches Verhalten in Zellsuspensionen und viele andere Phänomene wurden als «Erkennung auf molekularer Ebene» bezeichnet (46). Hierbei spielen wahrscheinlich die Membranoberflächenstrukturen (37) der Zellen eine gewisse Rolle. Im Prinzip muß auch für solche Versuche und deren Resultate die vorliegende Theorie anwendbar sein.

Über den Alternsvorgang finden sich in verschiedenen Abschnitten Hinweise (vgl. Tabelle 6). Für diesen Lebensprozeß wurde die Speicherung exogener Information in allen Organzellen des ganzen Organismus mitverantwortlich gemacht. Man muß das Altern wahrscheinlich als einen «negativen Lernprozeß» auffassen. Die den einzelnen Organen zugeordneten Nervenplexus sind – wie mehrfach gezeigt wurde – nicht nur verantwortlich für Zell- und Organdifferenzierung, Regeneration und Wundheilung, sondern sie stehen über das Zentralnervensystem durch die Nervenrezeptoren und Muskel in ständigem Informationsaustausch mit der Umwelt. Der durch die exogene Information veränderte Informationsgehalt einer Zelle bzw. des ganzen Organs wirkt auf die Neuronen bzw. das Nervensystem zurück. So können sich kleine Störungen der Information allmählich immer stärker auswirken. Eine weitere Störung der Informationsübertragung und damit der Förderung des Alternsprozesses kann in der natürlichen Wärmebewegung der Elektronen und Moleküle liegen. Dieses festgekoppelte *mechano-elektrisch-chemische Informationsübertragungssystem* des lebenden Organismus ist ja oft mit elektronischen Schaltkreisen verglichen worden (1), (55). Von der Radiotechnik her kennt man den unvermeidlichen Störeffekt bei der Nachrichtenübertragung, der durch die Wärmebewegung der Elektronen verursacht wird. Dieser als «*Rauschen*» bekannte Effekt *könnte für die zunehmende Verschlechterung des Informationsgehaltes im alternden Organismus mitverantwortlich sein.* Das Problem des Rauschens ist eines der wichtigsten Probleme der Nachrichtentheorie und der automatischen Steuerung. Die Stärke des Rauschens oder der Störung im Verhältnis zum Signal bestimmt die Geschwindigkeit, mit der man die Nachricht ohne Fehler übertragen kann (55).

Welches Ausmaß die Speicherung von exogener Information bei harmonischer Umwelt und im normalen Organismus annimmt, läßt sich noch in keiner Weise abschätzen. Es bestehen nicht die geringsten Anhaltspunkte, ob es sich bezüglich der Menge exogener Informationsproteine um 1‰ oder 1% handelt oder ob gegen das hohe Alter der Anteil noch mehr ansteigt. Gibt es «reine exogene Informationsproteine» oder handelt es sich stets um endogene Proteine mit wenigen «exogenen Sequenzen»? Wieviel exogene Information muß eincodiert sein, bis ein Protein zum Antigen für den eigenen Organismus wird, usw.?

Im Kapitel 7 und Abb. 10 wurde betont, daß im Normalfall der speicherbare Informationsfluß in den Orga-

nen klein sein wird. Entsprechend den Eigenschaften der neuralen Übertragung kann durch Bahnung oder Hemmung ein kleiner, aber während langer Zeit einwirkender monotoner Stimulus pathogen wirken, indem z. B. in Peptidhormonen kleine Sequenzänderungen auftreten.

Es ist auch nicht ganz von der Hand zu weisen, daß eine Reihe von Medikamenten erst über Summationseffekte Spätnebenwirkungen zeigen, die den normalen Informationsgehalt einer Zelle verändern. Die medizinische Literatur weist auch zahlreiche Beispiele der Störung der embryonalen Entwicklung in der Schwangerschaft auf, die eindeutig über den mütterlichen Organismus verursacht worden sind.

Außer diesen hier kurz gestreiften Beziehungen der biologischen Informationstheorie zu einigen biologisch wichtigen Forschungsgebieten und Phänomenen lassen sich noch andere von diesem Gesichtspunkt aus diskutieren (Tabelle 6). Dabei muß betont werden, daß die hier gegebene Darstellung der Vorgänge wahrscheinlich zu einseitig und einfach ist. So ist z. B. außer einigen kurzen Bemerkungen (Kapitel 8 und 9) über den Prozeß der Informationserkennung auf zellulärem Niveau nichts über diesen wichtigen Teil der biologischen Informationsübertragung ausgesagt worden[7]. Dies liegt zum Teil an den sehr spärlichen Anhaltspunkten, so daß Aussagen hierüber einen zu stark spekulativen Charakter haben.

Tabelle 6. Anwendungsbeispiele für die Theorie der chemisch-elektrischen Informationsübertragung auf biologische Probleme

	Kapitel oder Abschnitt		Kapitel oder Abschnitt
Phylogenie	5f	Enzymsynthese	6f
Genetik	5a	Enzyminduktion	6f
Mutation	5f, 6	Isoenzyme	
Phagengenese		Antikörper-synthese	5
Wachstum	8, 12	Peptidhormone	4d, 6, 6c, 6d, 8
Entwicklung			
Regeneration			
Trophik	5d, 5h, 6d	Steroidhormone	6f, 7
Lerntrieb	7, 8	Neurosekretion	
Lernprozesse	6c, 6d, 8	Arzneimittel	6f, 7
Hunger		Nebenwirkungen von Pharmaka	5b, 6f
Schlaf			
Adaption	5h, 6d, 8	Endogene Tagesrhythmik [Physiologische Uhr (54)]	
Ermüdung	5c		
Alter	5f, 6b, 6c, 6d		
Zwillingsforschung	5a		

Schlußbemerkungen

Der Autor muß sich bei seinen Lesern entschuldigen für Fehler und Ungenauigkeiten und für die anscheinende Bedenkenlosigkeit, mit der er von der Chemie aus in viele Nachbargebiete eingedrungen ist, in denen er Laie ist.

Die ursprünglich rein chemisch orientierte Idee ließ sich leider nicht auf chemische Betrachtungen beschränken. Es zeigte sich, daß die Konsequenzen des ursprünglichen Konzeptes weit in biologische und medizinische Gebiete reichen.

Entsprechend der allgemeinen Erfahrung, daß das Erkennen von Sachverhalten und Zusammenhängen stets vom Groben zum Differenzierten fortschreiten muß, wurde versucht, massive Verallgemeinerungen zu korrigieren. Leider ist dies nicht restlos gelungen, wofür ebenfalls um Nachsicht gebeten wird.

Ferner war es nicht möglich, bei allen erwähnten experimentellen Befunden die Originalarbeiten der betreffenden Forscher zu lesen und zu zitieren. Etwa 80% der Zitate verweisen deshalb auf zusammenfassende Übersichtsartikel und Monographien.

Auch für den oft trivialen und nicht fachgerechten Stil muß um Nachsicht gebeten werden. – Man könnte der Arbeit noch vorwerfen, daß sie nicht auf eigenen Versuchen beruht. Man kann sich aber fragen, wo die Gefahr der Einseitigkeit größer ist – in einem engen Spezialgebiet bei der Aufstellung einer Theorie oder Interpretation, welche vielleicht nur die eigenen Resultate erklärt, oder bei der Verarbeitung der experimentellen Resultate vieler anderer Autoren, wobei der Blick auf die großen Zusammenhänge ausgerichtet ist.

Der Autor ist sich bewußt, daß die hier vorgelegten Gedankengänge, soweit sie neu und unorthodox sind, hypothetisch, ja teilweise sogar kühn und spekulativ erscheinen. Wenn sie einige Forscher dazu veranlassen sollten, ihre eigenen experimentellen Ergebnisse mit ihnen zu konfrontieren und eventuell neu durchzudenken und zu interpretieren, oder sogar neue Versuchsprogramme in Angriff zu nehmen, dann wäre das Ziel dieser Publikation voll erreicht.

Übersicht

1. Theoretischer Teil der Hypothese

Das vorgelegte Konzept geht von der Auffassung aus, daß der tierische Organismus ein Informations-Leistungs-System ist, in welchem jeder physikalische und chemische Vorgang durch die genetische und die Umweltinformation determiniert ist. Für den vollautomatischen Ablauf aller Lebensprozesse wären verantwortlich: die genetische Information, die Umweltinformation, der chemische Code, der elektrische Code und der

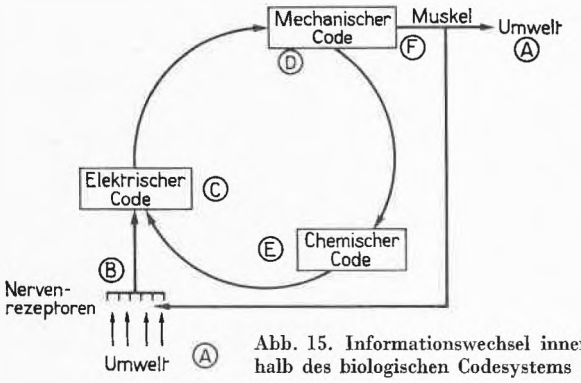


Abb. 15. Informationswechsel innerhalb des biologischen Codesystems

[7] Über die intrasomatische und intrazelluläre Informationserkennung siehe eine spätere Mitteilung.

mechanische Code. Die Informations-Leistungs-Übertragungen innerhalb der Codes und mit der Umwelt müssen sehr fest gekoppelt sein (Impulssatz). Die Reihenfolge der Übersetzungen in die einzelnen Codes würde nach Abb. 15 vor sich gehen. Ihre Funktion geht aus Tabelle 7 hervor.

Tabelle 7. Das biologische Codesystem

Art des Code	Materielle Träger der Codes	Aufgabenbereich der Codes
Chemischer Code	Nukleinsäuren und Proteine	Stabile Speicherung der biologischen Information (= genetische und Umweltinformation)
Elektrischer Code	Lipoidmembransysteme: intrazelluläre Membranen, Zellmembranen und Nervensystem	Steuerung aller Lebensprozesse. Kommunikation mit der Umwelt. Intrazelluläre, transzelluläre und transsomatische Informationsübertragung
Mechanischer Code	Stoffliches Material bzw. apparative Einrichtungen der Zelle und des Organismus, besonders: kontraktile Elemente; als übergeordnete Strukturen die Muskel	Zu- und Abtransport der für den Aufbau und Unterhalt des Organismus notwendigen Stoffe zu bzw. von den intrazellulären Syntheseorten. Informationsübertragung von Organismus zu Organismus

Die Übersetzung der Umweltinformation beliebiger Codierung in einen der drei Codes besorgt das Nervensystem mit Hilfe der Nervenrezeptoren. Genetische und Umweltinformation erscheinen letzten Endes im stabilen Aminosäurecode als Proteine in jeder Zelle als Enzyme, kontraktile Proteine und «Informationsproteine». Informationsproteine wären solche, welche an beliebigen Zellmembranen (Nerven-, Muskel- und Organzellen) in den elektrischen Code übersetzbar und für eine rasche Informationsübermittlung verantwortlich sind.

In die Gruppe der *endogenen Informationsproteine* würden genetisch determinierte Peptide und Proteine gehören, welche für Wachstum, Entwicklung, Differenzierung, Regeneration und Steuerung im Organismus eine Rolle spielen (Hormone). Ihr Wirkungsbereich würde vorwiegend das vegetative und autonome (intramurale) Nervensystem und die inneren Organe umfassen. Zu den *exogenen Informationsproteinen* würden solche zu zählen sein, welche durch Wechselwirkung des Organismus mit der Umwelt (Lernprozesse) entstanden, also endogen *und* exogen determiniert sind. Ihr Tätigkeitsfeld wäre hauptsächlich das sogenannte animalische Nervensystem und die Skelettmuskulatur.

Dabei unterliegen die Informationsproteine einem Verbrauch und müssen stets neu synthetisiert bzw. durch solche, die neue Informationen codiert enthalten, ersetzt werden. Dieser Vorgang wäre ein wesentliches Merkmal für Lernprozesse. Für die passive Informationsabgabe bzw. *Informationserkennung* wären *phänotypische Informationsproteine* (eventuell in Kombination mit Lipoiden) verantwortlich.

Als Instrument für die gemeinsame Codierung endogener und exogener Information muß aus chemischen Gründen eine Ribonukleinsäure angenommen werden. Der intrazellulär, transzellulär und transsomatisch wirksame Universalcode wäre der Polypeptidcode, dessen Information über den elektrischen Code in den mechanischen Code überführbar ist. Sämtliche wichtigen chemischen Reaktionsfolgen würden daher erst durch die elektrisch gesteuerten mechanischen Konformationsänderungen und -transporte ermöglicht.

2. *Anwendung*

Der *Alternsvorgang* würde durch das Zusammenwirken der genetischen Information, der Umweltinformation und des «Rausch»-Effektes (mit)verursacht.

Für die *Arbeitsleistung des Herzens, der Muskel und der Organe* und deren *trophische Erscheinungen* (Atrophie und Hypertrophie) wäre die Wirkung der Informationsproteine und der Impulserhaltungssatz verantwortlich. Dies muß für alle Organisationsebenen gelten.

Lernprozesse sind Informationswechselvorgänge nach Abb. 15 zwischen der Umwelt und den drei Codes in der Reihenfolge: A B C D E C D F. Die Informationsabgabe bei Lernprozessen ist stets mit dem Abbau und der Neusynthese der RNS und der Informationsproteine verbunden. Die Kann-Phase wäre dann erreicht, wenn die Strukturunterschiede (Baustein-Sequenz) mit jedem Informationsumlauf nach Abb. 15 einem minimalen Grenzwert zustreben.

Der *Antikörpersynthese* läge die Informationsübersetzung des Antigens in den elektrischen Code zugrunde. Die Weiterleitung der Information würde im reticuloendothelialen System (RES) zur Antikörpersynthese (Aminosäurecode) führen.

Zellkulturen. Die aus dem Organverband herausgelösten Organzellen erleiden allmählich einen Verlust an chemisch codierter Information (biochemische und morphologische Entdifferenzierung) mit zunehmender Informationsentartung in bezug auf den ursprünglichen Charakter der Zelle.

Arzneimittelwirkung und Enzyminduktion. Pharmaka, welche wegen ihrer chemischen Struktur in die Automatik einer Organzelle oder eines Organs nicht hineinpassen, könnten via Nervenrezeptoren und Neuronen als exogene Information zur Wirkung kommen. Zwecks Anpassung des Organismus an das Pharmakon kann über die elektrische Codierung in der Leber eine Enzymsynthese einsetzen (Enzyminduktion). Ein analoger Mechanismus würde für chemische Kanzerogene gelten.

Kanzerogenese ist nach der vorgelegten Hypothese eine zelluläre Informationsentartung, hervorgerufen durch die wiederholte Eincodierung exogener oder endogener Information via Nervenrezeptoren und Neuronen vorwiegend in Epithelzellen (Abb. 15). Dadurch käme es zu einer morphologischen und biochemischen Entdifferenzierung. Unter fortschreitender Zellteilung würde sich über eine Präkanzerose ein Tumor entwickeln. Die fortschreitende Kanzerisierung müßte gekennzeichnet sein durch allmähliches Verschwinden organtypischer Proteine oder durch eine zunehmende Vereinfachung des Proteinspektrums.

Literaturverzeichnis

34. Vgl. auch z.B. die Betrachtungen bei B. RACKOW, *Z. Chem. 5* (1965) 278.
35. A. SCHERAGA und H. NEURATH, *The Proteins*, 2. Auflage, Academic Press, New York 1963, Band 1.
36. M. EIGEN, *Z. Elektrochem. 64* (1960) 115. L. DE MAEYER, *Z. Elektrochem. 64* (1960) 65. M. EIGEN und G. G. HAMMES, *Advances Enzymol. 25* (1963) 1–38.
37. A. L. LEHNINGER, *Naturwiss. 53* (1966) 57, 62.
38. A. E. NEEDHAM, *Methuen's Monographs on Biological Subjects*, Methuen, London 1952.
39. J. C. ECCLES, *Angew. Chem. 76* (1964) 674.
40. S. M. RAPOPORT, *Medizinische Biochemie*, VEB Verlag Volk und Gesundheit, Berlin 1965.
41. H. DRUCKREY, Fortpflanzung und Wachstum, Handbuchartikel in B. FLASCHENTRÄGER und E. LEHNARTZ, *Physiologische Chemie*, Springer, Berlin 1959, Band II/2c, S. 1–342. H. DANNENBERG, Biochemie der Tumoren, Handbuchartikel in B. FLASCHENTRÄGER und E. LEHNARTZ, *Physiologische Chemie*, Springer, Berlin 1959, Band II/2c, S. 342–460.

42. K.-H. Bauer, *Das Krebsproblem*, Einführung in die allgemeine Geschwulstlehre für Studierende, Ärzte und Naturwissenschaftler, 2. Auflage, Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963.
43. W. Oehlert, *Schweiz. med. Wschr. 94* (1964) 1009–15.
44. L. Heilmeyer, *Lehrbuch der inneren Medizin*, 2. Auflage, Springer, Berlin 1961.
45. Regina Schoental in E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Kapitel «Carcinogenesis», Vol. 1, Academic Press, New York 1964.
46. M. Eigen und L. de Maeyer, *Naturwiss. 53* (1966) 50.
47. F. Seilern-Aspang, *Naturwiss. 48* (1961) 609.
48. *Molecular Biophysics*, edited by B. Pullman and M. Weissbluth, Academic Press, New York/London 1965.
49. H. Hydén in F. O. Schmitt: siehe Lit. (1).
50. J. H. Hartmann, zit. in *Handbuch der Biologie I*, Heft 19, S. 462.
51. P. Weiss, A. C. Taylor und P. A. Pillai, *Science 136* (1962) 330. B. Droz und C. P. Leblond, *Science 137* (1962) 1047. F. O. Schmitt und P. F. Davison, *Ber. Bunsenges. 68* (1964) 887.
52. E. Blechschmidt, *Die Entwicklung des menschlichen Nervensystems*, Verlag Hogrefe, Göttingen/Stuttgart 1964.
53. M. Sussman, *Physiologie der Entwicklung*, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart 1965.
54. E. Bünning, *Die physiologische Uhr*, 2. Auflage, Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963.
55. N. Wiener, *Kybernetik*, 2. Auflage, Verlag Econ, Düsseldorf/Wien 1963. I. A. Poletajew, *Kybernetik*, herausgegeben von G. Klaus, 3. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1964.
56. D. J. Pizzarello und A. Wolsky, *Experientia 22* (1966) 387.

KURZE MITTEILUNGEN

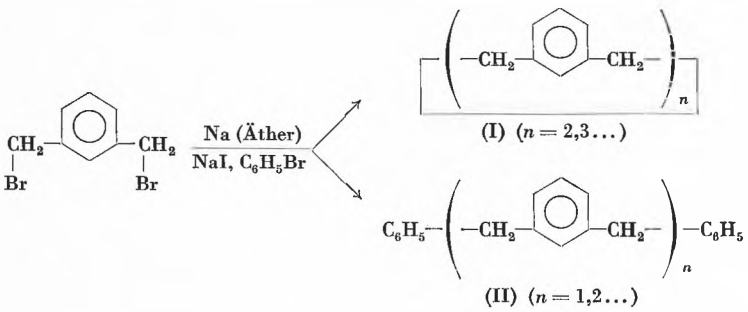
Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

Tetra-*m*-xylylen*

Summary

The product prepared from dibromo-*m*-xylene by the Wurtz reaction was found by mass spectroscopy to contain higher ring systems in addition to [2,2]-metacyclophane. The first compound of this series to be isolated was tetra-*m*-xylylene ([2,2,2,2]-metacyclophane), the structure of which was elucidated by mass and NMR spectroscopy.

Bekanntlich entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf α,α'-Dibrom-*m*-xylol in ätherischer Lösung [2,2]-Metacyclophan (I, $n = 2$). Es war zu erwarten, daß sich bei dieser erstmals von Pellegrin[1] beschriebenen Reaktion neben Metacyclophan auch offenkettige, phenylierte Verbindungen (II), insbesondere aber höhere zyklische Oligomere (I, $n = 3,4\ldots$), bilden würden.



Im Zusammenhang mit der Synthese von Coronaphenen[2] haben wir uns um Nachweis und Isolierung der höheren Zyklen (I, $n > 2$) bemüht. Ein Massenspektrum des bei dieser Reaktion entstehenden Rohproduktes bestätigt uns, daß tatsächlich alle erwarteten Produkte anfallen (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1

m/e	Wahrscheinliche Struktur I	II
208	[2,2]-Metacyclophan	
258		C_6H_5—CH_2—C_6H_4—CH_2—C_6H_5
312	Tri-*m*-xylylen	
362		C_6H_5—$(CH_2$—C_6H_4—$CH_2)$—$_2C_6H_5$
416	Tetra-*m*-xylylen	
466		C_6H_5—$(CH_2$—C_6H_4—$CH_2)$—$_3C_6H_5$
520	Penta-*m*-xylylen	
570		C_6H_5—$(CH_2$—C_6H_4—$CH_2)$—$_4C_6H_5$
612	Dehydriertes 624	
624	Hexa-*m*-xylylen	
674		C_6H_5—$(CH_2$—C_6H_4—$CH_2)$—$_5C_6H_5$
728	Hepta-*m*-xylylen	

Besondere Beachtung verdient das Ion m/e 612. Da die Bildung eines Fragment-Ions m/e 612 aus dem Molekül-Ion m/e 624 unwahrscheinlich ist, nehmen wir bis auf weiteres an, daß 612 bereits vor der Ionisation als Produkt eines thermischen Prozesses entsteht. Ausgehend von Hexa-*m*-xylylen läßt sich als Produkt einer sechsfachen Cyclodehydrierungsreaktion eine Verbindung mit dem Grundgerüst des Hexa-*m*-phenylens[3] formulieren, dessen außerordentliche thermische Stabilität bekannt ist. Bei der Molekel mit dem Molekulargewicht 612 dürfte es sich demnach um ein Dodekahydro-[12]-coronaphen handeln.

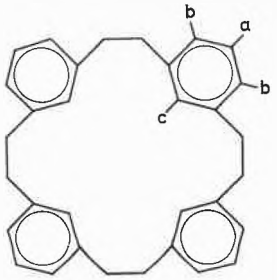
Diese Beobachtung veranlaßte uns zur Isolierung der einzelnen zyklischen Oligomeren in reiner Form. Es ist uns gelungen, aus der Reaktionsmischung als erste Verbindung dieser Art Tetra-*m*-xylylen (I, $n = 4$) in 1 bis 2% Ausbeute zu gewinnen.

* Eingegangen am 8. Oktober 1966.

[1] *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 18* (1899) 458. Vgl. auch W. Baker, J. F. W. McOmie und J. M. Nobman, *J. Chem. Soc. 1951*, 1114, und C. J. Brown, *ibid. 1953*, 3278.

[2] R. Peter und W. Jenny, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 2123.

[3] H. A. Staab und F. Binnig, *Tetrahedron Letters 1964*, 319.



I ($n=4$)

Das über eine Wurtz-Reaktion entstandene Rohprodukt konnte durch Vakuumsublimation praktisch vollständig von dem gebildeten [2,2]-Metacyclophan befreit werden. Den Rückstand unterwarfen wir der fraktionierten Destillation, wobei die Fraktionen mit Sdp. 130°/0,005 Torr gesammelt und an Kieselgel chromatographiert wurden. Elution mit Hexan-Methylenchlorid (4 : 1) ergab ein farbloses Öl, welches aus Methanol farblose, säulenförmige Kristalle vom Smp. 133° lieferte. Mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden [2,2]-Metacyclophan erhielten wir einen Misch-Smp. von 98 bis 107°. Analyse (ber. für $C_{32}H_{32}$ C 92,26, H 7,74%; gef. C 91,87, H 7,75%) und Massenspektrum (Molekül-Ion m/e 416; Fragment-Ionen bei m/e 325, 311, 297, 221, 207, 193, 119, 117 und 105) deuten auf das Vorliegen von Tetra-*m*-xylylen hin.

Eine zusätzliche Stütze für die angenommene Struktur eines 20gliedrigen Ringes lieferte das NMR-Spektrum. Die aromatisch gebundenen Protonen a, b und c erscheinen als AB_2X-Spektrum ($J_{AX}\sim 0$). Aus Tabelle 2 sind die chemischen Verschiebungen in $CDCl_3$-Lösung ersichtlich. Die 16 aliphatischen Protonen bilden bei $\delta = 2{,}73$ p.p.m. interessanterweise ein Singulett. Modellbetrachtungen zeigen, daß die Molekel kaum eben gebaut sein wird. Die C—C-Einfachbindungen zeigen eine ausgeprägte Drehbarkeit. Eine zentrosymmetrische Konstellation bildet sich bei propellerförmiger Anordnung der Benzolkerne. Die Integration des Singuletts verhält sich zu derjenigen der Signale bei tiefem Feld wie 1 : 1.

Tabelle 2. Zuordnung der Protonenresonanzsignale von Tetra-*m*-xylylen und [2,2]-Metacyclophan; Spektren, aufgenommen in Deuterochloroform bei 100 MHz mit TMS als interne Referenzsubstanz

	Tetra-*m*-xylylen δ (in p.p.m.)		[2,2]-Metacyclophan δ (in p.p.m.)	
H_a	7,03	AB_2X-Spektrum	7,26	AB_2X-Spektrum
H_b	6,78		7,03	
H_c	6,51		4,25	
$H_{aliph.}$	2,73	breites Singulett	3,05/2,05	AA'BB'-Spektrum (Schwerpunkte des Multipletts)

Aufschlußreich ist ein Vergleich mit dem NMR-Spektrum des [2,2]-Metacyclophans[4]. Die a-, b- und c-Protonen geben wieder Anlaß zur Ausbildung eines AB_2X-Spektrums ($J_{AX}\sim 0$). Die mit dem starren Aufbau der Molekel zusammenhängende, relative Lage der c-Protonen in bezug auf den benachbarten Benzolkern führt zu einer starken Verschiebung der Signale nach höherem Feld ($\delta = 4{,}25$ p.p.m.!). Eine weitere Folge dieser charakteristischen sterischen Anordnung ist die Bildung eines AA'BB'-Spektrums für die vier aliphatischen Protonen.

Es ist uns gelungen, Präparate herzustellen, welche auch Tri-, Penta-, Hexa- und Hepta-*m*-xylylen in stark angereicherter Form enthalten. Die Reindarstellung dieser Verbindungen steht kurz vor dem Abschluß.

Für die Aufnahme und Diskussion der Spektren möchten wir den Herren Dr. H. HÜRZELER (Massenspektroskopie) und Dr. F. STUBER (NMR) in der physikalischen Abteilung der CIBA Aktiengesellschaft, Basel, bestens danken.

Eine ausführliche Publikation dieser Arbeit wird in den *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

K. BURRI und W. JENNY

Forschungslaboratorien der
CIBA Aktiengesellschaft Basel, Farbstoffabteilung
Institut für organische Chemie der Universität Bern

[4] Vgl. auch H. S. GUTOWSKY und C. JUAN, *J. Chem. Physics* 37 (1962) 120; *Disc. Faraday Soc.* 34 (1962) 52.

Chronique Chronik Cronaca

Ehrungen

Ruzicka-Preis. Der schweizerische Schulrat hat den Ruzicka-Preis für Chemie des Jahres 1966 Prof. Dr. med. et phil. CHARLES WEISSMANN von Zürich, Associate Professor für Biochemie an der Universität New York, verliehen für seine Arbeiten über den Mechanismus der Replikation von Virus-Ribonukleinsäuren.

Nobelpreis für Medizin. Der diesjährige Nobelpreis für Medizin wurde zwei amerikanischen Medizinern, den Professoren FRANCIS PEYTON ROUS und CHARLES B. HUGGINS zugesprochen. Der 87jährige Pathologe ROUS lehrt am Rockefeller-Institut in New York. Er erhielt die Auszeichnung für seine Entdeckungen auf dem Gebiet der tumorbildenden Viren. Die Universität Zürich hat Professor ROUS vor zwanzig Jahren den Titel eines Ehrendoktors verliehen. Der 65jährige Professor der Chirurgie, CHARLES HUGGINS, wurde für Entdeckungen im Zusammenhang mit der hormonalen Behandlung des Prostatakrebses ausgezeichnet.

Sprengel-Liebig-Medaille. Das Präsidium des Verbandes deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten hat dem Verleger ALBRECHT GRUBER anläßlich des 150jährigen Bestehens seiner Firma, J. D. Sauerländers

Verlag in Frankfurt am Main, in Anerkennung seiner Verdienste um die Verbandsarbeit und die landwirtschaftliche Forschung die Sprengel-Liebig-Medaille verliehen.

Pauling-Medaille. Professor L. PAULING, Santa Barbara (Calif.), Nobelpreisträger für Chemie 1954 und Friedensnobelpreisträger 1962, erhält als erster die nach ihm benannte und von der American Chemical Society gestiftete Pauling-Medaille, die jährlich für hervorragende national und international anerkannte Leistungen in der Chemie verliehen werden soll.

Universität Zürich. Der Regierungsrat des Kantons Zürich hat PD Dr. WOLFGANG VON PHILIPSBORN als Assistenzprofessor für organische Chemie mit besonderer Berücksichtigung der Kernresonanzspektroskopie gewählt.

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat hat auf den 1. Oktober 1966 Titularprofessor Dr. sc. nat. WILFRIED EPPRECHT zum außerordentlichen Professor für technische Werkstofflehre gewählt. – Es haben sich habilitiert: Dr. sc. techn. ERVIN SZ. KOVATS für das Gebiet «Spezielle organisch-analytische Methoden» und Dr. MAX ENGELI für das Gebiet «Nichtnumerische Datenverarbeitung».

Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung. Der Nationale Forschungsrat als ausführendes Organ des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung hat für den neugeschaffenen Posten eines Generalsekretärs Fürsprecher Dr. jur. MAX BLUMENSTEIN, Bern, gewählt. – Der Stiftungsrat des Schweizerischen Nationalfonds hat mit Rücksicht auf den statutarischen Ablauf der Amtszeit zu seinem neuen Präsidenten Professor Dr. HANS NEF, Zürich, gewählt. Als Vizepräsidenten wurden Nationalrat ULRICH MEYER-BOLLER, Zürich, und Prof. Dr. CHARLES HAENNY, Lausanne, bezeichnet.

Tod eines Atomphysikers. Der sowjetische Physiker WLADIMIR WEKSLER ist im Alter von 59 Jahren gestorben. WEKSLER hat einen bedeutenden Beitrag zur Beschleunigungstheorie geleistet. Auf dem Weksler-Prinzip beruhen die neuen Beschleunigertypen Synchrotron, Phasatron und Mikrotron.

50 Jahre ELFA *AG.* Die Firma ELFA AG, Elektrochemische Fabrik in Aarau, kann das Jubiläum ihres 50jährigen Bestehens feiern.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 17. November: Prof. Dr. TH. FÖRSTER (Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule, Stuttgart), Excimere. – 1. Dezember: Prof. Dr. H. SINN (Institut für Anorganische Chemie, Universität Hamburg), Die Wirkungsweise löslicher Komplexkatalysatoren des Ziegler-Typs. – 15. Dezember: Prof. Dr. G.-M. SCHWAB (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München), Randschicht-Katalyse.

Berner Chemische Gesellschaft. 25. November: Dr. A. FÜRST (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), Synthese von Ecdyson, einem Häutungshormon von Insekten. – 9. Dezember: Dr. H. MOLL (Laboratoire de chimie organique de l'Université, Lausanne), Über den Zerfall von Alkyldiazoniumkationen (saure und alkalische Desaminierung einiger γ-Aminosäuren).

Zürcher Chemische Gesellschaft. 16. November: Prof. Dr. G. WILKE (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mühlheim-Ruhr), Synthesen von und mit Übergangsmetall-Komplexen. – 30. November: Prof. Dr. H. SINN (Institut für Anorganische Chemie, Universität Hamburg), Wirkungsweise löslicher Komplexkatalysatoren des Ziegler-Typs. – 14. Dezember, gemeinsam mit dem Photographischen Kolloquium der ETH: Prof. Dr. G.-M. SCHWAB (Physikalisch-Chemisches Insitut der Universität München), Randschicht-Katalyse.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 30 novembre: Prof. Dr. H. MUSSO (Marburg und Bochum), Über Asterane. – 14 décembre: Prof. Dr. D. ARIGONI (Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich), Sur la stéréochimie de quelques réactions enzymatiques catalysées par les coenzymes B_{12}.

Société chimique de Genève. 25 novembre: M. DANEMARK (directeur technique de la S. A. Prochimie), L'électrodéposition de l'or pour des applications électroniques. – 16 décembre: Séance de communications (titres pas encore déterminés).

Kolloquium über Makromolekulare Chemie der ETH, *Zürich.* 17. November: Prof. Dr. G. WILKE (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mühlheim-Ruhr), Übergangsmetall-Komplexe in der homogenen Katalyse. – 8. Dezember: Prof. Dr. W. SCHEELE (Kautschukinstitut an der Technischen Hochschule, Hannover), Zur Kinetik von Bildung und Abbau polysulfidisch gebundenen Schwefels bei Vulkanisierungsprozessen (jeweils um 16.30 Uhr im Hörsaal D45, Chemiegebäude der ETH).

Photographisches Kolloquium der ETH, *Zürich.* 24. November: H. E. KELLER, dipl. Ing.-Chem. (Photographisches Institut der ETH, Zürich), Das Fading des latenten Bildes und die sensibilisierende Wirkung der Gelatine. – 14. Dezember, gemeinsam mit der Zürcher Chemischen Gesellschaft, im Hörsaal D 2, des Chemischen Instituts der ETH, Universitätsstraße 6, um 18.15 Uhr: Prof. Dr. G.-M. SCHWAB (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München), Randschicht-Katalyse.

ILMAC *66 und 1. Schweizerisches Treffen für Chemie.* Messe und Fachtagungen der ILMAC 66 (17. bis 22. Oktober 1966 in Basel) nahmen einen äußerst erfreulichen Verlauf. 312 Aussteller zeigten Apparate und Geräte von 562 Herstellerwerken aus 17 Ländern. Sowohl die erzielten Verkaufserfolge als auch die angebahnten geschäftlichen Kontakte werden sehr positiv beurteilt. 22000 Besucher aus 41 Ländern haben die Messe besucht. An den Fachtagungen nahmen über 1000 Personen aus 20 Ländern teil. Die 4. ILMAC wird 1968 wiederum in Basel stattfinden.

Wirtschaftliche Entwicklung im Sektor Chemie ist das Thema eines internationalen Kolloquiums, das vom 19. bis 21. April 1967 in Antwerpen veranstaltet wird. Der Hauptzweck dieses Kolloquiums ist, auf die Expansion des Handels mit chemischen Produkten und die Möglichkeiten die der Antwerpener Hafen in bezug auf Lagerung, Behandlung und Transport von chemischen Produkten bietet, aufmerksam zu machen. Auskunft erteilt das Sekretariat, Handelskammer, Markgravestraat 12, Antwerpen (Niederlande).

Euchem-Konferenz über Stereochemie. Die zweite Europäische Konferenz über Stereochemie findet vom 30. April bis 6. Mai 1967 auf dem Bürgenstock statt. Die Teilnehmerzahl ist beschränkt. Interessenten sind gebeten, sich an Dr. JEAN JAQUES,

Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Collège de France, 11, place Marcelin-Berthelot, Paris V^e, zu wenden.

IAEO-*Kolloquium.* Die Internationale Atomenergie-Organisation veranstaltet vom 8. bis 13. Mai 1967 in Amsterdam ein Kolloquium über die nuklearen Aktivierungsmethoden in den biologischen Wissenschaften. Anmeldeformulare und weitere Unterlagen können beim Büro des Eidgenössischen Delegierten für Fragen der Atomenergie, Gurtengasse 3, 3003 Bern, bezogen werden.

Jahrestreffen der Verfahrens-Ingenieure. Das Jahrestreffen 1967 der Verfahrens-Ingenieure wird im Rahmen des Europäischen Treffens für Chemische Technik (Achema-Tagung) in Frankfurt am Main stattfinden. Innerhalb dieser Veranstaltung ist der 23. Juni 1967 der Verfahrenstechnischen Gesellschaft im VDI vorbehalten.

Technikgeschichtliche Jahrestagung 1967 in Nürnberg. Die gemeinsame Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Geschichte der Medizin, Naturwissenschaft und Technik e. V. und der VDI-Hauptgruppe Technikgeschichte des Vereins Deutscher Ingenieure findet vom 4. bis 8. September 1967 in Nürnberg statt. Auskunft erteilt der Verein Deutscher Ingenieure, Postfach 10250, D-4 Düsseldorf 10.

2. Internationales Kolloquium über viscosetechnische Fragen. Das Zentrallaboratorium der schwedischen Celluloseindustrie und sein Viscosekomitee organisieren unter der Schirmherrschaft des Vereins der Schwedischen Papier- und Celluloseingenieure am 3. und 4. Oktober 1967 in Stockholm das 2. Internationale Kolloquium über viscosetechnische Fragen. Für nähere Auskunft wende man sich an Doz. Dr. E. TREIBER, Celluloseindustriens Centrallaboratorium, Drottning Kristinasväg 61, Stockholm Oe (Schweden).

Beratungsdienst. Aus New York wird die Gründung eines Beratungsdienstes für technische und wirtschaftliche Probleme im Gebiet der petrochemischen und Kunststoffindustrie gemeldet. Die Aktivität dieser neuen Institution soll sich vor allem auf Planung und Änderungsprogramme konzentrieren, mit besonderer Berücksichtigung von Marktuntersuchungen, wirtschaftlichen Analysen, Suche nach neuen, profitablen Produkten sowie verfahrenstechnischen und wirtschaftlichen Verbesserungsmöglichkeiten. Die Adresse lautet: Peter Sherwood Associates, Inc., 60 East 42nd Street, New York (N. Y.).

Coordination Chemistry Reviews, ist der Titel einer neuen internationalen Zeitschrift, die im Verlag Elsevier, Amsterdam, herauskommt. Als Herausgeber zeichnet Dr. A. B. P. LEVER, Department of Chemistry, University of Manchester (Großbritannien). Die Zeitschrift will vor allem relativ kurze (15 bis 25 Seiten) Übersichtsartikel aus dem Gebiet der Koordinationschemie, ausschließlich der Organometall-Chemie, publizieren. Der Abonnementspreis beträgt $ 19.50.

Thin Films, heißt eine neue internationale Zeitschrift, die von Gordon & Breach Science Publishers, Inc., New York, ab Frühjahr 1967 herausgegeben werden soll. Vor allem sollen experimentelle und theoretische quantitative Untersuchungen über dünne Schichten erscheinen, speziell über Transporteigenschaften, Supraleitfähigkeit, magnetische und optische Eigenschaften, Filmstruktur und -wachstum.

Korrosion durch heiße Gase und Verbrennungsprodukte. Die an der Europäischen Tagung «Korrosion durch heiße Gase und Verbrennungsprodukte» in Frankfurt am Main vom 31. März bis 2. April 1965 gehaltenen Vorträge sind in einem Sonderband der Reihe «Korrosion» veröffentlicht worden. Dieses Heft, *Korrosion 18*, im Umfang von 213 Seiten, kann zum Preise von DM 33,– beim Verlag Chemie, Weinheim, bezogen werden.

Katalytische Nachverbrennung giftiger und geruchsbelästigender Industrieabgase. Unter diesem Titel ist Band 10 der Schilde-Schriftenreihe, verfaßt von G. VOLLHEIM und G. DOMIN, erschienen. Die Schilde-Schriftenreihe erscheint im Selbstverlag der Firma Benno Schilde Maschinenbau AG, Bad Hersfeld, D-643 Bad Hersfeld (BRD). Namentlich bekannten Interessenten werden die Bände kostenlos zugestellt.

Auflösung der Partnerschaft Shell–Montecatini. Der Montecatini/Edison-Konzern und die Royal-Dutch/Shell-Gruppe haben sich über den Rückkauf der Shellbeteiligung an dem im Januar 1964 gegründeten Gemeinschaftsunternehmen Monteshell-Petrochimica geeinigt. Die beiden Gruppen werden ihre Zusammenarbeit sowohl im Betrieb gemeinsamer Beteiligungsgesellschaften in Italien und im Ausland als auch im Rahmen der bestehenden Beziehungen fortsetzen. Dem Entschluß, das Partnerschaftsverhältnis aufzulösen, liegt zweifellos die unlängst erfolgte Fusion Montecatini-Edison zugrunde.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Communications de l'Association Suisse des Chimistes
Comunicazioni dell'Associazione Svizzera dei Chimici

Neudruck der Statuten des SChV

Dieser Ausgabe der *Chimia* liegt für alle Mitglieder des SChV ein Neudruck der von der Generalversammlung am 5. Februar 1966 revidierten Statuten bei.

Adreßänderungen

Wir bitten die Mitglieder, Adreßänderungen direkt dem Verlag Sauerländer AG, 5001 Aarau, mitzuteilen.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

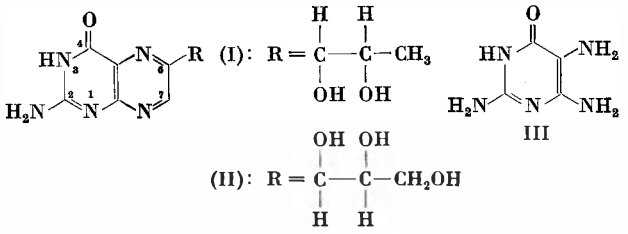
Biochemische Vereinigung Bern

Sitzung vom 17. Juni 1966

H. REMBOLD (Max-Planck-Institut für Biochemie, München), *Biologisch aktive Pterine vom Typus des Biopterins*

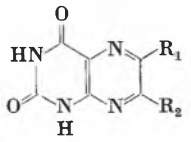
Unter den 6-substituierten Pterinen ist das Biopterin (I) am weitesten verbreitet. Es wurde z. B. beim Menschen, in allen untersuchten Säugern, in Insekten, Fischen, Kröten, Pflanzen und Bakterien nachgewiesen. Die Wachstumswirkung auf den Flagellaten *Crithidia fasciculata* erlaubt seine empfindliche mikrobiologische Bestimmung: bereits eine Biopterinkonzentration von 10^{-8} mg/ml Nährlösung führt zu halbmaximalem Wachstum. Seine weite Verbreitung spricht für eine wichtige biologische Funktion des Biopterins. In der Tat konnte während der vergangenen zwei Jahre von verschiedenen Autoren gezeigt werden, daß eine Reihe von mischfunktionellen Oxygenasen (Phenylalaninhydroxylase, Tyrosinhydroxylase, Tryptophan-5-hydroxylase, ein Glycerinäther oxydierendes Enzym) durch hydrierte Pterine aktiviert werden. Der natürliche Kofaktor der Phenylalaninhydroxylase wurde von S. KAUFMAN aus Rattenlebern isoliert und als Dihydrobiopterin identifiziert.

Ob hydriertes Biopterin auch bei anderen enzymatischen Reaktionen als Wasserstoffdonator fungiert, ist noch nicht bekannt. Ein weiteres interessantes 6-Polyhydroxyalkylpterin wurde aus Bienenpuppen und aus dem Futtersaft der Königinnenlarven (Weiselzellenfuttersaft) isoliert und in seiner Struktur geklärt: Neopterin (II) ist sehr wahrscheinlich das erste stabile Folgeprodukt bei der Umwandlung der Purine (Guanosin bzw. sein Triphosphat) in die Pterine und damit eine biologische Vorstufe des Biopterins. Von ihm unterscheidet es sich vor allem in der optischen Konfiguration der beiden Hydroxylgruppen in der Seitenkette. Die beiden sekundären Hydroxylgruppen haben beim Biopterin L-erythro-, beim Neopterin D-erythro-Konfiguration:



Bei Kondensation von 2,4,5-Triamino-6-oxodihydropyrimidin (III) entstehen in Gegenwart von Hydrazin mit einem Zucker optisch aktive 6-Polyhydroxyalkylpterine. Die Abtrennung des gewünschten Pterins vom gleichzeitig gebildeten 7-Polyhydroxyalkylpterin und von einer Vielzahl von Nebenprodukten gelingt durch Chromatographie des Rohpterins auf phosphorylierter Cellulose. Mit diesem Verfahren wurden Biopterin, Neopterin und ihre drei optischen Isomeren über die entsprechenden 5-Desoxypentosen bzw. Pentosen synthetisiert und damit die Struktur der beiden Naturstoffe (I) und (II) bewiesen. Die unnatürlichen optischen Isomeren des Biopterins sind für *Crithidia* wesentlich schwächere Wuchsstoffe (halboptimale Konzentration 10^{-6} mg/ml) und entfalten nach katalytischer Reduktion im Phenylalaninhydroxylase-Test eine geringere Aktivität als der natürliche Kofaktor, wobei D-erythro-Biopterin am schwächsten wirkt. Die optische Konfiguration der sekundären Hydroxylgruppen ist offenbar für die Bindung des Kofaktors an das Enzymprotein von Bedeutung.

Pterine kommen, von Ausnahmen abgesehen, in biologischem Material nur in geringer Konzentration vor. Ihre Anreicherung und Reinigung gelingt durch Chromatographie des Gesamtextrakts auf Ionenaustauschern. Eine auf diesem Wege aufgestellte Bilanz der in der Honigbiene vorhandenen Pterine zeigt ein einfaches Muster: von den vielen als Naturstoffe bekannten Pterinen kommen nur Biopterin und Violapterin [7-Hydroxylumazin (IV)] in bemerkenswerter Menge vor (etwa $3 \cdot 10^{-3}$ mg pro Tier), in Spuren außerdem Neopterin, Pterin, Isoxanthopterin, Pterin- und Isoxanthopterincarbonsäure. Auch diese Befunde sprechen für eine besondere Funktion des Biopterins. In Bienenpuppen läßt sich eine Pterindesaminase nachweisen, welche Pterin (2-Amino-4-hydroxy-pteridin) in Lumazin (V) umwandelt. Dieses wird dann von Xanthinoxydase zu Violapterin (IV) oxydiert.



(IV): $R_1 = H$, $R_2 = OH$
(V): $R_1 = R_2 = H$
(VI): $R_1 = OH$, $R_2 = H$
(VII): $R_1 = R_2 = OH$

Biopterin ist für die Ratte kein essentieller Nahrungsfaktor. Die Tiere scheiden auch bei Ernährung mit einer biopterinfreien Diät täglich etwa 0,05 mg dieses Pterins mit dem Harn aus. Für eine *de-novo*-Synthese des Biopterins in der Ratte spricht, daß weder durch Neomycin, das besonders stark auf die Darmflora wirkt, noch durch Folsäure- oder Riboflavinmangel seine Ausscheidung beeinflußt wird. Markierungsversuche zeigen, daß die Substanz trotz einer offensichtlichen Eigensynthese von der Ratte fast vollständig aus der Nahrung aufgenommen und gespeichert wird, wobei das markierte Biopterin ziemlich gleichmäßig im Körper verteilt ist. In relativ hoher Konzentration ist es, wie durch Verdünnungsanalyse gezeigt wurde, als Tetrahydrobiopterin in der Leber vorhanden, und zwar fast ausschließlich in der Cytoplasmafraktion. Biopterin selbst wird durch Leberhomogenat nicht verändert. Dagegen wird Tetrahydrobiopterin zu 6-Hydroxylumazin (VI) abgebaut, welches sich aus dem Inkubationsansatz isolieren läßt. Merkwürdigerweise entsteht dabei kein 6,7-Dihydroxylumazin (VII), wohl aber nach Inkubation von 6-Hydroxylumazin. Es wird vermutet, daß dieses Enzymsystem, welches in unterschiedlicher Aktivität auch in anderen Organen vorkommt, den Biopterinspiegel auf der Stufe des Dihydrobiopterins reguliert. Als erstes Ergebnis einer Analyse der am Pterinabbau beteiligten Enzyme konnte eine, auch in Bienenpuppen vorhandene Pterindesaminase aus Rattenlebern angereichert werden. *Autoreferat*

Economie Wirtschaft Economia

Jordanien

Gemäß Verordnung Nr. 80/1966 «Unified Additional Fees Regulation» werden weitere Abgaben und Zölle durch eine einheitliche Abgabe ersetzt. Dadurch soll die Arbeit der Zollbeamten erleichtert werden. Die bestehenden Zollbelastungen werden in ihrer Höhe durch diese Maßnahme nicht geändert.

Kuweit

Laut der am 7. August 1966 in Kraft getretenen Verordnung Nr. 47/66 müssen inskünftig Insektenvertilgungsmittel und andere Gifte, die nach Kuweit eingeführt werden, in starken Behältern verpackt sein. Sodann muß deren Beschriftung alle Einzelheiten der Zusammensetzung und des Verwendungsgebrauchs aufweisen.

Kenia

Die Einfuhr von Waren nach Kenia bedarf einer vorgängigen Einfuhrlizenz. Bei Zuwiderhandlung gegen diese Vorschrift muß mit der Beschlagnahme der Ware gerechnet werden.

Brasilien

Nach der Resolution Nr. 37 der Zentralbank Brasiliens ist die bisher erhobene Sonderabgabe, der sogenannte Encargo financeiro, mit dem alle Finanztransfers belastet waren, aufgehoben worden.

Uganda

Gemäß einer Vereinbarung zwischen Uganda und dem Internationalen Währungsfonds wurde die Parität für den Uganda-Shilling auf 0,14 $ festgesetzt. Die neue Währung löst zu *pari* den ostafrikanischen Shilling ab.

Syrien

Laut einer neuen Verfügung muß für alle Waren, die nach Syrien eingeführt werden, ein Ursprungsnachweis vorliegen. Sowohl auf Ursprungszertifikaten als auch auf den Handelsrechnungen ist das Herkunftsland aufzuführen, bei Industrieprodukten zudem noch der Name und die genaue Adresse des Herstellers.

Schweizerische chemische Industrie

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat August 1966, verglichen mit August des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung		Export				Import			
		Beträge in 1000 Franken							
	Kapitel	August 1966	Total Jan.-Aug. 1966	August 1965	Total Jan.-Aug. 1965	August 1966	Total Jan.-Aug. 1966	August 1965	Total Jan.-Aug. 1965
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	3837	29542	3397	25778	15016	118194	15205	119038
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	50812	572948	58119	520160	48069	358170	40420	354427
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	53900	412414	45853	375204	8046	70306	6674	59571
Düngemittel	*31a*	635	2847	519	1962	3906	32740	3995	33235
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	57239	457825	46287	419696	12613	83790	10173	92806
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	8341	79236	8295	76220	5438	45814	4666	41259
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	6474	45164	4019	36761	4068	30088	3293	28699
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	495	4765	603	4317	2196	13062	1150	10791
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	261	1928	56	1970	387	2798	346	3029
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	*37c*	52	275	26	163	520	4482	357	3235
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	12112	140987	7484	103739	7720	76496	7806	63724
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	11861	103151	10349	93373	25141	205722	23112	190115
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div.*e*	3088	28549	3044	26480	15851	124293	16549	130784
Total		209107	1879631	188051	1685823	148971	1165955	133746	1130713
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:		+ 11,2 %	+ 11,5 %			+ 11,4 %	+ 3,1 %		

Zur Beachtung. Die Ergebnisse der Monatsstatistik, die noch Abänderungen erfahren können, sind als provisorisch zu betrachten. Die endgültigen Resultate erfolgen in der Jahresstatistik.

a Ohne Position 3101. – *b* Ohne Position 3607.10 – *c* Nur Position 3708.01. – *d* Ohne Position 3907. – *e* 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* 2705.01, 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – *40* 4006.10/20/30. – *48* 4812.01. – *59* 5910.01.

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im August 1966, kumulativ für Januar–August 1966, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	August 1966	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Aug. 1966	August 1965	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Aug. 1965
Maschinen und Apparate	221 500	22,5	2 012 333	194 401	22,1	1 793 907
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	60 406	6,1	519 545	50 007	5,7	474 826
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	44 508	4,5	383 691	39 335	4,5	349 500
Diverse Fahrzeuge	6 829	0,7	60 575	5 630	0,6	53 134
Diverse Metalle	62 960	6,4	583 206	51 465	5,8	493 053
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	28 977	3,0	319 567	27 406	3,1	302 693
Uhren	109 495	11,1	1 208 470	112 398	12,8	1 056 355
Chemische Erzeugnisse	209 107	21,3	1 879 631	188 051	21,3	1 685 823
Textilien*	98 407	10,0	886 310	88 897	10,1	820 516
Erzeugnisse übriger Industrien	141 423	14,4	1 138 592	123 021	14,0	999 574
Total	983 612	100,0	8 991 920	880 611	100,0	8 029 381
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 11,7 %		+ 12,0 %			

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	August 1966	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Aug. 1966	August 1965	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Aug. 1965
Maschinen und Apparate	140 027	10,4	1 195 612	127 018	10,3	1 111 537
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	62 924	4,7	513 260	54 820	4,5	468 832
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	28 360	2,1	272 525	22 808	1,8	201 368
Diverse Fahrzeuge	83 970	6,2	1 017 216	97 392	7,9	986 663
Diverse Metalle	166 562	12,4	1 280 536	142 057	11,5	1 291 611
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	37 646	2,8	383 227	38 070	3,1	321 819
Uhren	5 157	0,4	54 550	4 461	0,4	46 840
Chemische Erzeugnisse	148 971	11,0	1 165 955	133 746	10,8	1 130 713
Textilien*	130 873	9,7	997 973	110 607	9,0	954 069
Erzeugnisse übriger Industrien	544 035	40,3	4 188 269	502 434	40,7	3 913 812
Total	1 348 525	100,0	11 069 123	1 233 413	100,0	10 427 264
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 9,3 %		+ 6,2 %			

* Ohne Position 5910.01

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Analyse der Metalle, Band 1: *Schiedsanalysen*. Herausgegeben vom Chemikerausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e.V. 3., neubearbeiteteAuflage. XII + 507 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Gebunden DM 57,–. – Das vorliegende Buch ist ein Gemeinschaftswerk von über fünfzig Fachleuten auf dem Gebiet der analytischen Chemie. Es befaßt sich mit der Untersuchung der Zusammensetzung von Rohstoffen, Zwischenprodukten und mit der Qualitätsprüfung von metallischen und nichtmetallischen Erzeugnissen der Nichteisenmetallindustrie. – Das Werk ist unterteilt in 35 Kapitel, wovon jedes einem der wichtigsten Elemente gewidmet ist. Die einzelnen Kapitel sind größtenteils wiederum unterteilt in die Gruppen «Rohstoffe», «Vor- und Zwischenprodukte» sowie «metallische und nichtmetallische Erzeugnisse». Die Arbeitsvorschriften sind kurz und übersichtlich. Es wurde dabei folgende Gliederung vorgenommen: Grundlage, Anwendungsbereich, Reagenzien, Ausführung und eventuelle Bemerkungen. – Wie in den ersten beiden Auflagen des Bandes I *(Schiedsverfahren)*, wird auch hier dem Grundsatz nachgelebt, die Genauigkeit der Analysenresultate dem Zeitaufwand überzuordnen. – Vielfach werden noch die alten, klassischen Methoden, wie Gravimetrie und Volumetrie, beschrieben. Es sind jedoch auch neuzeitlichere Verfahren angeführt. So werden, wo es um die Bestimmung kleiner Mengen geht, vor allem die Photometrie, daneben aber auch die Polarographie herangezogen. Weitere neuzeitliche Verfahren, wie Coulometrie und Potentiometrie, gelangen ebenfalls zur Anwendung. – Jedem auf dem behandelten Sachgebiet Tätigen wird das vorliegende Buch eine große Hilfe sein. *P. Bär*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Macromolecular Syntheses, Vol. II. A Periodic Publication of Methods for the Preparation of Macromolecules. Herausgegeben von J. R. Elliott. X + 124 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 49 s.

Kollagen. Von G. Reich. XII + 308 Seiten. Verlag Steinkopff, Dresden 1966. Gebunden MDN 48,80.

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 3., völlig neugestaltete Auflage. Herausgegeben von W. Foerst. Band 17: *Terpentinölprodukte bis Uran und -verbindungen*. XII + 790 Seiten. Urban & Schwarzenberg, München/Berlin/Wien 1966. Gebunden DM 182,–.

Lehrbuch der Elektrochemie. Von G. Kortüm. Unter Mitarbeit von W. Vogel. 4., völlig neubearbeitete Auflage. XVI + 592 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1966. Gebunden DM 52,–.

Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 4. Herausgegeben von F.G.A. Stone und R. West. X + 422 Seiten. Academic Press, New York/London 1966.

Transition Metal Chemistry, Vol. 2. Herausgegeben von R.L. Carlin. X + 350 Seiten. Verlag Dekker, New York 1966. Gebunden $ 14.75.

Kunststoff-Handbuch, Band VII: *Polyurethane*. Herausgegeben von R. Vieweg und A. Höchtlen. XIX + 767 Seiten. Verlag Hanser, München 1966. Gebunden DM 162,–.

Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 7. Herausgegeben von F. A. Cotton. 472 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 110 s.

Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 2. Herausgegeben von P. L. Walker. XIV + 384 Seiten. Verlag Dekker, New York 1966. Gebunden $ 14.50.

Leitfaden moderner Methoden der Lebensmittelanalytik (Optische Methoden). Von H.G. Maier. VIII + 69 Seiten. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1966. Broschiert DM 16,–.

Complexes of the Rare Earths. Von S.P. Sinha. VIII + 205 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York 1966. Gebunden 50 s.

Analytische Methoden der anorganischen Chemie. Vereinfachter qualitativer Analysengang. Bearbeitet von T. L. Ackermann. Standardmethoden der praktischen Chemie. Herausgegeben von E. Poulsen-Nautrup. Bestell-Nr. 4554. Verlag Vieweg, Braunschweig 1966.

Ultraviolet and Visible Absorption Spectra. Index for 1960–1963. Herausgegeben von M. Hershenson. XX + 223 Seiten. Academic Press, New York/London 1966. Gebunden $ 14.00.

Chemical Carcinogenesis and Molecular Biology. Von P. Daudel und R. Daudel. 158 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 53 s.

Bioluminescence in Progress. Proceedings of the Luminescence Conference, Hakone National Park, Kanagawa, Japan, September 1965. Herausgegeben von F.H. Johnson und Y. Haneda. XIV + 650 Seiten. Princeton University Press, Princeton (N.J.) 1966. Gebunden $ 15.00.

Progress in Nuclear Energy, Series IX: *Analytical Chemistry*, Vol. 6. Herausgegeben von D.C. Stewart und H.A. Elion. 260 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1966. Gebunden 90 s.

Biochemie der Vitamine. Von Th. Bersin. VIII + 296 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1966. Gebunden DM 44,–.

Magnetism. A Treatise on Modern Theory and Materials. Vol. IV: *Exchange Interactions Among Itinerant Electrons.* Von C. HERRING. Herausgegeben von G.T. RADO und H. SUHL. XIV + 407 Seiten. Academic Press, New York/London 1966. Gebunden $ 14.50.

Survey of Progress in Chemistry, Vol. 3. Herausgegeben von A.F. SCOTT. XII + 292 Seiten. Academic Press, New York/London 1966. Gebunden $ 7.95.

Processing of Counting Data. Von P.C. STEVENSON. Nuclear Science Series, Radiochemical Techniques, Nr. 3109. 167 Seiten. National Academy of Sciences, National Research Council, Washington 1966. Broschiert $ 1.75.

Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 3. Herausgegeben von E. J. GRIFFITH und M. GRAYSON. 439 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 140 s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Die kinematische Hochfrequenz-, Schall- und Ultraschallverfahrenstechnik

Bei der Stoffbehandlung mit hohen Frequenzen handelt es sich im wesentlichen um Vorgänge im fluiden Medium, primär also um elastische Schwingungen von der Art des Schalls. Dem allgemeinen Brauch folgend werden nachstehend für das Gebiet der Frequenzen oberhalb 16000 c.p.s. auch die Ausdrücke Hochfrequenz und Ultraschall verwendet.

Der Schall (und der Ultraschall) bedarf zu seiner Erzeugung mechanischer Mittel.

Die Ultraschallforschung benutzt zur Herstellung hochfrequenter mechanischer Schwingungen zwei Phänomene, den durch ein elektrisches Feld zu Schwingungen angeregten Quarzkristall oder die als Magnetostriktion bekannten Formänderungen ferroelektrischer Stoffe unter dem Einfluß periodisch alternierender Stromstöße.

Wenn die Erzeugung und Übertragung höherer Energieintensitäten mit hohen Frequenzen erforderlich sind, erweisen sich diese Verfahren als unzureichend.

P. WILLEMS zeigte den Weg, wie man die Frequenz nach Bedarf weit in den Ultraschallbereich hinein erhöhen und gleichzeitig die Energieintensität außerordentlich steigern kann, und schuf den kinematisch-mechanischen Hochfrequenzgenerator. Weil steuer- und kontrollierbar sowie nachweislich schallwellengleiche Schwingungen bis in den hohen Ultraschallbereich erzeugend, bezeichnete er das von ihm entwickelte System als *kinematisches Hochfrequenz-, Schall-* und *Ultraschallverfahren*. Es stellt eine klassische und vollkommene Arbeitsmethode in der chemischen Technik dar, in der sie revolutionär gewirkt hat. Sie ermöglicht die Behandlung von Stoffen und Stoffgemischen zum Zweck der Dispergierung, Homogenisierung, Emulgierung usw., zur Strukturveränderung bis in den mikronen, submikronen und molekularen Bereich sowie die gleichzeitige hochfrequente kinematische und Schall- bzw. Ultraschallbearbeitung von Medien verschiedener Arten zum Zwecke der physikalischen und/oder chemischen Reaktion wie keine der konventionellen Techniken mit überraschender Wirkung. Bearbeitungs- oder Verweilzeiten werden auf wenige Sekunden oder Sekundenbruchteile herabgesetzt, bei gleichzeitiger Einsparung erheblicher mechanischer, elektrischer und thermischer Energie gegenüber den bekannten Verfahren.

Die gesamte chemische Industrie wendet die neue Technik mit außerordentlichem Erfolg in allen Ländern der fünf Kontinente an.

Apparaturen für die Forschung und die Bearbeitung von Substanzmengen von Bruchteilen eines Milligramms bis zur Großanlage wurden entwickelt und werden von zahlreichen Lizenznehmern in Europa und Übersee nach den Angaben und unter der Kontrolle des Physikalisch-Chemischen Forschungsinstitutes Professor P. Willems, Luzern, hergestellt.

Neue Farbstoffe und Musterkarten

®*Relcasynschwarz BL*

Unter der Bezeichnung «Relcasyn» bringt die SANDOZ AG, Basel, eine Reihe casein- und bindemittelfreier Pigmentdispersionen für die Lederzurichtung auf den Markt. Relcasynschwarz BL, ein einheitliches Pigment, dünnflüssig und leicht gießbar, ist der erste Vertreter dieser neuen Gamme. Sein tiefer, leicht blaustichiger Farbton erübrigt eine Nuancierung mit organischen Pigmenten. Das neue Produkt ist licht-, hitze- und migrationsecht, die Pigmentpaste kann auch bei höheren Temperaturen (bis zu 50 °C) in geschlossenen Gefäßen gelagert werden.

Relcasynschwarz BL läßt sich beliebig mit transparenten und deckenden ®Relcapigmenten mischen und kann zusammen mit anionischen Eiweiß- bzw. Kunstharzfilmbildnern (Relcawaxtop und ®Relcafinish H bzw. Relcabinder W-10 und M-50) verwendet werden. Sein Einsatzgebiet erstreckt sich auf Schwarzzurichtungen von natürlichem und synthetischem Leder, auf die Anfärbung von Velourslüstern, auf die Plüsch-, Spritz- und Gießapplikation sowie die Eiweiß-Stoßzurichtung und Bügelzurichtung.

Relcasynschwarz BL wird nach den Anwendungsbeispielen in der Musterkarte 1406, Relca, eingesetzt.

®*Relcasyn* IMP/*Relcasyn* PNE

Mit Relcasyn IMP und PNE hat die SANDOZ AG, Basel, ein neues Imprägnierungssystem auf Kunstharzbasis für Schleifbox geschaffen, das dem Leder eine Reihe wertvoller Eigenschaften verleiht. Die Relcasyn-Imprägnierung ermöglicht ein glattes Aufziehen und Fülle, Oberflächenruhe der Zurichtung, Feinheit des Narbenwurfs, Festnarbigkeit, Kratz- und Verquellfestigkeit des Leders. Der Verschnittwert des Leders wird erhöht und die Pflegeleichtigkeit sowie das Formhaltevermögen der Schuhe werden verbessert. Relcasyn IMP und PNE lassen sich beliebig mischen und werden in der Regel mit Wasser verdünnt angewendet. Ihr wichtigster Einsatzbereich sind geschliffene Leder, deren Strukturschwächung durch das Schleifen des Narbens behoben wird.

Für vollnarbige, faßvorgefärbte Anilinleder wird Relcasyn IMP ohne Relcasyn PNE eingesetzt. Es dringt in die Narbenschicht ein, ohne zu schichten, und schützt das Leder vor Beschmutzung. Außerdem wird eine gute Haftfestigkeit für nachfolgende Nitrolackemulsionsaufträge erreicht.

Auf Velourleder angewandt, vermag die Relcasyn-Imprägnierung den Schleifstaub zu binden, die Nuanceneinstellung zu unterstützen und die Adrigkeit des Velours zu vermindern. Die neue Imprägnierung kann durch Gießen, Airless-Spritzen, Plüschen oder Bürsten aufgebracht werden.

®*Savinylfeuerrot 3GLS* *

Savinylfeuerrot 3GLS * ist ein neuer, einheitlicher 1 : 2-Metallkomplexfarbstoff, der sich durch hervorragende Löslichkeit in Ketonen, Glykoläthern, Estern, Nitro- und Vinylfoliendrucklacken sowie Flexodrucktinten auszeichnet. Dank dieser für ein lösungsmittellösliches Rot außergewöhnlichen Löslichkeit lassen sich sehr konzentriert eingefärbte Foliendrucklacke herstellen, die bei Lackfilmdicken von 1 g/m² und darunter noch sehr intensive Feuerrottöne ergeben. Savinylfeuerrot 3GLS * ist sehr gut lichtecht, insbesondere in Vinylfolienlacken. Es läßt sich bei Bedarf mit anderen Savinylfarbstoffen kombinieren. Außer seiner Hauptanwendung in Tief- und Flexodrucklacken kann das neue Produkt für Holzbeizen auf Lösungsmittelbasis und für Kugelschreibertinten eingesetzt werden. Nachtrag 4367 zur Musterkarte 1290, Savinylfarbstoffe für Foliendrucklacke.

Tantal

Métaux Précieux S.A., Neuchâtel, zeigte anläßlich der ILMAC 66 eine Reihe interessanter Möglichkeiten der Verwendung von Tantal für die chemische Industrie. Das besonders korrosionsfeste Material wird zur Auskleidung von Autoklaven, Wärmeaustauschern, Ventilen, Pumpen, Thermometerschutzrohren u. a. m. verwendet. Für die Anwendung im Labor, z. B. zur Bestimmung von Reaktionsmechanismen, wurde ein Tauchsieder aus Tantal entwickelt, der durch seine günstige Zeitkonstante eine genaue und trägheitslose Temperaturregulierung auch in besonders aggressiven Medien gestattet.

* Patentrechtlich geschützt.

CHIMIA

Volumen 20 Fasc. 12 1966 Pag. 411–454

Am 12. Dezember dieses Jahres begehen wir den hundertsten Geburtstag von Alfred Werner. Werners Koordinationstheorie weicht in entscheidenden Punkten von der gegen Ende des neunzehnten Jahrhunderts geläufigen klassischen Valenzlehre ab. Sie hat viele Teile der Chemie ungemein befruchtet und ist inzwischen zu einer vollständigen Strukturchemie der anorganischen und organischen Komplexverbindungen ausgebaut worden.

Alfred Werner, Begründer der Koordinationslehre

Von E. Rey

Chemische Abteilung der Aargauischen Kantonsschule Aarau

Zustand der Valenzlehre zu Werners Studienzeit

Während der zweiten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts waren die meisten Chemiker vollauf damit beschäftigt, die kühnen Ideen von Kekulé[1], van't Hoff und Le Bel am chemischen Verhalten einer riesigen Zahl künstlicher und natürlicher organischer Stoffe zu überprüfen und auf diese Weise das imposante Lehrgebäude der organischen Chemie zu errichten. Parallel dazu ging die rasche Entwicklung handwerklicher chemischer und chemisch-physikalischer Methoden als notwendiges Rüstzeug für die synthetische Chemie oder für die Aufklärung von Molekülstrukturen. Die theoretische Chemie wurde arg vernachlässigt. Zur klassischen Valenz- und Strukturchemie, insbesondere zur Theorie der chemischen Bindungsverhältnisse, wurde nichts Neues beigetragen, und an der Ansicht Kekulés, die Valenz (damals Sättigungskapazität) eines Elementes sei eine Konstante wie sein Atomgewicht, hatten die Organiker wenig Grund zu zweifeln. Im Schatten der aufstrebenden organischen Chemie, die fast jeden Tag mit neuen Erfindungen aufwartete, versuchten ein paar Unentwegte die Grundsätze der chemischen Valenz mit wechselndem Erfolg im anorganischen Sektor anzuwenden. Aber die üblichen Valenzregeln ließen nur eine Interpretation der einfachen Salze zu. Den komplex zusammengesetzten Salzen, den sogenannten «Molekülverbindungen», stand man eher ratlos gegenüber. Auch das Aufstellen von Strukturformeln, wie dies in der organischen Chemie erfolgreich praktiziert wurde, war auf dem Gebiet der anorganischen Stoffe meistens unbefriedigend. Hydrate, Ammoniakkomplexe, Doppelsalze usw. setzten der Anwendung genau derjenigen Strukturprinzipien, die der organischen Chemie zu spektakulären Erfolgen verhalfen, merkwürdigerweise die größten Schwierigkeiten entgegen. Gewisse Metalle schienen sogar ihre angeborene Valenz je nach Milieu von Fall zu Fall zu wechseln und, um das Dogma der Valenzkonstanz zu retten, waren z.B. folgende skurrilen Formeln für Sauerstoffsäuren im Gebrauch: H–O–S–O–O–H für schweflige Säure, H–O–S–O–O–O–H für Schwefelsäure, H–S–S–O–O–O–H für Thioschwefelsäure, usw.

Im Jahre 1869 unternahm der Schwede Blomstrand einen nicht sehr erfolgreichen Angriff auf Kekulés Theorie der Valenzkonstanz, indem er die dualistische Paarungstheorie seines vor einundzwanzig Jahren verstorbenen hochberühmten Landsmannes Berzelius etwas modifizierte und einer kurzen Renaissance entgegenführte. Er postulierte in seinem vielgelesenen Lehrbuch *Die Chemie der Jetztzeit, vom Standpunkt der electrochemischen Auffassung aus Berzelius' Lehre entwickelt*[2] eine nach ganz bestimmten Gesetzen wechselnde Valenz der Atome, so z.B. Sechswertigkeit für den Schwefel in der Schwefelsäure und Vierwertigkeit in der schwefligen Säure. Ganz großes Kopfzerbrechen verursachte nach wie vor die theoretische Erfassung der anorganischen «Molekülverbindungen». Unter diesen war besonders die Gruppe der «Metallammoniakate» (Amminkomplexe), einer großen Zahl von Verbindungen, welche bei der Einwirkung von Ammoniak auf verschiedene Metallsalze, insbesondere des Kobalts und der Platinmetalle, entstehen, das Ziel experimenteller Forschung. «Es gibt wohl kaum eine andere Körperklasse, über die so viel geschrieben worden ist, wie über die metallhaltigen Ammoniake. Es liegen uns ganze Bücher vor (Weltzien, Bödecker, Schiff usw.), voll von theoretischen Auseinandersetzungen, die zu ihrer Deutung dienen sollen, außerdem die reiche Journalliteratur, welche das un-

[1] Vgl. E. Rey, August Kekulé und seine Bedeutung für die Entwicklung der modernen organischen Chemie, *Chimia 20* (1966) 137–42.

[2] C. W. Blomstrand, *Die Chemie der Jetztzeit*, Carl Winter's Universitätsbuchhandlung, Heidelberg 1869.

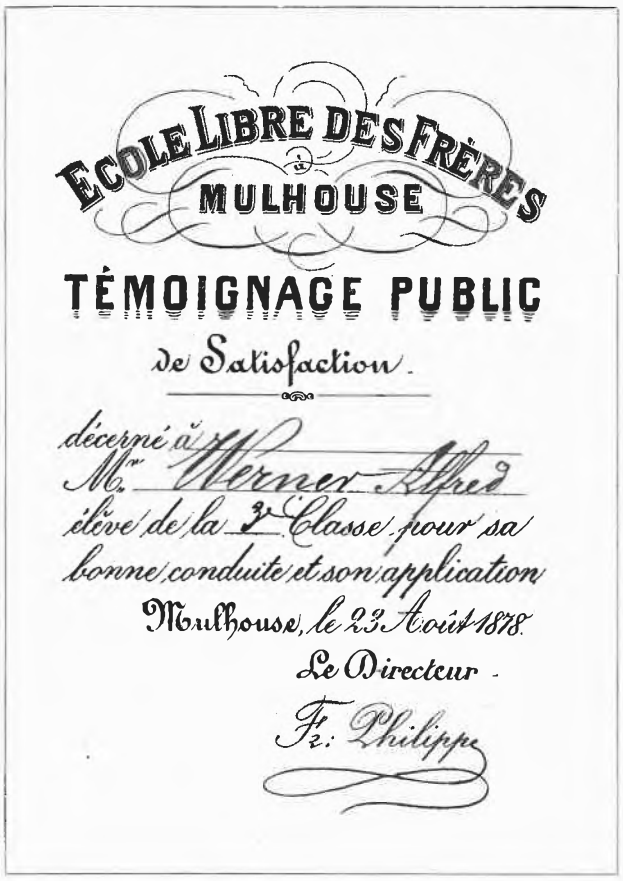

ECOLE LIBRE DES FRÈRES
MULHOUSE
TÉMOIGNAGE PUBLIC
de Satisfaction.
décerné à
M. Werner Alfred
élève de la 2e Classe pour sa
bonne conduite et son application
Mulhouse, le 23 Août 1878.
Le Directeur
Fr. Philippe

Abb. 1. «Primarschulzeugnis» des zwölfjährigen Alfred Werner

umgängliche Material zu den theoretischen Formelbauten geliefert hat.» Mit diesen Worten stellte BLOMSTRAND in seiner «Chemie der Jetztzeit» das Problem dar.

In den meisten Fällen zeigten diese Stoffe anomale und undurchsichtige chemische Reaktionen. Die Schwermetallatome und oft auch die Nichtmetalle konnten mit den üblichen qualitativen Nachweisreagentien nicht erfaßt werden, obwohl dieselben Methoden bei den «gewöhnlichen» Salzen keine Schwierigkeiten bereiteten. BLOMSTRAND versuchte mit folgender einfacher Hypothese den Knäuel zu entwirren: Zwei Atome desselben mehrwertigen Schwermetallelements bilden zusammen einen Komplex, an den die Substituenten (vorwiegend Stickstoffverbindungen, wie NH_3) individuell gebunden sind. Die dem Schwermetall am nächsten liegenden Partikel werden viel kräftiger angezogen als die entfernteren; die letzteren sind deshalb reaktiver und leichter substituierbar. Zum Beispiel das Hexammin-Kobalt (III)-Chlorid mit der damals als richtig angenommenen Bruttoformel $Co_2Cl_6 \cdot 12\ NH_3$ wäre demnach folgendermaßen aufzufassen:

$$\mathrm{VI}\ Co_2 \begin{cases} NH_3\text{–}Cl \\ NH_3\text{–}NH_3\text{–}Cl \\ NH_3\text{–}NH_3\text{–}NH_3\text{–}Cl \\ NH_3\text{–}NH_3\text{–}NH_3\text{–}Cl \\ NH_3\text{–}NH_3\text{–}Cl \\ NH_3\text{–}Cl \end{cases}$$

Die vorgeschlagene «Kettenformel» wird verständlicher, wenn man das vierwertige Kobaltatom figürlich darstellt

, dann ergibt das Produkt des Aneinanderbindens zweier solcher Atome das einfache Bild

, womit aber über die wirkliche räumliche Lagerung der Atome noch nichts Endgültiges ausgesagt werden soll. Mit der Verbesserung der Molekulargewichtsbestimmungsmethoden auf der Basis von Messungen der Gefrier- und Siedepunkte sowie der elektrischen Leitfähigkeit konnte im Jahre 1880 der Beweis für den monomeren Charakter des oben beschriebenen Kobalt-Ammoniak-Komplexes erbracht werden. Es war der dänische Forscher JÖRGENSEN, der die «Kettenformulierung» von BLOMSTRAND übernahm und sie für die theoretische Deutung seiner experimentellen Ergebnisse benutzte. Nach seiner Schreibweise, die dann später zu einer fruchtbaren, langandauernden Kontroverse mit WERNER führte, war nun $CoCl_3 \cdot 6\ NH_3$ so zu formulieren:

$$\begin{array}{l} \quad\quad NH_3\text{–}Cl \\ Co\text{—}NH_3\text{—}NH_3\text{—}NH_3\text{—}NH_3\text{—}Cl \\ \quad\quad NH_3\text{–}Cl \end{array}$$

Auch seine Formel ließ die Existenz von Isomeren zu und erklärte befriedigend, warum die sehr nahe am Kobaltatom sitzenden Chloratome, die ja nach der Paarungstheorie von BERZELIUS sehr stark angezogen werden, mit Silbernitrat keine Fällung ergeben. Im Gegensatz zu den späteren Anschauungen WERNERS, die die Raumgeometrie in die Chemie der Komplexverbindungen hineingetragen haben, wollte JÖRGENSEN mit seinen Formeln keine Aussagen über mögliche räumliche Lagerung der an das Schwermetallatom gebundenen Partner machen.

Dies war ungefähr der Stand der Theorie der Metallkomplexverbindungen, als etwa um 1890 ALFRED WERNER auf den Plan trat und mit seinem genialen Kopf über diese Verhältnisse nachzudenken begann.

Werners frühe Arbeiten

Alfred Werner[3] wurde am 12. Dezember 1866, also fast zwei Jahre nach der chemiehistorisch wichtigen Bekanntgabe der Benzoltheorie durch KEKULÉ, als viertes Kind aus zweiter Ehe in Mülhausen im Elsaß geboren. Werner war noch ein halbes Kind, als er bereits zu arbeiten begann. Er half seinen Eltern im bäuerlichen Gewerbe, das der Vater neben seinem Beruf – er war in einer Eisengießerei beschäftigt – in seiner freien Zeit betrieb. Mit sechs Jahren trat Alfred in die Ecole Libre des Frères à Mulhouse ein, die er als guter Schüler (Abb. 1), ausgerüstet mit einem kleinen Schulsack an elementaren Kenntnissen und einer großen eigenen Begabung, 1878

[3] Vgl. GEORGE B. KAUFFMAN, *Alfred Werner, Founder of Coordination Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966.

A Werner

verließ, um in eine höhere Schulstufe, die Ecole Professionnelle, überzutreten. Hier entzündete sich bereits seine Liebe zur Chemie, und schon mit achtzehn Jahren verfaßte er seine erste «wissenschaftliche» Arbeit, eine Skizze über Harnstoffderivate, die für seine jugendliche Begeisterungsfähigkeit beredtes Zeugnis ablegt. Kurz darauf treffen wir ihn als «Einjährig-Freiwilligen» unter deutscher Fahne in Karlsruhe. In dieser Stadt begann er sein Chemiestudium an der Technischen Hochschule, das er vom Herbst 1886 weg an dem damals schon weltberühmten Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich fortsetzte. Bei einer Reihe hervorragender Professoren wie GEORG LUNGE, ARTHUR HANTZSCH, F. P. TREADWELL genoß er eine vorbildliche Schulung. 1889 erwarb er das Chemikerdiplom und wurde hierauf Assistent bei GEORG LUNGE, dem großen Schriftsteller der chemischen Technologie und Vorstand der Abteilung für technische Chemie des Polytechnikums. Gleichzeitig nahm er unter Leitung des theoretisch hochbegabten und selbstkritischen Organikers ARTHUR HANTZSCH eine Doktorarbeit in Angriff mit dem Thema: *Über räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen.*

Manchem Doktoranden ist der Zweck seiner Doktorarbeit wohl erst durch den in der Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag und die darauf folgende Besprechung klargeworden. Das war anders bei Werner. Unter der freundschaftlichen Führung von HANTZSCH, der erst vor kurzem als Nachfolger des berühmten VIKTOR MEYER auf den Lehrstuhl für organische Chemie berufen worden war, gelang dem genial veranlagten Doktoranden der erste große Wurf. Der Inhalt und die Ergebnisse seiner Dissertation gehen weit über die Bedeutung einer üblichen Doktorarbeit hinaus, begründen sie doch einen neuen Zweig der Chemie: die Stereochemie des Stickstoffs. In kühnem Gedankenflug stellt der junge Forscher zum erstenmal die Hypothese auf, «die drei Valenzen des Stickstoffs kommen in den Ecken eines (jedenfalls nicht regulären) Tetraeders zur Wirkung, in dessen vierter Ecke sich das Stickstoffatom selbst befindet». Mit der Annahme einer räumlichen und nicht planaren Anordnung der drei Stickstoffvalenzen, wie man dies früher vermutet hatte, ließen sich fast schlagartig alle möglichen stereoisomeren Konfigurationen an Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, speziell an Oximen und Hydrazonen, eindeutig erklären. Die ganze Dissertation, die uns im Nachlaß erhalten geblieben ist, in Werners gestochen scharfer Handschrift abgefaßt, stellt ein köstliches Dokument seines frühesten Erfolges dar (vgl. Abb. 2). Der Verfasser der Arbeit wurde Ende 1890, «unter besonderer Anerkennung vorzüglicher Leistung», mit dem Doktorhut belohnt. Anschließend folgt eine kurze Periode der Weiterausbildung am Collège de France, wo er beim geistreichen BERTHELOT lernt, chemische Probleme mit eigenen Ideen anzugehen und ausgefahrene Geleise zu meiden. Hier scheint der Gedanke an eine akademische Laufbahn endgültig ausgereift zu sein.

Nach Werners Rückkehr nach Zürich wird seine vor einem halben Jahr eingereichte Habilitationsschrift, unter Ernennung des Autors zum Privatdozenten am Polytechnikum, anfangs 1892, angenommen. Die handschriftlich erhaltene Arbeit umfaßt zwei gesonderte Teile: A. *Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz,* B. *Über Stereochemie des Stickstoffs in der Benzylhydroxamsäurereihe.* Im ersten und theoretischen Teil, *der schon den Keim der späteren bahnbrechenden Koordinationslehre in sich trägt,* entwickelt der 25jährige originelle und neuartige Gedanken zum Problem der Affinität, die mit den überlieferten Vorstellungen gerichteter Einzelkräfte brechen.

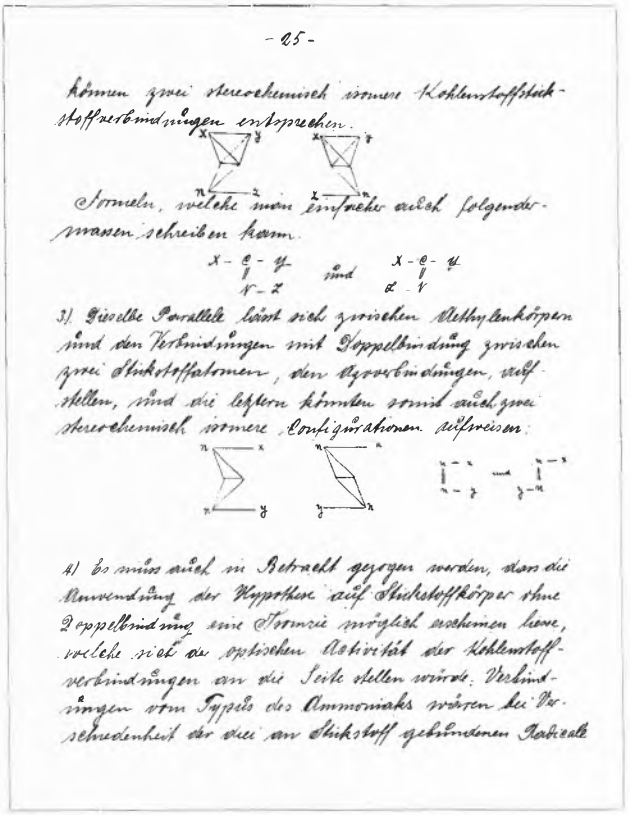


Abb. 2. Seite 25 aus der handschriftlichen Dissertation mit dem Thema *Über räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen* von Alfred Werner (1890)

Er statuiert: «Die Affinität ist eine vom Zentrum des Atoms gleichmäßig nach allen Teilen einer Kugeloberfläche wirkende anziehende Kraft. Gesonderte Valenzeinheiten bestehen nicht. Die Valenz ist nur ein von Valenzeinheiten unabhängiges, empirisch gefundenes Zahlenverhältnis, in welchem die Atome sich miteinander verbinden» (vgl. Abb. 3). Es gelingt ihm unter Anwendung seiner Hypothese, einfache theoretische Grundlagen zu schaffen, die das Phänomen der Umwandlung optisch aktiver Substanzen in die racemischen Formen viel besser zu erklären vermögen, als das bei Annahme getrennter, an bestimmten Stellen des Kohlenstoffatoms gebundener Valenzeinheiten möglich ist. Im weiteren

überträgt er konsequent seine Anschauungen auf Benzolabkömmlinge, die Stereochemie des Stickstoffs und auf die Veränderlichkeit der einfachen Kohlenstoffbindung. Tönt die Fassung des folgenden Abschnitts nicht geradezu prophetisch (Seiten 58, 59, 63 und 64 der Handschrift): ... «Die verschiedene Festigkeit der Kohlenstoffbindung in verschiedenen Molekülen ist darnach gerade dadurch bedingt, daß die Kohlenstoffatome in denselben wirklich mit quantitativ verschiedenen Affinitätsbeträgen gebunden sind und daß die übrigen am Kohlenstoff gebundenen Atome ebenfalls überall verschiedene Affinitätsbeträge des Kohlenstoffatoms für sich in Anspruch nehmen. Um dies nur an dem letzterwähnten Beispiel speziell durchzuführen, so bedeutet die leichte Abspaltung eines als –COOH vorhandenen Kohlenstoffatoms von seinem Nachbarkohlenstoffatom, daß ersteres wirklich mit viel weniger Affinität an letzteres gefesselt ist als in anderen Fällen, und zwar deshalb, weil der Hauptbetrag seiner Affinität durch den Sauerstoff in Beschlag genommen ist ... Mit derartigen Vorstellungen wird selbstverständlich der Boden der eigentlichen schematischen Strukturtheorie teilweise verlassen; dafür scheint mir aber die Aussicht auf eine präzisere mathematische Behandlung des Affinitätsproblems eröffnet zu werden.» Und sie wurde durch Werner tatsächlich eröffnet!

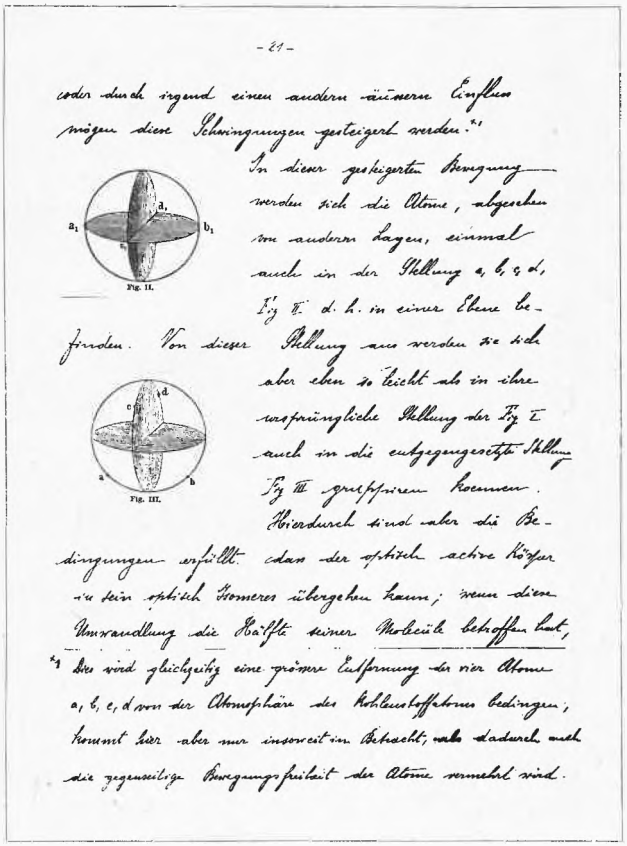


Abb. 3. Seite 20 aus der handschriftlichen Habilitationsschrift, worin Werner der klassischen Valenzlehre entgegentritt mit dem Thema *Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz* (1891)

Die Koordinationslehre

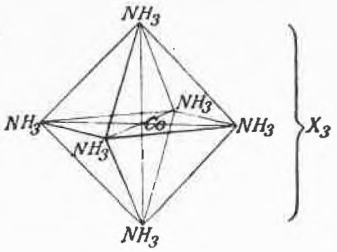
Die Geschichte der Chemie kennt Phasen, in denen die mit Bienenfleiß angehäuften experimentellen Tatsachen plötzlich in einem Anlauf systematisch geordnet und theoretisch zusammengefaßt werden. Eingeleitet werden solche Zeitabschnitte durch einzelne Systematiker, die aufgrund genialer Hypothesen universell anwendbare Denkschemas zur Verfügung stellen, die ermöglichen, Widersprüche zu glätten, Unverstandenes zu klären und Künftiges vorauszuahnen. Das trifft sicher zu auf die Oxydationslehre LAVOISIERS, die Strukturlehre und die Benzoltheorie KEKULÉS und in ganz besonderem Maße auf die WERNERsche Koordinationslehre.

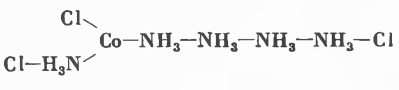
Werner verwirft vorurteilsfrei die Anwendung der klassischen Valenzlehre auf die anorganischen «Molekülverbindungen» (Hydrate, Metallkomplexe, Doppelsalze usw.) und entwickelt für sie unter Zugrundelegung des zentralen Begriffs «Koordinationszahl» ein eindrucksvolles Lehrgebäude, welches Tausende bekannter Verbindungen einheitlich zusammenfaßt und zahlreiche Isomerieerscheinungen dieses Gebietes auf einfachste Weise zu erklären erlaubt. Unermüdlich, Tag und Nacht, arbeitet Werner während des Sommers im Jahre 1892 an seiner Theorie. Wir wissen aus seinem eigenen Munde, daß ihn die fundamentalen Gedanken blitzartig überraschten. Morgens um zwei Uhr schreckte er aus dem Schlafe auf; die von seinem Gehirn schon lange gesuchte Lösung hatte sich eingestellt. Er erhob sich sofort vom Lager, und abends um fünf Uhr war die Koordinationslehre in ihren wesentlichen Teilen abgeschlossen. Es brauchte aber noch eine ungeheure Kraftanstrengung, bis die umfangreiche und wie aus einem Guß sich präsentierende Abhandlung *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen* anfangs 1893 in der neugegründeten *Zeitschrift für anorganische Chemie* abgedruckt werden konnte.

Wir können den Inhalt und die Nomenklatur der Koordinationslehre als bekannt voraussetzen. Trotzdem ist es reizvoll, an einem kleinen Beispiel in Erinnerung zu rufen, wie sauber und klar Werner die Struktur und den räumlichen Bau von Molekülverbindungen der damals noch gültigen Formel $CoX_3 \cdot 6NH_3$ erfaßt hatte: «Die Konstitution der Hexamminkobaltsalze entspricht folgender Strukturformel

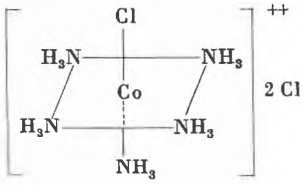
$$\begin{bmatrix} H_3N \cdot & \cdot NH_3 \\ H_3N \cdot Co \cdot & NH_3 \\ H_3N \cdot & \cdot NH_3 \end{bmatrix} X_3$$

Die einfachste stereochemische Auflösung dieser Formel wird durch eine möglichst symmetrische räumliche Verteilung der sechs Ammoniakgruppen um das Kobaltatom gegeben. Diese räumliche Verteilung ist die oktaedrische, d. h. die Anordnung der Ammoniakmoleküle in den Ecken eines regulären Oktaeders um das zentrale Kobaltatom:





(JÖRGENSEN)



(WERNER)

Mit der Stellung der X_3 außerhalb dieser Oktaedersphäre brauchen wir uns nicht zu beschäftigen, da die räumlichen Lagen dieser Gruppen, infolge ihrer elektrolytischen Dissoziationsfähigkeit, schwerlich bestimmbar sein werden.» Es ist das klassische Bild zweier konzentrischer räumlicher Bindungssphären um das kugelförmig gedachte Zentralatom. In der inneren Sphäre, dem eigentlichen Komplex, sind die Partikel koordinativ, d.h. *nicht ionogen*, gebunden (definiert durch den strukturellen Begriff der Koordinationszahl); die äußere Sphäre enthält die *ionogen* gebundenen, elektrolytisch leicht abdissoziierbaren Partikel.

Wie wir schon oben dargelegt haben, sind die Metallkomplexverbindungen jahrelang vor der Geburt der Wernerschen Koordinationslehre fleißig und seriös durchforscht worden. Besonders die Vorarbeiten des dänischen Chemikers SOPHUS MADS JÖRGENSEN (Abb. 4) boten eine wesentliche Grundlage zur Überprüfung der Wernerschen Theorie. Es entspricht ganz dem Sinne Werners, wenn an dieser Stelle des leidenschaftlichen und selbstlosen Forschers Jörgensen[4] gedacht wird. Der Däne glaubte nicht an Werners Theorie. In einem edlen und auf beiden Seiten fair geführten langjährigen wissenschaftlichen Wettstreit rangen beide um die Konstitutionsaufklärung der anorganischen Komplexverbindungen, wobei der Ältere dem jungen Feuergeist ehrenhaft unterlegen ist. JÖRGENSEN wurde im Jahre 1906 von der Academie des Sciences mit der Lavoisier-Medaille ausgezeichnet; WERNER wurde im Jahre 1913 als erster Schweizer Chemiker mit dem Nobelpreis geehrt, «in Würdigung seiner Arbeiten über die Bindung von Atomen in Molekülen, durch die er neues Licht auf alte Probleme geworfen und neue Forschungsgebiete, speziell der anorganischen Chemie, erschlossen hat».

Worin bestand der Widerstreit der Meinungen? Diese Frage läßt sich kurz an einem einzigen Beispiel erhellen. Erhitzt man Kobalt-hexamminchlorid, so wird unter Abspaltung eines Ammoniakmoleküls Kobalt-pentammin-chlorid erhalten. Jörgensen konnte nun zeigen, daß in diesem Molekül ein Chloratom besonders stark gebunden ist. In Übereinstimmung damit nahm er richtig an, dieses wenig reaktive, maskierte Chloratom sitze direkt am Kobaltatom, und schlug eine von der Wernerschen Auffassung verschiedene Formel vor:

Beide stehen in Übereinstimmung mit den experimentellen Tatsachen. Doch berücksichtigt die Formulierung von Werner die Reaktivität der zwei Chloratome besser, da sie nur elektrostatisch gebunden sind. Außerdem konnte er mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen beweisen, daß das in Wasser gelöste Kobalt-pentamminchlorid in drei Ionen zerfallen ist, was die Formel von Jörgensen nicht erklären kann.

Man sollte glauben, die Chemiker hätten Werners Gedanken, die er in seiner Koordinationslehre geäußert hatte, sofort aufgegriffen und nutzbar gemacht. Das war aber lange Jahre nicht der Fall. Der Zürcher Nonkonformist fand zunächst wenig Anhänger. Seine Theorie war für die in der damaligen Zeit hauptsächlich organisch orientierten Chemiker fremd. Inzwischen wurde Werner aufgrund seiner außerordentlichen Leistungen als Ordinarius an die Universität Zürich gewählt (1895). Damit wurden seine Arbeitskraft und seine schöpferische Produktivität noch weiter angespornt. Das großangelegte

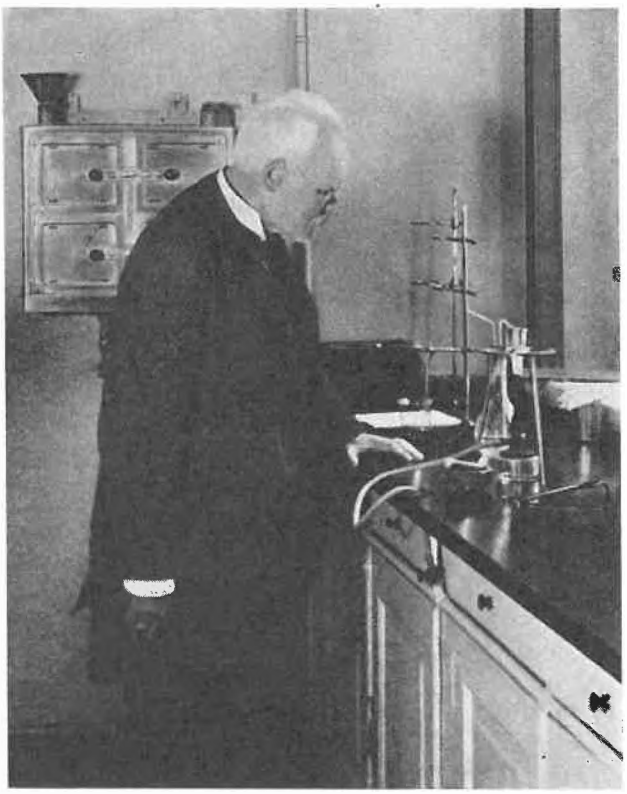


Abb. 4. Überzeugter wissenschaftlicher Gegner der Wernerschen Koordinationslehre war SOPHUS MADS JÖRGENSEN (1837–1914), Professor für Chemie in Kopenhagen

[4] Vgl. GEORGE B. KAUFFMAN, Sophus Mads Jorgensen (1837–1914), *J. Chem. Educat. 36* (1959) 521.

Lehrbuch der Stereochemie erschien im Jahre 1904, «seinem Lehrer und Freunde, Herrn Prof. Dr. Arthur Hantzsch in Leipzig, in Dankbarkeit gewidmet». Seine Anschauungen über den Aufbau der chemischen Verbindungen faßte er unter dem einheitlichen Gesichtspunkt der Koordinationslehre in der bahnbrechenden Systematik *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Verbindungen* im Jahre 1905 zusammen. Mit einem Stab von Mitarbeitern mußten nun für seine ersonnenen Theorien in mühsamer Kleinarbeit experimentelle Beweise erbracht werden. Über zweihundert Dissertationen entstanden, und die Zahl seiner Publikationen überstieg bald die hundertfünfzig. Nach achtzehn Jahren gelang ihm die aufsehenerregende Synthese optisch aktiver Kobaltkomplexe, deren Existenz er aus der Oktaedertheorie vorausgesagt hatte. Noch unklar war das Wesen der Bindungsverhältnisse innerhalb der Komplexverbindungen. Die Lösung dieses Problems blieb der heutigen Zeit vorbehalten.

Das Periodensystem nach A. Werner

Es ist wenig bekannt, daß der Systematiker Werner auch vor dem System der Elemente nicht halt machte und ordnend eingriff (Abb. 5). Im historischen, kurzperiodigen System nach MEYER und MENDELJEFF (1869) bereitet die Einordnung der Nebengruppen offensichtliche Schwierigkeiten. Kupfer, Silber und Gold neben den unedlen Alkalien unterzubringen, ist unschön. Noch gewaltsamer mutet die Einordnung der Seltenen Erden an. Diese Widersprüche vermeidet Werner mit folgenden Maßnahmen. Er entwirft 1905 ein für viele Zwecke vorteilhafteres «langperiodiges» System der Elemente. Die störenden Nebengruppen sind bis auf die Seltenen Erden verschwunden. Nd und Pr werden trotz irregulärer Atomgewichte an die «verwandtschaftlich» richtigen Stellen gesetzt. Die Edelgase schließen jede Periode ab, und die Verteilung der Elemente wird so vorgenommen, daß man die Familienbeziehungen erkennen kann. Be und Mg werden definitiv in die Zn-Cd-Gruppe eingereiht. Das horizontale langperiodige System nach Werner hat sich überall eingebürgert und ist besonders nützlich und übersichtlich, wenn man die Seltenen Erden zusammen auf einen einzigen gemeinsamen Platz verweist. Abb. 5a ist chemiehistorisch wertvoll. Es handelt sich um einen handschriftlichen Entwurf Werners vor dem Jahre 1905. Er stellt eine Vorstufe zur endgültigen Lösung dar und gibt uns Einblick in Werners systematisches Schaffen. Versetzt man die rechtsstehenden Alkali- und Erdalkalimetalle ganz nach links, dann erhält man die von Werner endgültig vorgeschlagene Form (Abb. 5b). Wieviel Nachdenken, Überlegung und Intuition in diesen und vielen andern Formulierungen Werners stecken, erkennt man erst, wenn man, wie hier z. B. an der Wiedergabe der beiden Handschriften, die Klärung seiner Gedanken verfolgen kann.

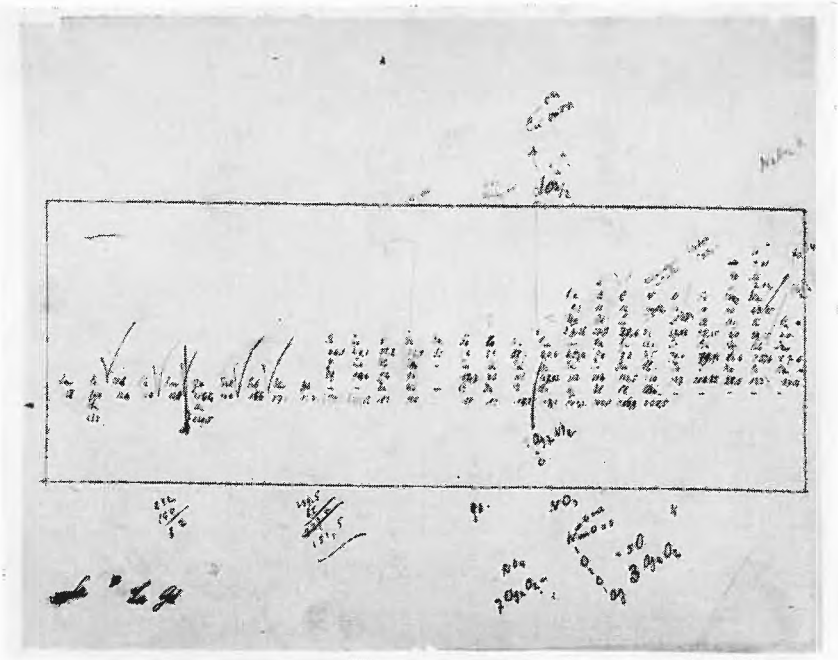
Werners Persönlichkeit

Alfred Werner als Mensch ist schon mehrmals von berufener Seite gewürdigt worden[5]. Trotzdem soll der vorliegende Aufsatz nicht beschlossen werden, ohne die imponierende Persönlichkeit dieses großen und erfolgreichen Forschers streifend zu beleuchten. Er war mit einer Zürcher Pfarrerstochter verheiratet und bewohnte mit den beiden Kindern Alfred und Charlotte ein gastfreundliches Haus in der Nähe des chemischen Instituts. Die zähe Schaffernatur des Elsässers und ein ausgesprochener Hang zu entspannender Geselligkeit waren in ihm vereint. Von seinen Studenten wurde er verehrt, obwohl er kein «leichter» Examinator war. Sein rauhes Äußere paßte nicht allen, aber seine Freunde liebten ihn. Einer so genialen wie eigenwilligen Natur blieben Neider und Unverständnis nicht erspart. Professor PAUL KARRER[6], Schüler und Nachfolger von Alfred Werner an der Universität Zürich, schrieb kürzlich: «Veröffentlichungen über Alfred Werner enthalten oft Angaben, die vollkommen unrichtig sind, und andere, die nur halbe Wahrheiten darstellen. Leider gibt es kaum einen Weg, diese falschen Angaben öffentlich richtigzustellen.» Werner wurde im Alter von fünfzig Jahren von einer schweren Krankheit befallen, die ihn zwang, die Lehrtätigkeit aufzugeben. Am 15. November 1919 erlöste ihn der Tod. Aber sein Name und sein Ruhm leben als unsterbliches wissenschaftliches Vermächtnis weiter.

[5] PAUL KARRER, Alfred Werner 1866–1966 in memoriam, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) El-16.

[6] PAUL KARRER, Dissertation *Untersuchungen über Valenzisomerie beim Kobalt*, Zürich 1911.

5a



5b

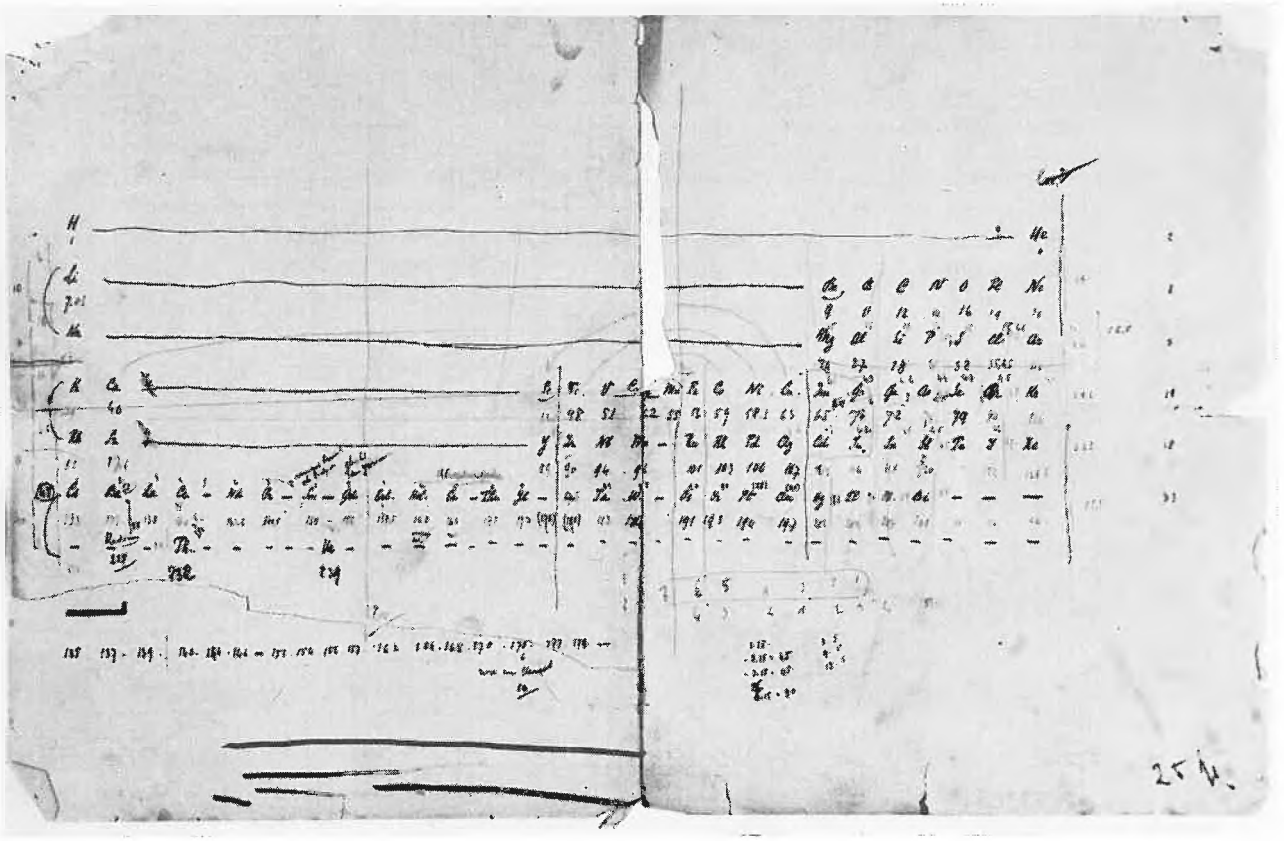


Abb. 5. Zwei Entwürfe Alfred Werners zu seinem langperiodigen System der Elemente (ungefähr 1904).
Bei der Figur 5a setzt er die Alkali- und Erdalkalimetalle auf der rechten Seite nach den Edelgasen. Später bringt er diese beiden Gruppen ganz nach links außen an den Anfang der Tabelle und erhält das endgültige langperiodige System, wie es durch die Figur 5b dargestellt wird. Ganz rechts außen bemerkt man die Anzahl Elemente pro Periode: 2, 8, 8, 18, 18, 33

The Chemistry of Positive Halogen Organic Compounds Reactions with Trivalent Phosphorus Derivatives*

By P. A. Chopard

Cyanamid European Research Institute, Cologny-Geneva (Switzerland)

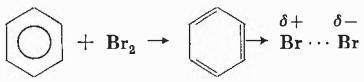
1. Introduction

Typical aspects of the chemistry of organic halogeno compounds are generally related to the atomic electroaffinities of the halogens (relative to carbon) and to their molecular electronegativities in closely related series of molecules. Thus the "negative" character of halogen substituents in organic molecules is illustrated by such well known examples as the strong acidities of α-halo carboxylic acids and the reactivities of saturated halogeno compounds with a very wide range of nucleophiles. Electron release by halogen atoms in organic molecules appears to be relatively unimportant and the contribution of polar forms (of type **1b**) to the ground state of, for example, halogeno aromatic compounds,

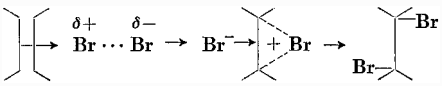
$$\underset{\textbf{1a}}{A_r{-}X} \longleftrightarrow \underset{\textbf{1b}}{A_r^-{=}X^+}$$

is generally considered weak, although it is widely used to explain directive effect in substitution reactions.

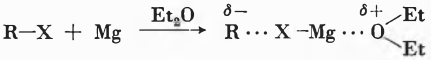
Many reactions exist however in which the halogen atom appears to act as an electron acceptor in the univalent state and, in this respect, it can be compared to other elements of groups Vb and VIb which are commonly found in organic molecules. Typical cases of such a behaviour can be found in many fields of organic chemistry; the formation of halogen-aromatic complexes, for example,



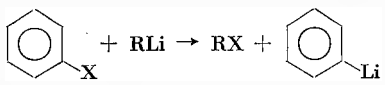
or the simple halogenation of an olefin,



The formation of Grignard reagents may also proceed similarly, i.e.



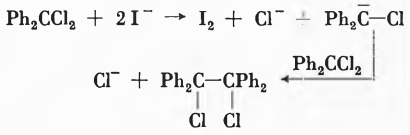
as well as the metallation of aromatic halides,



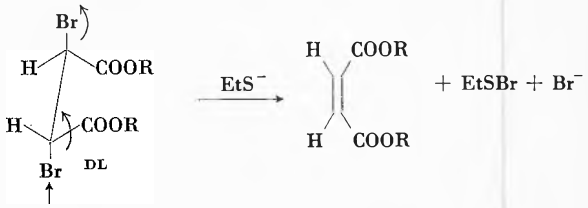
Chlorinated methane derivatives have been shown to react with iodide to form elementary iodine and carbanions[1]; for example with carbon tetrachloride,

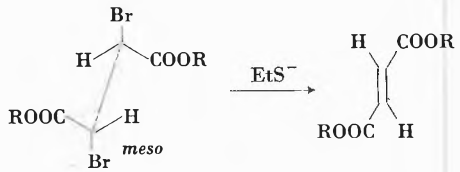
$$Cl_4C + 2\,I^- \rightarrow I_2 + Cl^- + [Cl_3\bar{C}]$$

or with dichlorodiphenylmethane, where the formation of the carbanion was indicated by the following subsequent dimerization reaction,



Some vicinal dihalides form olefins when treated with nucleophiles. This has been observed by Winstein[2] for 2,3-dibromobutanes with iodide ion and more recently by Weygand with sulfide ions on a series of substituted dibromides.[3] The reaction mechanism in these cases, is identical to that of a normal β-elimination where the carbanion is produced by removal of a proton. Thus, for example, the ester of DL-dibromo succinic acid gave the ester of maleic acid when treated with ethyl sulfide salts, while the *meso*-compound gave the ester of fumaric acid in the same conditions,





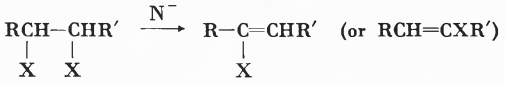
* Presented at the Summer Meeting of the Swiss Chemical Society, October 1, 1966, in Solothurn.

[1] A. Perret and R. Perrot, *Bull. Soc. Chim. 1* (1934) 1531.

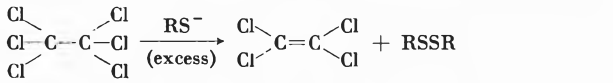
[2] S. Winstein, D. Pressman and W. G. Young, *J. Amer. Chem. Soc. 61* (1939) 1645.

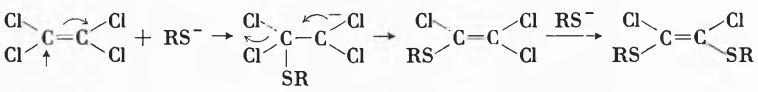
[3] F. Weygand and H. G. Peine, *Rev. Chim.* (Rumania) *7* (1962) 1379.

The above reactions are particularly interesting in the sense that one might expect also normal β-elimination to vinyl halides to occur and this is indeed the case when other nucleophiles such as RO^-, OH^- or amines are used,

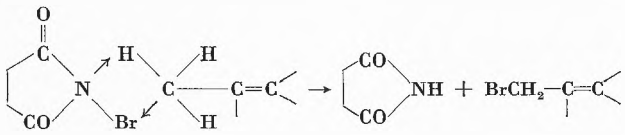


Comparable reactions have been reported to occur with hexachloroethane;[4] these are, however, more complex and may involve also attack at a halogenated vinyl center. The mechanism is probably similar to the displacement of a halogen ion from an acyl halide,

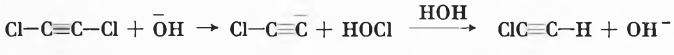




Also halogeno amines and amides are considered as sources of positive halogen and allylic bromination by N-Bromo succinimide can formally be interpreted as attack on positive bromine,[5]



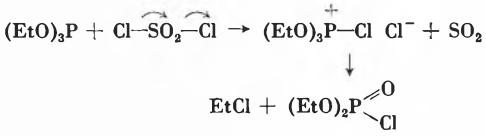
Recently ARENS[6] has shown that dichloroacetylene is reduced to the monohalo compound in aqueous alkali; the simultaneous formation of HOCl illustrates the strong "positivity" of the halogen in this reaction,



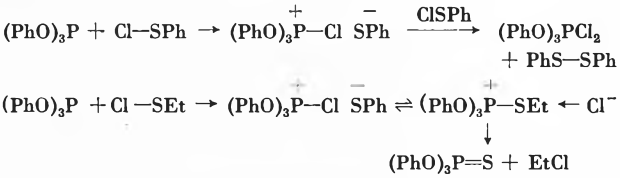
From the above examples (except the last one) it appears that reactions at positive halogen will depend not only on the structure of the halogenated substrate but also on the nature of the attacking species. To a first approximation one might put forward two crude criterions to characterize such a nucleophile: a) It should preferably be derived from a second row or heavier element; b) It should be relatively deficient in non bonding valence electrons. Without developing this concept any further at the moment, one may still predict that derivatives of trivalent phosphorus (either neutral or negatively charged) should be good nucleophiles toward positive halogen compounds.[7] It is the purpose of the present work, to discuss a few of such characteristic reactions where good evidence of attack at positive halogen has been obtained, then, to give a tentative interpretation of the results in relation to the nature of the reactants.

2. The reactions of trivalent phosphorus derivatives with "positive halogen" compounds

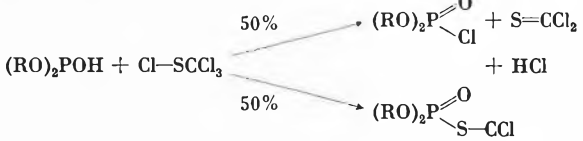
Some of the most striking examples of such reactions are perhaps those of tertiary phosphites with sulfur-halogen derivatives. Thus, triethylphosphite, with Sulfuryl chloride gives diethylphosphochloridate, SO_2 and ethyl chloride. Complicated mechanisms[8] have been proposed for this reaction, involving attack at the oxygen atom; however, reaction at the halogen is far more simple; it will be noticed



that the initially formed quaternary phosphorus compound is subsequently deethylated to the chloridate. This facile dealkylation by the counter ion is extremely frequent in organo phosphorus chemistry and is one of the main features of the celebrated Arbusov Reaction of phosphites to phosphonates.[9] This is not surprising in view of the energy of the P=O bond in tetracoordinated phosphorus compounds (130 to 150 kcal/mole). Also the reaction of triphenylphosphite with phenyl sulfenyl chloride gives the expected chlorophosphonium salt since no further dealkylation is possible, while with ethyl sulfenyl chloride the corresponding thiophosphate is formed,[10]

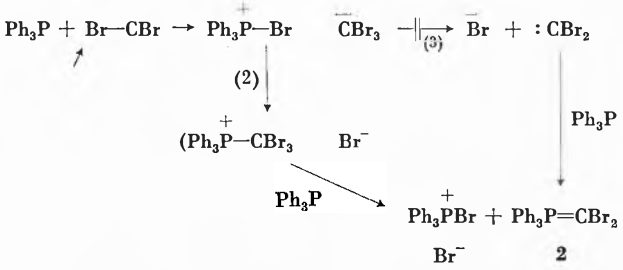


It is obvious that this last reaction may be also interpreted as a displacement on the sulfur atom and this may indeed be the case since the related reaction of dialkyl phosphites on trichloromethylsulfenyl chloride has been shown to proceed simultaneously by both mechanisms,[11]



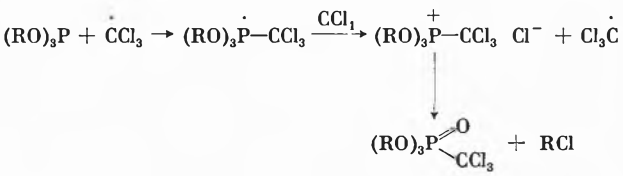
[4] H. BAGANZ and K. E. KRÜGER, *Chem. Ber. 91* (1958) 809.
[5] L. HORNER and E. H. WINKELMANN, *Angew. Chem. 71* (1959) 349.
[6] J. F. ARENS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 82* (1963) 183.
[7] B. MILLER, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 2, Interscience Publishers, New York 1965.
[8] A. C. POSHKUS and J. E. HERWEH, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 6127.
[9] J. ARBUZOV, *J. Russ. Physic. Chem. Soc. 38* (1906) 687; see G. M. KOSOLAPOFF, *Organophosphorus Compounds*, John Wiley & Sons, New York 1958.
[10] K. A. PETROW, G. A. SOKOLSKII and B. M. POLEES, *Zh. Obshch. Khim. 26* (1956) 3381; A. C. POSHKUS and J. E. HERWEH, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 4245.
[11] V. ETTEL and M. ZBIROWSKI, *Chem. Listy 50* (1956) 1265.

Related to the above reactions are those with polyhalogenated methane. For example, triphenylphosphine reacts with carbon tetrabromide[12] (or CCl_4)[13] to give the phosphine dibromide and dibromomethylene phosphorane **2**, a halogeno derivative of the famous Wittig reagent which converts aldehydes and ketones to olefins,

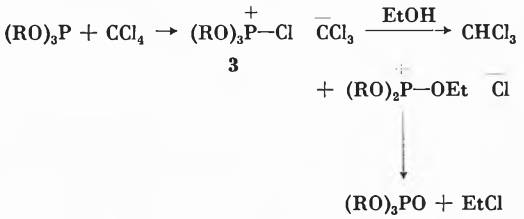


$(Ph_3P{=}CBr_3 + R_1R_2C{=}O \rightarrow Ph_3PO + R_1R_2C{=}CBr_2)$

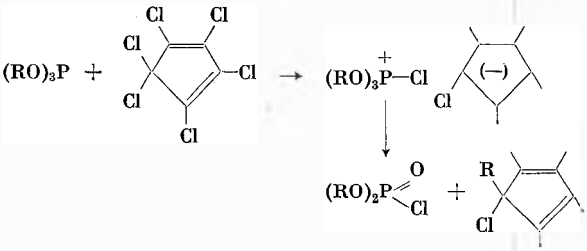
The course of the reaction, which normally proceeds in the dark, is not influenced by light or free radical initiators and a carbene mechanism (3) is improbable since no dihalocarbene could be detected by usual trapping procedures. Hence the sequence of two successive reactions at positive halogen [mechanism (2)] is favoured. In contrast, the corresponding reactions with phosphites,[14] although they also proceeded in the dark,[15] were catalyzed by light and peroxides,[16] and inhibited by hydroquinone.[17] This is good evidence for a radical mecanism superimposed on that of attack at the halogen and has been formulated as follows,[16]



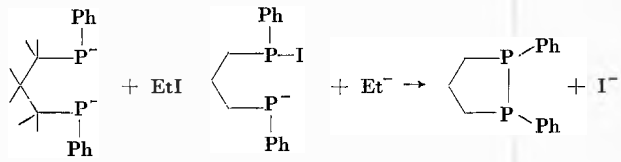
However the presence of the ion pair **3** resulting from initial attack at positive halogen was strongly supported by the results of the above reaction carried in alcohol,[18] that is, formation of chloroform and trialkylphosphate,



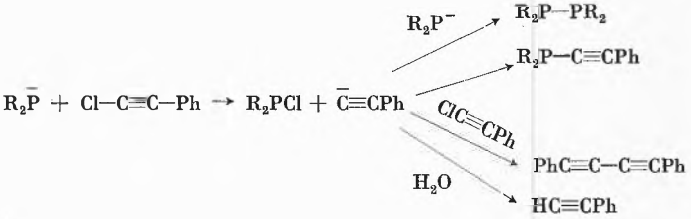
Somewhat similar to the above are the reactions of trialkylphosphites and hexahalogeno-cyclopentadiene;[19] in this case, the attack at halogen is favoured by the strong π stabilization of the cyclopentadienyl anion,



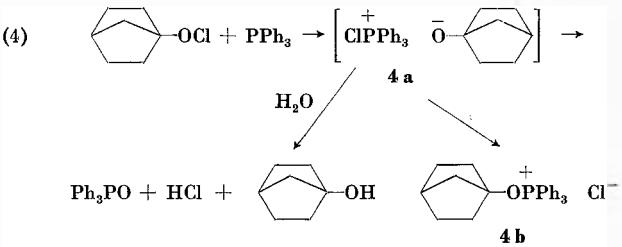
The action of phosphides on positive halogen is illustrated by the following formation of a cyclodiphosphine,[20]

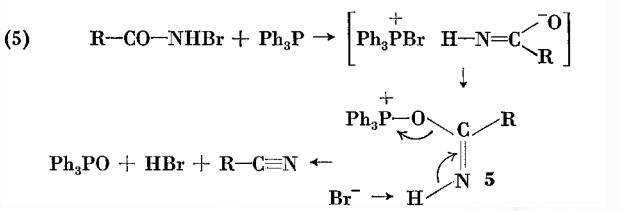


and the reaction with halogeno acetylenes,[21] in which the many products isolated can all be formed at the expense of the initial acetylide and phosphide.

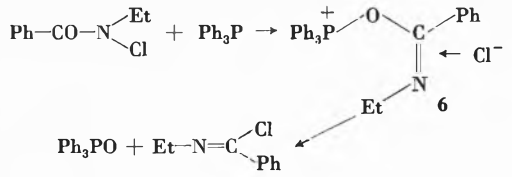


With hypochlorites[22] and N-halogeno amides,[23] there are numerous examples of reactions at positive halogen of phosphorus compounds,





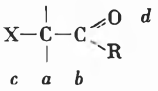
[12] F. Ramirez, N. B. Desai and N. McKelvie, *J. Amer. Chem. Soc. 84* (1962) 1745.
[13] R. Rabinowitz and R. Marcus, *J. Amer. Chem. Soc. 84* (1962) 1312.
[14] G. Kamai and L. P. Egorova, *Zh. Obshch. Khim. 16* (1946) 1521.
[15] J. I. G. Cadogan and W. R. Foster, *J. Chem. Soc. 1961*, 3071.
[16] G. Kamai and F. M. Kharrasova, *Zh. Obshch. Khim. 27* (1957) 953.
[17] C. E. Griffin, *Chem. & Ind. 1958*, 415.
[18] A. J. Burn and J. I. G. Cadogan, *J. Chem. Soc. 1963*, 5788.
[19] V. Mark, *Tetrahedron Letters 1961*, 295.
[20] K. Issleib and F. Krech, *Chem. Ber. 94* (1961) 2656.
[21] K. Issleib and G. Harzfeld, *Chem. Ber. 95* (1962) 268.
[22] D. B. Denney and R. Dileone, *J. Amer. Chem. Soc. 84* (1962) 4737.
[23] S. Trippett and D. M. Walker, *J. Chem. Soc. 1960*, 2976; A. J. Speziale and L. R. Smith, *J. Amer. Chem. Soc. 84* (1962) 1868.

(6) 

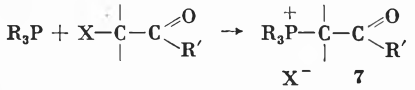
The three examples shown above all have in common the formation of oxygen-phosphorus bonded quaternary salts so it may well be asked whether the reaction does not simply proceed by attack on the oxygen atom. Answer to this question is furnished by the fact that compound **4b** is stable to water although when reaction (4) is performed in moist solvents, only the phosphine and bicycloheptanol are formed. Obviously the chlorophosphonium cation of **4a** should be most unstable to water or alcohols. It must be said, however, that phosphorus-oxygen bonded salts of type **5** and **6** (quasi-phosphonium salts) are usually very unstable to protolytic solvents and decompose to the phosphine oxide and hydrocarbons. Concerning the rearrangement of intermediates **5** and **6** it is of interest to note that in the absence of a labile proton to be removed (**5**), the anion attacks the vinyl center to form an imidoyl halide. Again in this case, the driving force must be the strong tendency of P=O bond formation.

In view of the above reactions it may be predicted that compounds having several electrophilic centers, such as α-halo carbonyl compounds, will behave in a great variety of ways with a range of different nucleophiles. This is typified by the reactions of phosphorus nucleophiles which form themselves a complex field which is presently thoroughly examined by several groups of investigators. Only the most significant features of these reactions will now be discussed.

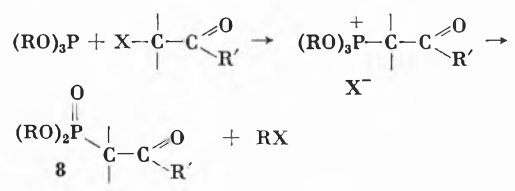
Important electrophilic centers in α-halogeno carbonyl compounds can be listed as follows,



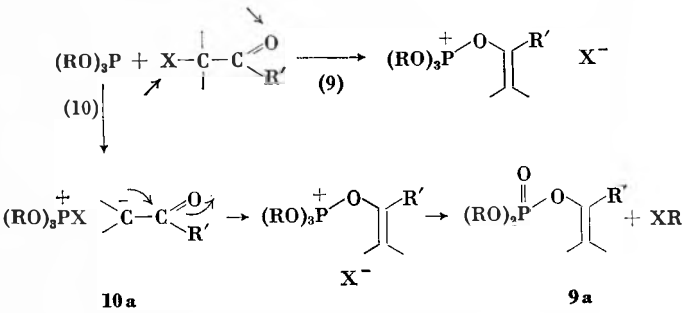
a, the α-carbon, *b*, the carbonyl carbon, *c*, the halogen and *d*, the carbonyl oxygen. Most early reactions of trivalent phosphorus compounds appeared to involve only displacement of the halogens, that is, reaction at center *a;* with tertiary phosphines, keto phosphonium salts are formed,

(7) 

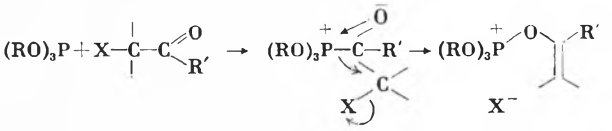
and, phosphonates **8** are formed with tertiary phosphites.[9]

(8) 

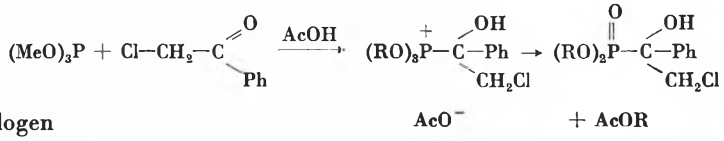
However, the discovery that vinyl esters **9a** were often obtained in place of the phosphonate **8** showed that other mechanisms were involved[24] and that **9a** might be formed consecutively to halogen attack followed by rearrangement of the ion pair in a manner similar to that postulated for N-halogeno amides, or by direct attack on oxygen,[25]



Although mechanism (10) is considered more likely than (9) and is probably valid in many instances, cases are known where the formation of the vinyl ester is not prevented by the presence of alcohol[26] (which should normally destroy rapidly the initial halogeno phosphonium salt). A third mechanism has therefore been postulated which involves attack at the carbonyl carbon followed by rearrangement,[25]



A mechanism of that sort is supported by the isolation of an intermediate corresponding to the initial stage, when the reaction is carried in presence of a suitable proton donor,



However, it should be kept in mind that these processes which may involve several simultaneous reversible initial steps with different centers of comparable electrophilicity are necessarily very sensitive to conditions and that distinguishing between, for example, attack at carbonyl oxygen or carbon may be an extremely difficult task.

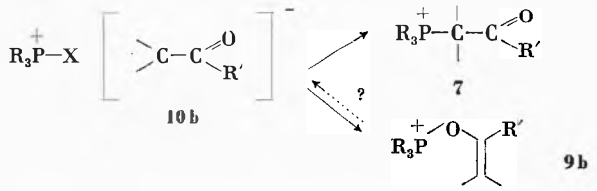
With trisubstituted phosphines, no evidence has been detected of a reaction at the carbonyl carbon and attack

[24] F. W. Lichtenthaler, *Chem. Rev. 61* (1961) 607.

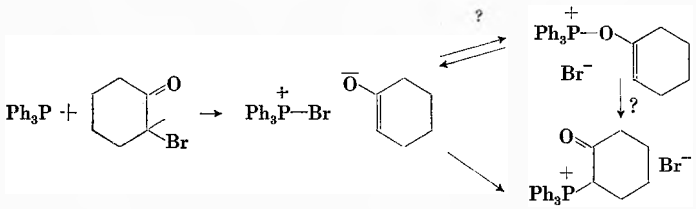
[25] For a detailed discussion of these mechanisms, see P. A. Chopard, V. M. Clark, R. F. Hudson and A. J. Kirby, *Tetrahedron 21* (1965) 1961.

[26] R. F. Hudson, P. A. Chopard and G. Salvadori, *Helv. Chim. Acta 47* (1964) 635.

at oxygen is doubtful. The two main processes to be considered are therefore, displacement of the halogen (7) or attack at the halogen atom (10). It is very important to mention now that in many cases ample evidence has been found that where reaction (10) takes place, the initial ion pair may rearrange[27] to either the phosphonium salt **7** or to the quasi-phosphonium salt **9b.**

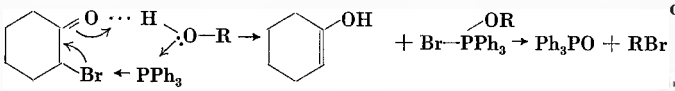


The factors which promote one or the other rearrangement have not been clearly determined and are related to the charge distribution in the anion of **10** as well as to the nature of the phosphonium center. Also very little is known about the reversibility of the reactions leading to **7** and **9,** so that it is possible that kinetic versus thermodynamic control factors are important in the rearrangement process. Thus, in the case of the reaction of triphenylphosphine with α-bromocyclohexanone, predictions based on calculations[28] and spectral evidence[29] support the formation of the quasi-phosphonium salt (which was too unstable to be isolated). After processing the reaction mixture, however, an appreciable yield of the keto-phosphonium salt was obtained which suggests the simultaneous existence of both rearrangements, since a direct displacement is

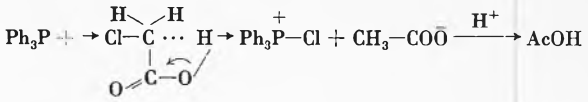


practically prohibited on steric grounds.

Furthermore, in the presence of moisture or alcohols the rate of the above reaction was considerably increased, showing evidence for proton catalysis,[29] as follows,

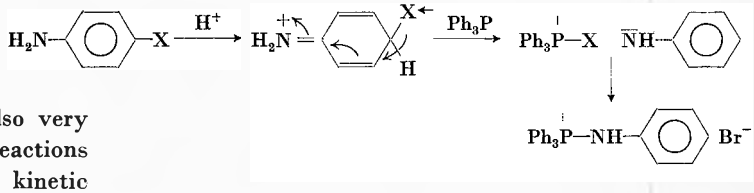


Evidence of proton "auto-catalysis" for the reaction at positive halogen was also obtained for the corresponding reaction with chloracetic acid,[30] which gave acetic acid in good yield,



This was not expected since direct displacement occurs simultaneously and attack on chlorine by tertiary phosphines has not been observed for other α-chloroacetyl compounds such as chloracetone, phenacyl chloride, chloracetic anhydride or ethyl chloracetate.

Other cases of acid catalysis in reactions with positive halogen have however been reported, for example,[31]



3. Discussion

It is now convenient to summarize the information derived from the many results reported in the literature on α-halo keto compounds, in the form of a few statements which can be accepted with a reasonable degree of confidence.

1. *Phosphines are better nucleophiles*[32] *than phosphites with regard to displacement reactions* [at saturated carbon (a) or halogen (b)]. For example, (a), triphenyl phosphine reacts faster than triethyl phosphite with ethyl bromoacetate[33] to give the corresponding $Ph_3\overset{+}{P}–CH_2–COOEt$ and $(EtO)_3\overset{+}{P}–CH_2–COOEt$ salts; (b) In inert solvents, triphenylphosphine reacts easily (exothermic reaction) on the halogen atom of bromoacetone, while phosphites require high temperature and, in these conditions, react simultaneously at the saturated carbon and on the carbonyl groups.[34]

2. *For reactions at saturated carbon or halogen the order of reactivity of trivalent P compounds follows the order of normal halogen displacement* $I > Br > Cl$; but with a much greater selectivity* in the second case. For example (a), to react with triphenylphosphine, ethyl bromo- and chloroacetate require comparable reaction conditions[33]

* Selectivity refers to the value of $\ln \frac{k_1}{k_2}$ where k_1 and k_2 are the rate constants of two comparable reactions. For example the reactions of a nucleophile on two related electrophiles.

[27] I. J. Borowitz and R. Virkhaus, *J. Amer. Chem. Soc. 85* (1963) 2183.

[28] P. A. Chopard, R. F. Hudson and G. Klopman, *J. Chem. Soc. 1965*, 1379.

[29] P. A. Chopard and R. F. Hudson, *J. Chem. Soc.* (in press).

[30] P. A. Chopard, submitted to *J. Amer. Chem. Soc.*

[31] H. Hoffmann and D. Michael, *Chem. Ber. 95* (1962) 528.

[32] For a kinetic study of the reactivity of phosphines and phosphites toward alkyl halides, see G. Aksnes and D. Aksnes, *Acta Chem. Scand. 18* (1964) 38.

[33] P. A. Chopard, unpublished results.

[34] A. N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim. 25* (1955) 2173; A. N. Pudovik and V. P. Averyanova, *Zh. Obshch. Khim. 26* (1956) 1426.

although Cl < Br. (b) Bromocyclohexanone reacts much faster than chlorocyclohexanone with Ph_3P[28] (difference estimated 10^5 to 10^6).

3. *Phosphites react preferentially to phosphines at the carbonyl center.* For example the yield ratio, vinyl phosphate to phosphonate, with halogeno acetones is in the order Cl > Br > I[34] (this is the order of electrophilicity of the C=O groups), while in anhydrous conditions, phosphines give only the phosphonium salts with the same reagents. Also trimethylphosphite reacts rapidly with chlorocyclohexanone in conditions where Ph_3P is inert.[25]

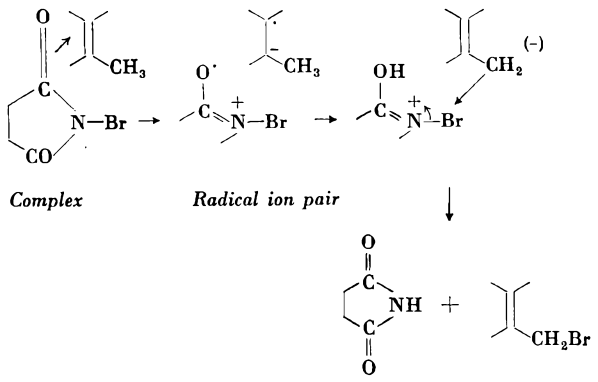
4. *The selectivity with respect to the leaving group is much greater for the reaction on halogen than at saturated carbon,* i.e. small changes in stabilization of the carbanion produce great changes in the rates. For example Ph_3P reacts at the bromine atom of bromoacetone but not of ethylbromoacetate.

In view of the above, the following generalizations can be made. Phosphines and phosphites appear to be quite different kinds of nucleophiles toward different electrophilic centers. The high affinity of phosphites compared to that of phosphines for carbonyl centers, which involves a large extent of bond formation, indicates a high degree of negativity which can be related to the density of non bonded electrons, as mentioned earlier. An additional factor is the possibility of ionic forms, such as $RO\overset{+}{=}\underset{|}{P}\overset{-}{}$, to contribute to the charge density on the P atom. Conversely, tertiary phosphines which should allow more distortion of the charge in the nucleophile (greater polarization energy) favor centers where the extent of bond formation and bond break in the transition state is of a quite different order of magnitude. According to the nucleophilic treatment of HUDSON,[35] the reactions (at carbon or halogen) observed for phosphines may both belong to the class of S_N2 displacement where nucleophilic selectivity increases with bond formation in the transition state. The apparent greater selectivity observed for reactions at halogen would imply greater bond formation and consequently greater charge transfer to the substrate. This is not unreasonable for systems involving essentially neutral nucleophiles and carbanions (or other soft bases) as leaving groups, where affinity and solvation energy factors should be relatively low and bonding energy factors relatively high.

One fact, however, appears to remain incompatible with the above interpretation: This is the very great difference between the rates of attack at Bromine and Chlorine in spite of the similarity in their properties (polarisability, Pauling electronegativity). It is unlikely that a relation can be found with the ionization potentials of simple halogenated molecules (for example, $\Delta I_p = 0.7$ ev for MeCl and MeBr) because a) according to the above definition, the charge transfer in the transition state should be large, therefore, the positive charge built on the electrophilic center should remain small. b) Ionization potentials of methyl halides must refer only to the non bonding electrons.

An explanation may be proposed by assuming a similarity between the X–C (or X–S or X–N) bond of organic halogenated molecules and the X–X bond which as mentioned earlier, may form charge-transfer complexes with donors of low ionization potential. In these cases one electron from the highest occupied orbital of the donor is transferred to the lowest unoccupied orbital of the acceptor. This might effectively describe a transition state structure in a nucleophilic displacement, provided that a leaving group exists; otherwise the excited complex will only dissociate to reactants or to radical ions. Although it might be very difficult to detect the existence of transient charge transfer formation in reactions at positive halogen compounds, some information may be derived from the charge transfer absorptions which exist in the solutions of tertiary amines and CCl_4 or $Br–CCl_3$.[36] A difference of ~ 0.3 ev has been observed for these two compounds, which is equivalent to ~ 7 kcal/mole and means a difference of $\sim 10^5$ in the electrophilic reactivities of Br and Cl. Although this interpretation is highly speculative, it can be paralleled with the observation, mentioned earlier, that some reactions of phosphites with carbon tetrahalides are light catalized, while phosphines, being better nucleophiles toward halogen than phosphites, may not require such an activation.

Furthermore, it is known that light and orientation factors are important with regard to the allylic bromination with N-bromosuccinimide; it is therefore tempting to propose, for this reaction, a mechanism involving the initial formation of a charge transfer complex where the carbonyl would act as a donor toward the allyl compound and the bromine as an indirect acceptor. This is illustrated in the following scheme,



Although more experimental work is required to provide a firmer basis to the above concepts, their development may prove useful to gain more information on the various processes involving positive halogen compounds.

[35] R.F.HUDSON, *Chimia 16* (1962) 173.

[36] E.M.KOSOWER, *Progr. Physic. Org. Chem. 3* (1965) 81.

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

Über die saure und alkalische Desaminierung der γ-Aminovaleriansäure*

Summary

When treated at *p*H 3 to 4 with an aqueous solution of sodium nitrite and sodium chloride γ-aminovaleric acid is transformed into γ-valerolactone, Δ^4-pentenoic acid and *trans*-Δ^3-pentenoic acid. Neither products containing chlorine nor *cis*-Δ^3-pentenoic acid have been found. As stated elsewhere γ-valerolactone is produced predominantly with retention of configuration, but the direct participation of the carboxyl group during lacton formation is only 35%; this was demonstrated by deamination of ^{18}O-labelled substrate. The reaction is thought to be ground-state-controlled: the intermediate diazonium ion is built up and breaks down in the conformation A, the open carbonium ion B reacts with the carboxyl group and its coordinated water molecules. This mecanism is confirmed by the results obtained when deamination by means of *p*-diazobenzenesulfonic acid is run at about *p*H 8, for the same products are formed in equal amounts.

In strongly alcaline solution (*p*H > 12) the same products are still formed, but the product-controlling step is the break-down of the N-alkyl-bond of the 1,5-diaryl-3-alkylpentazadiene intermediate C in a conformation analogous to B.

Bei der Desaminierung optisch aktiver Glutaminsäure mit Hilfe von salpetriger Säure fanden AUSTIN und HOWARD[1,2] als einziges Reaktionsprodukt optisch aktives γ-Carboxybutyrolacton von gleicher Konfiguration; die Autoren konnten zeigen, daß dieses Lacton nicht aus α-Hydroxyglutarsäure entstanden war. Um diesen Befund zu erklären, wurde die Ausbildung eines von der Rückseite her durch die α-Carboxylgruppe stabilisierten Diazonium- bzw. Carboniumions vorgeschlagen, das sich alsbald unter Beteiligung der γ-Carboxylgruppe zum Lacton stabilisiert. Optisch aktive γ-Aminovaleriansäure verhielt sich gleich: es wurde nur optisch aktives γ-Valerolacton der gleichen Konfiguration gefunden[2,3]. Dieses Verhalten ist unerwartet, zumal bei der γ-Aminovaleriansäure eine ähnliche Stabilisierung des Carboniumions durch die α-ständige Methylgruppe nicht möglich ist. Wir haben daher die Desaminierung der γ-Aminovaleriansäure erneut untersucht.

Die Aminosäure wurde zunächst bei *p*H 3 bis 4 in 10prozentiger wäßriger Kochsalzlösung von Zimmertemperatur mit Hilfe von salpetriger Säure desaminiert, das Gemisch der nichtflüchtigen Produkte isoliert, gaschromatographisch in die Komponenten aufgetrennt und identifiziert. Das Resultat ist in Tabelle 1 (Kolonne 1) zusammengefaßt: Wie zu erwarten war[4], entstanden neben γ-Valerolacton auch ungesättigte Säuren. Es fehlten aber die *cis*-Δ^3-Pentensäure sowie chlorhaltige Verbindungen.

Um eine direkte Beteiligung der Carboxylgruppe an der Lactonbildung nachzuweisen, wurde diese mit ^{18}O markiert und nach der Reaktion im Lacton die Tracerverteilung über die beiden Sauerstoffatome bestimmt. Diese Bestimmung ist einfach, da sich gezeigt hatte, daß in wäßrig saurem Milieu der O-Tracer des Carbonylsauerstoffs durch Austausch entfernt wird, derjenige des zyklischen Sauerstoffatoms nicht. Wie aus Tabelle 1 (Kolonne 1) ersichtlich ist, betrug die direkte Beteiligung der Carboxylgruppe 35% und spielt demnach eine nur untergeordnete Rolle. Dennoch bildet sich das γ-Valerolacton zu mindestens 77% (Tabelle 1, Kolonne 1) unter Erhaltung der Konfiguration am γ-C-Atom, wie aus einem unter gleichen Bedingungen durchgeführten Abbau von S(+)-γ-Aminovaleriansäure hervorging.

Die hohe Stereospezifität bei der Lactonbildung und das Fehlen von *cis*-Δ^3-Pentensäure deuten darauf hin, daß der Zerfall des Alkyldiazoniumkations an einer bevorzugten Konformation erfolgt. Dies entspricht durchaus der heutigen Auffassung: Der Übergang vom Diazonium- zum Carboniumion ist ein rascher und exergoner Prozeß[5,6], und die Struktur des entstehenden, hochreaktiven Carboniumions ist derjenigen des Eduktes sehr ähnlich[7]; es sättigt sich in der Folge so rasch ab, daß Konformationsänderungen kaum mehr eintreten können[8,9].

Sterische und elektrostatische Gründe sprechen dafür, daß von den möglichen Konformationen der γ-Aminovaleriansäure das Rotamere A die höchste Population aufweist; dies gilt gleicherweise für das daraus entstehende Diazoniumion, welches den Stickstoff verliert und in ein mehr oder weniger offenes Carboniumion (B) übergeht. Stabilisiert sich B durch Abspaltung eines anti-

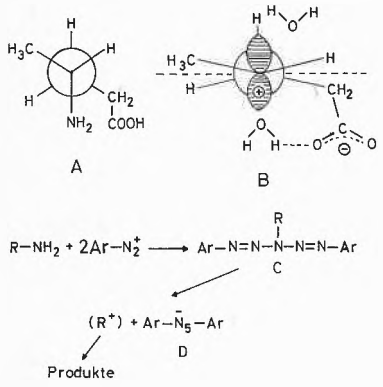
* Vorläufige Mitteilung. Kurzreferat, vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 1. Oktober 1966 in Solothurn. Eine ausführliche Publikation dieser Arbeit ist in den *Helv. Chim. Acta* vorgesehen.

[1] A.T. AUSTIN und J. HOWARD, *J. Chem. Soc. 1961*, 3593.
[2] A.T. AUSTIN und J. HOWARD, *J. Chem. Soc. 1961*, 3278.
[3] A.T. AUSTIN und J. HOWARD, *J. Chem. Soc. 1961*, 3284.
[4] A. STREITWIESER jr. und W.D. SCHAEFFER, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 2888.
[5] R. HUISGEN und CHR. RÜCHARDT, *Ann. Chem. 601* (1956) 1.
[6] J.H. RIDD, *Quart. Rev. 15* (1961) 418.
[7] G.S. HAMMOND, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 334.
[8] D.Y. CURTIN und M.C. CREW, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 3719.
[9] D.J. CRAM und J.E. MCCARTY, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 2866.

parallel stehenden Protons, dann können nur Δ^4-Pentensäure und *trans*-Δ^3-Pentensäure entstehen. Stabilisiert sich B durch Reaktion mit dem umgebenden Lösungsmittel (Wasser), dann sollte racemisches γ-Valerolacton gebildet werden; dies ist aber nicht der Fall, vielmehr war zu mindestens 77% Retention eingetreten. Man erkennt unschwer, daß bevorzugt Reaktion mit der sterisch günstig liegenden Carboxylgruppe (zu 35%) und den sterisch noch günstiger liegenden Wassermolekülen der Solvathülle der Carboxylgruppe stattgefunden hatte. Gerade letztere Reaktion ist begünstigt, da der Sauerstoff der «gebundenen» Wassermoleküle nukleophiler sein dürfte als derjenige des «freien» Wassers. Aus dem gleichen Grunde konnten sich Cl-Ionen (die Reaktionslösung enthielt 10% NaCl) als Nukleophile nicht beteiligen. Weil das Carboniumion sich bevorzugt mit Hilfe der nukleophileren Carboxylgruppe und ihrer Solvathülle absättigt, bleibt das Asymmetriezentrum erhalten. Solvolysereaktionen vom S_N1-Typ, bei denen Asymmetriezentren auf ähnliche Weise erhalten bleiben, sind bekannt[10,11].

Tabelle 1. Desaminierung der γ-Aminovaleriansäure bei verschiedenem *p*H

Produkte	Produktanalyse[12]		
	1	2	3
	*p*H 3–4[13] %	*p*H 7–10 %	*p*H > 12 %
Totalausbeute	60	68	65
γ-Valerolacton	58	58	59
Δ^4-Pentensäure	13	14	15
trans-Δ^3-Pentensäure	29	28	30
Direkte Beteiligung der –COOH-Gruppe an der Lactonbildung[14]	35	33	42
Optische Reinheit des γ-Valerolactons[15]	77 (Ret.)	–	90 (Ret.)



Wenn diese Annahme richtig ist, dann sollte eine starke *p*H-Erhöhung im Lösungsmittel Anzahl und Verhältnis der Reaktionsprodukte nicht beeinflussen. Desaminierungen über Alkyldiazoniumionen als Zwischenstufen können in alkalischer Lösung durchgeführt werden: ZAHN und WOLLEMANN[16] konnten zeigen, daß α-Aminosäuren bei etwa *p*H 8 mit Aryldiazoniumkationen kuppeln. Das Aryl-alkyltriazen ist aber instabil, erleidet Prototropie und zerfällt rasch in das Alkyldiazoniumkation und in das entsprechende Arylamin; letzteres kuppelt mit einem weiteren Aryldiazoniumion zum stabilen Diaryltriazen.

Die γ-Aminovaleriansäure wurde nach diesem Verfahren desaminiert; als Diazokomponente diente *p*-Diazobenzolsulfosäure. Die Produktanalyse ist in Tabelle 1 (Kolonne 2) zusammengestellt: es sind die gleichen Produkte im gleichen Verhältnis entstanden wie bei der sauren Desaminierung. Eine etwa 10000fache Erhöhung der OH^--Konzentration bewirkte also weder eine Zunahme an Eliminierungsprodukten noch eine Erhöhung der direkten Beteiligung der Carboxylgruppe.

Auf die gleiche Weise wurde die γ-Aminovaleriansäure schließlich in stark alkalischer Lösung (etwa 1-N in freier NaOH) abgebaut. Obwohl auch unter diesen Bedingungen die Aminosäurekonzentration, der von ZAHN und WOLLEMANN aufgefundenen Stöchiometrie entsprechend, rasch abnahm, trat kaum Stickstoffentwicklung auf. Trotzdem ließen sich schon nach kurzer Zeit Desaminierungsprodukte nachweisen. Stickstoff hingegen wurde erst dann freigesetzt, wenn das alkalische Reaktionsgemisch auf $pH < 10$ abgestumpft worden war.

Das Ausbleiben einer spontanen Stickstoffentwicklung in stark alkalischer Lösung ist nicht überraschend, da primäre aliphatische Amine unter solchen Bedingungen mit zwei Aryldiazoniumgruppen kuppeln[17]. Es entstehen 1,5-Diaryl-3-alkylpentaza-2,4-diene (C), die bei geeigneter Wahl der Arylreste isoliert werden können[18]. Im vorliegenden Falle [Ar- = $(p)^-O_3S$–C_6H_4–] ist das Pentazadienderivat aber nur wenig stabil; die N-Alkyl-Bindung erleidet alsbald Heterolyse, es entsteht das in Lauge ziemlich beständige Anion der Säure 1,5-Diarylpentazadien (D)[19], während sich das Carboniumion zu den Desaminierungsprodukten stabilisiert. Erst beim Ansäuern der Reaktionslösung verliert D Stickstoff und geht ins Diaryltriazen* über.

Die Zusammensetzung des so erhaltenen Produktgemisches (Tabelle 1, Kolonne 3) war überraschend: es sind die gleichen Produkte im gleichen Verhältnis entstanden wie bei der Desaminierung in saurer und verdünnt alkalischer Lösung. Die direkte Beteiligung der

[10] W. VON E. DOERING und H. H. ZEISS, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 4733.
[11] H. P. FISCHER, *Helv. Chim. Acta 48* (1965) 1280.
[12] Alle Zahlenangaben sind Mittelwerte aus mehreren Versuchen.
[13] Die Reaktionslösung enthielt 10% Kochsalz.
[14] Desaminierung von γ-Aminovaleriansäure-[bis-^{18}O].
[15] Desaminierung von S(+)-γ-Aminovaleriansäure.

* Das 1,3-(*p,p'*-Disulfodiphenyl)-triazen liegt in saurer Lösung als Doppelsalz aus *p*-Sulfanilsäure und *p*-Diazobenzolsulfosäure vor; es ist farblos und in Wasser nur mäßig löslich.
[16] H. ZAHN, B. WOLLEMANN und O. WASCHKA, *Z. physiol. Chem. 294* (1953) 100.
[17] H. GOLDSCHMIDT und V. BADL, *Chem. Ber. 22* (1889) 933.
[18] A. N. HOWARD und F. WILD, *Biochem. J. 65* (1957) 651.
[19] H. VON PECHMANN und L. FROBENIUS, *Chem. Ber. 27* (1894) 898.

Carboxylgruppe hat nur wenig, die optische Reinheit (Retention) des Lactons hingegen deutlich zugenommen. Daraus kann man schließen, daß bei der heterolytischen Ablösung des Alkylrestes aus der Pentazadienverbindung C ein ähnlicher Mechanismus spielt wie beim Zerfall des Alkyldiazoniumkations. Die Reaktion dürfte ebenfalls «spontan» und an einer zu B analogen Konformation ablaufen. Die Zunahme an optischer Reinheit bei der Lactonbildung könnte durch eine stärkere Beteiligung der Solvathülle des austretenden Anions bedingt sein.

H. Moll
Institut de Chimie Organique
de l'Université de Lausanne

Analyse par activation d'isotopes à courte période: les réactions engendrées par les neutrons rapides du réacteur AGN-201-P*

Summary

The authors describe some reactions which occur by irradiating with reactor fast neutrons and which allow analyses which are not possible with thermal neutrons. These reactions are either of type (n,α), (n,p) or (n,n'). Thus occurring radioisotopes have a very short half-life, generally less than a few minutes. Examples are given in each case.

The study of dosing tungsten in steels has been undertaken with the very short half-life isotope ^{183m}W ($T = 5{,}5$ seconds). A special mention is given to the reaction: $^{89}Y\ (n,\alpha)\ ^{86m}Rb$.

L'analyse par activation, qui consiste à rendre radioactif l'élément à doser, est une méthode de plus en plus utilisée de nos jours; elle a l'avantage d'être extrêmement rapide et souvent non destructive. Jusqu'à présent les réactions employées étaient toutes du type (n,γ); ces réactions sont engendrées par les neutrons dits thermiques, dont l'énergie est égale ou inférieure à 0,02 eV.

Ces dernières années, avec l'apparition d'accélérateurs permettant d'obtenir des neutrons de 14 MeV, d'autres réactions ont pu être utilisées en analyse: principalement la réaction $(n, 2n)$.

Une troisième source de neutrons est constituée par le cœur d'un réacteur nucléaire; en effet avant leur thermalisation les neutrons y ont une énergie comprise entre 0,5 et 10 MeV; ce sont les neutrons rapides. Ils engendrent des réactions du type (n,α), (n,p) ou (n,n'). Les radionuclides ainsi formés ont généralement une très courte période: de l'ordre de la minute ou de la seconde.

Pourquoi étudier ces réactions?

Pour répondre considérons les quatre points suivants:

1. Dans tout réacteur il existe des neutrons thermiques et des neutrons rapides; ces derniers peuvent créer des interférences; il faut donc connaître les réactions qu'ils sont susceptibles d'engendrer.
2. Les neutrons thermiques donnent parfois naissance à des émetteurs β pur dont l'analyse est beaucoup plus délicate; les neutrons rapides forment généralement des émetteurs γ.
3. Suivant le corps à analyser il peut être avantageux d'avoir une réaction plutôt qu'une autre pour éliminer une interférence.
4. Enfin le fait que les radio-éléments issus d'une réaction avec des neutrons rapides sont de période très courte permet d'abréger le temps d'irradiation, donc le coût de l'analyse. D'autre part la courte durée d'irradiation ne permet pas aux éléments de longue période de se former; c'est une autre façon d'éliminer un élément gênant.

Nous avons étudié jusqu'à présent le comportement à l'irradiation avec des neutrons rapides de onze éléments; à savoir:

^{28}Si, ^{27}Al, ^{31}P, ^{89}Y, ^{183}W, ^{23}Na, ^{56}Fe, ^{48}Ca, ^{37}Cl, ^{87}Rb, ^{204}Pb

Considérons quelques exemples caractéristiques.

(n,α)

$^{31}P(n,\alpha)^{28}Al$ PPE 1,80 MeV seuil $-1{,}9$ MeV
T 2,3 m section efficace 1,2 mb

Le pic photoélectrique (PPE) est à 1,80 MeV; peu d'éléments ont une énergie gamma supérieure, aussi la probabilité d'une interférence est-elle faible; 10 m d'irradiation suffisent pour atteindre l'activité maximum. Le seuil de la réaction étant relativement bas, malgré une faible section efficace une sensibilité satisfaisante peut être atteinte (5 mg à $10^9 n/s \cdot cm^2$) avec un réacteur de faible puissance tel que le nôtre.

Habituellement le comptage se fait en β (section efficace 0,2 b T 14 j) mais un temps d'irradiation de plusieurs jours est nécessaire; l'avantage des neutrons rapides est indéniable.

La méthode peut être utilisée facilement pour le dosage de la teneur en P des composés organiques.

(n,p)

$^{28}Si(n,p)^{28}Al$ PPE 1,80 MeV seuil $-3{,}9$ MeV
T 2,3 m section efficace 4 mb

La transmutation du silicium donne par la réaction citée le même produit que celle du phosphore; le dosage simultané des deux éléments n'est donc pas possible sans séparation préalable.

Le dosage du silicium dans un milieu sans P ne pose par contre aucun problème particulier. Alors qu'habituellement le dosage du Si se fait par comptage β et nécessite une irradiation de plusieurs heures, dans notre cas 10 m dans le cœur de la pile sont suffisantes.

* Communication présentée le 1er octobre 1966 à l'assemblée d'été de la Société Suisse de Chimie à Soleure.

La sensibilité est bonne (2 mg à 10^9 $n/s \cdot cm^2$).

Dans les deux exemples que nous venons de décrire la présence d'Al gêne ; en effet par une réaction (n,γ) sur ^{27}Al on obtient également ^{28}Al. Cette interférence peut être éliminée en grande partie par l'emploi de porte-échantillons en Cd qui absorbent les neutrons lents ; seuls traversent les neutrons rapides qui engendrent la réaction désirée.

(n,n')

Dans ce cas il n'y a pas formation d'un nouvel élément ; l'isotope considéré acquiert une certaine quantité d'énergie qui est réémise dans un temps très court après l'irradiation.

$^{89}Y\,(n,n')^{89m}Y$ PPE 0,9 MeV
T 16 s

Au cours de cette étude nous avons constaté la présence d'un pic photoélectrique décroissant avec une période plus longue que celle de ^{89m}Y. Après plusieurs essais et recoupements nous pouvons affirmer qu'il s'agit de la présence du ^{86m}Rb formé par la réaction :

$^{89}Y\,(n,\alpha)^{86m}Rb$ PPE 0,56 MeV
T 1 m

Cette réaction était connue pour des neutrons de 14 MeV, mais aucun auteur, à notre connaissance, ne l'a mentionnée pour des neutrons de pile.

En vue de la détermination du W dans un acier, nous avons étudié la réaction

$^{183}W\,(n,n')^{183m}W$ PPE 0,06 MeV
T 5,5 s

Malgré sa très courte période, grâce au matériel moderne et ultra-rapide dont nous disposons, l'analyse est possible ; les essais effectués sur des aciers de teneur connue en W l'ont prouvés. Vu la faible énergie du rayonnement émis, il faut faire intervenir un coefficient de correction de l'autoabsorption, mais en prenant des échantillons de forme géométrique simple, la correction est parfaitement valable. Dans nos conditions d'irradiation les seuls éléments gênants semblent être ceux qui donnent naissance au ^{56}Mn soient : ^{55}Mn selon $^{55}Mn(n,\gamma)$ ^{56}Mn et $^{56}Fe\,(n,p)^{56}Mn$ (section efficace resp. 13 b et 0,87 mb). Le domaine d'énergie du ^{56}Mn dans lequel le pic photoélectrique du ^{183m}W apparaît est relativement plat, aussi l'interférence produite est-elle facilement éliminée ; pour des raisons pratiques le temps d'irradiation était d'une minute, mais en ne diminuant la sensibilité que d'un facteur deux, on peut ramener ce temps d'irradiation à 5 s et gagner un facteur 12 sur l'activité parasite du manganèse. Les essais seront prochainement entrepris dans ce sens.

Pour conclure nous dirons que l'analyse par activation aux neutrons rapides de pile complète avantageusement la panoplie du radiochimiste. A l'encontre des accélérateurs de particules, il n'y a pratiquement, avec un réacteur, aucun épuisement de la source et vu les très courtes périodes entrant en jeu, la durée d'une analyse, dans le cas du W par exemple, peut être évaluée, tous calculs faits, à une quinzaine de minutes.

Une publication plus détaillée sera faite ultérieurement.

D. Monnier, R. Daniel et W. Haerdi

Laboratoires de chimie analytique et de chimie minérale de l'Université de Genève

Analyse par activation d'isotopes à courte période: étude du dosage non destructif du hafnium (Hf-179 m, $T = 19$ s) et ses applications*

Summary

The authors describe a method for radiochemical assay of hafnium based on the formation of Hf-179 m (and Hf-178 m) after activation with thermal neutrons. The interferences due to aluminium, iron and many other metals have been studied. A method is described for the direct assay (without dissolution or separation) of Hf in zirconium salts, metallic zirconium and zircaloy.

Le dosage du hafnium par activation aux neutrons thermiques peut être basé sur la formation de divers radio-isotopes (voir le tableau).

La sensibilité la plus grande est obtenue par formation de Hf-179 m, elle est environ 2 fois plus grande que celle calculée pour le Hf-180 m. En ce qui concerne le Hf-175 et le Hf-181, leur période étant relativement longue, la sensibilité indiquée ne serait atteinte qu'après un temps d'activation correspondant à environ quatre

Réaction nucléaire (n,γ)	Période (T)	Sensibilité (i.p.s.)**	Rayonnement gamma (MeV)
1. $^{174}_{72}Hf\ (n,\gamma)\ ^{175}_{72}Hf$**	70 j	$1{,}44 \cdot 10^6$	*0,343*, 0,089 0,114, 0,161 0,319, 0,433
2. $^{180}_{72}Hf\ (n,\gamma)\ ^{181}_{72}Hf$**	46 j	$2{,}28 \cdot 10^6$	*0,133*, 0,004 0,346, 0,478 0,482, 0,616
3. $^{179}_{72}Hf\ (n,\gamma)\ ^{180m}_{72}Hf$**	5,5 h	$6{,}03 \cdot 10^6$	*0,216*, 0,058 0,093, 0,332 0,443, 0,501
4. $^{178}_{72}Hf\ (n,\gamma)\ ^{179m}_{72}Hf$**	19 s	$1{,}13 \cdot 10^7$	*0,215*, 0,160
5. $^{177}_{72}Hf\ (n,\gamma)\ ^{178m}_{72}Hf$**	4,8 s	?	*0,214*, 0,088 0,093, 0,326 0,427

* Communication présentée le 1er octobre 1966 à l'assemblée d'été de la Société Suisse de Chimie à Soleure.

** La sensibilité est donnée en impulsions par seconde (i.p.s.) à saturation sur le pic photoélectrique correspondant au rayonnement gamma dont l'énergie est en *italique* dans la colonne 4 du tableau et ceci par gramme de Hf et pour un flux neutronique de $10^9 n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$.

périodes, ce qui écarte, pour nos conditions de travail, un dosage basé sur leur formation. En ce qui concerne le Hf-178 m, les caractéristiques de formation n'étant pas déterminées d'une façon absolue, nous ne l'avons pas, pour l'instant, pris en considération. Nous nous sommes donc basé sur la formation de *Hf-179 m* pour mettre au point un dosage radiochimique du hafnium.

Afin de nous rendre compte de la pureté radiochimique de l'isotope obtenu après un temps d'activation (t) de 5 s, de décroissance (t') de 3,5 s, d'accumulation (t'_a) de 6 s et un flux de 10^9 n·cm^{-2}·s^{-1}, nous avons enregistré le *spectre gamma*, qui correspond bien à celui que nous devions obtenir pour le Hf-179 m. Néanmoins, en déterminant la *courbe de décroissance* sur le pic photoélectrique obtenu à 0,215 MeV, celle-ci se décompose en deux périodes bien distinctes, soit : 5 s et 20 s, ce qui confirme la formation de Hf-178 m (0,214 MeV). La présence de ce radio-isotope contribuerait à augmenter le sensibilité du dosage basé sur la formation de Hf-179 m (0,215 MeV). Nous avons toutefois, pour des raisons pratiques, préféré effectuer nos dosage après décroissance partielle de ce radio-isotope soit après un temps de décroissance (t') de 15 s.

Dans ces conditions, *la courbe d'étalonnage*, pour des quantités de Hf comprises entre 0 et 50 μg, est une droite. *La limite de dosage* pour $t = 60$ s, $t' = 15$ s, $t'_a = 78$ s et $\Phi = 10^9 n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ est de *0,1 μg ± 10%*. Si le flux neutronique avait été 10^4 fois plus grand, ce qui est parfaitement réalisable dans les réacteurs de grande puissance, cette limite se situerait à *environ 10 pg.* (soit 0,01 p.p.b.).

Nous avons, nomographiquement, déterminé les *limites de dosage du Hf dans des milieux complexes*. Nous avons, par exemple, déterminer les rapport pondéraux suivants : V/Hf = 20, Mn/Hf = 150, Co/Hf = 150, Al/Hf = 150, Fe/Hf = 10^8, Zr/Hf = 10^9. Il est donc possible de doser quantitativement le Hf en présence de 10^9 fois plus de Zr (1 p.p.b.) ; ce qui a été confirmé pratiquement (Sc, Ag, Dy gênent à poids égal).

L'analyse du hafnium dans divers milieux nous a donné les résultats suivants :

échant. de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ pract. (97%):	0,47 ± 3%
échant. de Zr métallique purum (99,5%):	0,29 ± 4%
échant. de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ puriss (99,9%):	0,095 ± 6%
échant. de «Zircaloy» (alliage au Zr):	$6{,}8 \cdot 10^{-3}$ ± 4% (68 p.p.m.)
échant. de «Zircaloy» garanti sans Hf:	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$ ± 15% (1,4 p.p.m.)

Le temps pour effectuer une analyse est *d'environ 15 min*, avantage très net sur les méthodes de dosages avec mise en solution préalable (spectrophotométrie par exemple), méthodes qui demandent généralement plus de 10 heures pour obtenir un résultat.

Une publication plus détaillée sera faite ultérieurement.

W. Haerdi, L. Balsenc et D. Monnier

Laboratoires de chimie analytique et de chimie minérale de l'Université de Genève

Etude de l'hydrolyse de l'orthophosphate dicalcique dihydraté*

Summary

The evolution of the hydrolysis of calcium hydrogen orthophosphate dihydrate has been followed by measuring the *p*H and the concentrations of the ions in solution. We propose a mecanism and present the theoretical relation between the *p*H and the concentrations. The results of the computation are compared with the experimental data.

1. Mécanisme de l'hydrolyse

La dispersion dans l'eau de l'orthophosphate dicalcique dihydraté, $CaHPO_4, 2H_2O$ provoque sa dissolution rapide, mais partielle, avec production d'ions orthophosphates secondaires:

$$CaHPO_4, 2H_2O \rightleftharpoons Ca^{++} + HPO_4^{--} + 2H_2O \qquad (A)$$

suivie d'une réaction d'*hydrolyse* rapide qui se manifeste par une brusque élévation du *p*H:

$$HPO_4^{--} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^- \qquad (B)$$

Peu à peu cependant, une réaction de *dismutation* lente se manifeste, concurremment:

$$2HPO_4^- \rightarrow PO_4^{---} + H_2PO_4^- \qquad (C)$$

contrairement à la précédente, elle est presque complète, l'équilibre étant déplacé vers la droite par la précipitation des ions orthophosphates tertiaires par le calcium, en sels de structure apatitique, très peu solubles. L'accumulation d'ions orthophosphates primaires en solution fait rétrograder vers la gauche l'équilibre (B), et le *p*H diminue progressivement.

La réaction (C), la plus lente, impose sa cinétique à l'ensemble. Sa vitesse croît avec l'élévation de température; de plus, elle est favorisée par l'alcalinité, ce qui découle directement de l'équilibre rapide (B).

2. Etablissement de la relation générale

Avant d'aborder l'étude de la cinétique de l'hydrolyse, il nous est apparu utile d'établir la relation qui doit exister entre le *p*H de la solution-mère d'une part, et les

* Présenté à l'assemblée d'été de la Société Suisse de Chimie, le 1er octobre 1966 à Soleure.

concentrations molaires en calcium et en orthophosphates dissous d'autre part. La loi d'action de masse, appliquée aux trois équilibres de dissociation de l'acide orthophosphorique donne:

$$[H^+]\,[H_2PO_4^-] \,/\, [H_3PO_4] = K_1 \quad (1)$$
$$[H^+]\,[HPO_4^{--}] \,/\, [H_2PO_4^-] = K_2 \quad (2)$$
$$[H^+]\,[PO_4^{---}] \,/\, [HPO_4^{--}] = K_3 \quad (3)$$

Par substitution de (3) dans (1) et (2), on obtient:

$$[H_3PO_4] = [PO_4^{---}]\,[H^+]^3 / K_1K_2K_3 \quad (1')$$
$$[H_2PO_4^-] = [PO_4^{---}]\,[H^+]^2 / K_2K_3 \quad (2')$$
$$[HPO_4^-] = [PO_4^{---}]\,[H^+] / K_3 \quad (3)$$

Par ailleurs, le bilan molaire du phosphore-V donne la relation:

$$P = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{--}] + [PO_4^{---}] \quad (4)$$

et le bilan des charges électriques ioniques indique que:

$$[H_2PO_4^-] + 2\,[HPO_4^{--}] + 3\,[PO_4^{---}] + p_e/[H^+] + [NO_3^-] = [H^+] + [Na^+] + 2\,[Ca^{++}] \quad (5)$$

où p_e est le produit ionique de l'eau. Par substitution des relations (1'), (2') et (3) dans (4) et (5), et après groupement des termes, la fonction implicite du pH suivante est obtenue:

$$(6)\quad h^5 + h^4\,[R + K_1] + h^3\,[R - P - p_e/K_1 + K_2]\,K_1 + h^2\,[R - 2P - p_e/K_2 + K_3]\,K_1K_2 + \ldots + h[R - 3P - p_e/K_3]\,K_1K_2K_3 - K_1K_2K_3p_e = 0$$

où: $h = [H^+]$

$R = [Na^+] + 2\,[Ca^{++}] - [NO_3^-]$

Pour expliciter le pH de cette fonction du 5e degré en $[H^+]$, nous avons eu recours à l'emploi de l'ordinateur IBM 7040 de l'EPUL, pour lequel un programme a été établi qui recherche les solutions du polynôme par le procédé itératif de MÜLLER et NEWTON[1]. Cette résolution est précédée du calcul des bilans, et suivie par la sélection de la seule racine réelle positive compatible avec le système chimique étudié. Le programme calcule alors le pH directement et procède à l'impression des résultats.

Les valeurs numériques choisies pour les constantes d'équilibre à 25 °C, puis à 50 °C sont:

	25 °C	50 °C
K_1	$7{,}11 \cdot 10^{-3}$	$5{,}49 \cdot 10^{-3}$
K_2	$6{,}34 \cdot 10^{-8}$	$6{,}55 \cdot 10^{-8}$
K_3	10^{-12}	10^{-12}
p_e	$1{,}01 \cdot 10^{-14}$	$5{,}47 \cdot 10^{-14}$

Ces valeurs constituent la moyenne de données de la littérature[2,3].

La variable R est une grandeur combinée, qui dépend des concentrations molaires en ions sodium, calcium et nitrate; cette généralisation doit aussi permettre l'application de la relation (6) aux hydrolyses à pH constant (addition de HNO_3 ou de NaOH pour compenser une augmentation ou une diminution du pH respectivement) et aux synthèses de composés apatitiques par double décomposition [à partir de Na_2HPO_4 et $Ca(NO_3)_2$ par exemple][4,5].

La relation générale (6), résolue par rapport à P et à R devient:

$$R\,[h^4 + K_1h^3 + K_1K_2h^2 + K_1K_2K_3h] + \ldots + [h^5 + K_1h^4 + (K_1K_2 - p_e)\,h^3 + (K_1K_2K_3 - p_eK_1)\,h^2 - p_eK_1K_2h - p_eK_1K_2K_3] = P\,[K_1h^3 + 2K_1K_2h^2 + 3K_1K_2K_3h]. \quad (7)$$

Dans les conditions particulières correspondant aux exemples cités plus loin, cette relation se réduit aux expressions:

$$\left.\begin{array}{llll} 25\,°C,\ pH = 9 & P = 0{,}5037\,R - 0{,}0051 & \text{mM/l} \\ 50\,°C,\ pH = 9 & P = 0{,}5035\,R - 0{,}0276 & \text{mM/l} \\ 50\,°C,\ pH = 8 & P = 0{,}5354\,R - 0{,}0029 & \text{mM/l} \end{array}\right\} \quad (8)$$

Le tableau complet des coefficients de ces expressions, entre pH = 4 et pH = 12, pour les températures de 25 °C et 50 °C, est tenu à disposition des intéressés.

3. Vérification de la relation générale

A. Calcul du pH à partir des concentrations

Le but de l'hydrolyse est notamment de préparer l'orthophosphate octocalcique $Ca_8H_2(PO_4)_6$, H_2O (OCP); la réaction doit être arrêtée à temps, lorsque la composition de la solution-mère correspond au corps de fond désiré (OCP). En routine préparative, les analyses sont trop lentes comparées à la vitesse de l'hydrolyse; par contre,

[1] Centre de Calcul électronique de l'EPUL, sous programme NL4 (11 janvier 1965).

[2] *Handbook of Chemistry and Physics*, 41th Edition, Chemical Rubber Publ. Co., Cleveland 1960.

[3] R. PARSONS, *Handbook of Electrochemical Constants*, Butterworth, Londres 1959.

[4] P. LERCH et A. DELAY, The precipitation of hydroxylapatite and other basic calcium phosphates, in *Fourth European Symposium on Calcified Tissues, Excerpta Medica International Congress Series No. 120, 1966.*

[5] P. LERCH, A. DELAY, J.-J. GEERING et C. FRIEDLI, Composition chimique et absorption d'orthophosphates tricalciques préparés par double décomposition, à paraître dans *Chimia.*

Préparation	Résultat des mesures				Résultat du calcul	
	Ca (mM/l)	P (mM/l)	pH	Ca/P précipité	pH	Ca/P précipité
H1/L/50/8	2,48	4,82	5,72 ± 0,05	1,33 ± 0,02	5,70	1,34 ± 0,04
H3/L/50/5,4	2,40	4,71	5,52 ± 0,05	1,35 ± 0,02	5,47	1,33 ± 0,04

le pH de la solution-mère s'est avéré une grandeur instantanée adéquate pour déterminer l'avancement de la réaction. En effet, pour autant que l'on ait bien équilibre entre corps de fond et sa solution-mère, la composition du corps de fond est liée biunivoquement à celle de la solution-mère, et par là au pH de cette dernière. Nous avons voulu vérifier que dans le domaine où l'OCP apparaît, le pH calculé à partir des concentrations des différents ions obtenus par l'analyse chimique, coïncide bien avec la valeur mesurée. Cette vérification nous permettra d'apprécier jusqu'à quel point les constantes d'équilibre utilisées, et le fait de négliger les coefficients d'activité, sont corrects.

A titre d'exemple, le tableau ci-dessous donne les valeurs mesurées et calculées pour deux préparations, d'OCP par hydrolyse à 50 °C, à partir de 2 g de $CaHPO_4$, 2 H_2O par litre d'eau.

Dans un domaine où la variation du pH avec la concentration est très rapide, donc où les divergences avec le calcul peuvent être les plus prononcées, les résultats du tableau précédent montrent cependant une bonne concordance entre les pH mesurés et calculés; les constantes d'équilibre choisies et l'usage des concentrations sont donc corrects. Par ailleurs, la concordance entre les valeurs expérimentales et calculées des rapports molaires Ca/P, indique que notre manière d'effectuer les bilans est valable.

Les valeurs obtenues nous permettent de fixer le pH de la solution-mère en équilibre avec OCP à 5,50 ± 0,05.

*B. Calcul des concentrations à partir du p*H

La relation liant le pH aux concentrations a tout d'abord été vérifiée dans le cas simple de solutions d'orthophosphates de sodium. A titre d'exemple, à pH = 9 et 25 °C, les résultats expérimentaux conduisent à la relation suivante, déterminée par les moindres carrés:

$$[P] = 0{,}5069\,[Na] - 0{,}0025 \qquad (9)$$

expression qui concorde bien avec la première des relations (8) citées plus haut.

Le calcul des concentrations à partir du pH présente surtout un intérêt lors des hydrolyses à pH constant. Au cours de telles réactions, le pH est imposé par adjonction automatique et continue de NaOH, ou exceptionnellement de HNO_3. Pour chaque température, la quantité de NaOH ajoutée et le pH fixé, permettent de déduire les concentrations en orthophosphates et en calcium de la solution-mère et de comparer ces valeurs aux résultats expérimentaux (analyses chimiques, thermogravimétries,...). A titre d'exemples, à 50 °C, à pH = 8 et à pH = 9, les concentrations mesurées et calculées sont données dans le tableau suivant:

Préparation	P, mM/l mesuré	P, mM/l calculé	Ecart
H1/8/50/0,5	3,28	3,26	0,4%
H1/8/50/6	3,62	3,76	3,9%
H1/8/50/30	3,67	3,88	5,7%
H1/8/50/94	3,81	3,98	4,4%
H1/9/50/3	3,80	3,78	0,5%
H1/9/50/185	4,31	4,13	4,4%
H1/9/50/234	4,30	4,17	3,1%

L'accord entre les valeurs calculées et mesurées est bon; dans plusieurs cas, il pourrait encore être amélioré par la connaissance plus précise du volume de la solution-mère, qui intervient dans le calcul du bilan.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à l'Institut de Mathématiques Appliquées (Professeur CH. BLANC) de l'EPUL, pour son aide. Ce travail a été effectué grâce aux crédits du Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique que nous remercions pour son soutien.

P. LERCH, R. LEMP, U. KRÄHENBÜHL et J. BOSSET
Universités de Lausanne et de Berne

Photoisomerisierungen zyklischer nichtkonjugierter Diene*

Summary

Some cyclohexadiene-(1,4)-derivatives have been irradiated with UV-light; no isomerisations to the tricyclo (3,2,0,$0^{2,4}$) hexane-systems have been observed. Instead H-transfer takes place of the homodienyl type. By a sequence of photochemical and thermal valence isomerisations a new route to substituted oxepines from furane and acetylene derivatives has been achieved.

Anknüpfend an frühere Untersuchungen über die photochemische Valenzisomerisierung des Norbornadien[1]- und Homonorbornadien[2]-Systems wurde das photochemische Verhalten nichtüberbrückter Cyclohexadiene-(1,4) studiert. Daß auch hier im angeregten

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 1. Oktober 1966 in Solothurn.

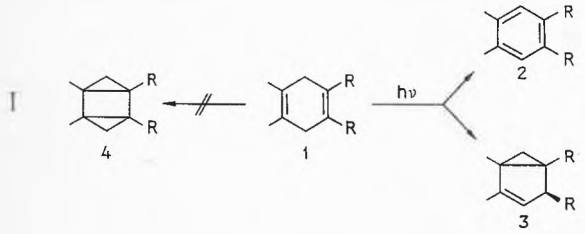
[1] W. G. DAUBEN und R. L. CARGILL, *Tetrahedron 15* (1961) 197; J. H. HARTENSTEIN, Dissertation, Universität Freiburg im Breisgau 1963.

[2] H. PRINZBACH, W. EBERBACH und G. v. VEH, *Angew. Chem. 77* (1965) 454.

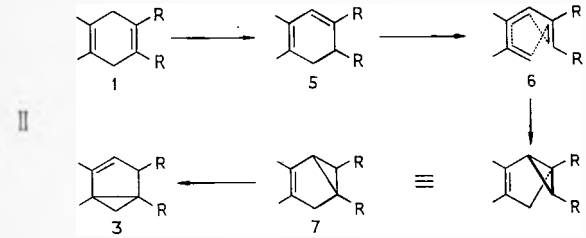
Zustand eine homokonjugative Wechselwirkung der isolierten Doppelbindungen besteht, ist anhand UV-spektroskopischer Daten mehrfach postuliert worden[3].

Am Beispiel des 4,5-Dimethyl-3,6-dihydrophthalsäuredimethylesters 1 haben wir daher geprüft, ob sich photochemisch eine dieser nichtklassischen Wechselwirkung analoge photochemische Bindungsbildung zum Tricyclo [3,1,0,$0^{2,4}$] hexan-Derivat 4 erreichen läßt.

Dazu wurde eine 0,5 bis 1 prozentige Lösung von 1 in Cyclohexan mit dem durch Vycor-Glas gefilterten Licht eines Hg-Hochdruckbrenners bestrahlt. Neben dem in 30% Ausbeute gebildeten 4,5-Dimethylphthalsäuredimethylester 2 entstand in 35 bis 40% Ausbeute der zu 1 isomere 1,2-Dimethyl-bicyclo [3,1,0] hexen-(2)-dicarbonsäure-(4,5)-dimethylester 3. Der angestrebte Trizyklus 4 wurde nicht beobachtet.

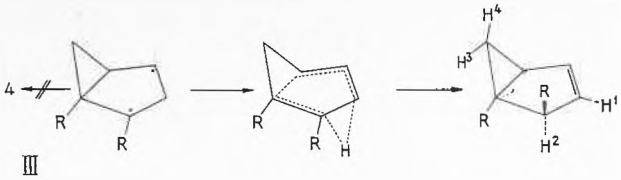


Für die Isomerisierung von 1 zu 3 kommen zwei Mechanismen in Frage. Die erste Möglichkeit ist eine primäre Isomerisierung von 1 zum Cyclohexadien-(1,3)-Derivat 5, welches zum Hexatrien 6 photolysiert wird. Für die beiden letzten Schritte 6 → 7 → 3, die zweifache Überbrückung zum Bicyclo [3,1,0] hexen-Derivat 7 und dessen Valenzisomerisierung gibt es mehrere Beispiele[4]. Unter den oben gegebenen experimentellen Bedingungen dürfte allerdings die für die Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung notwendige Energieaufnahme Schwierigkeiten bereiten.



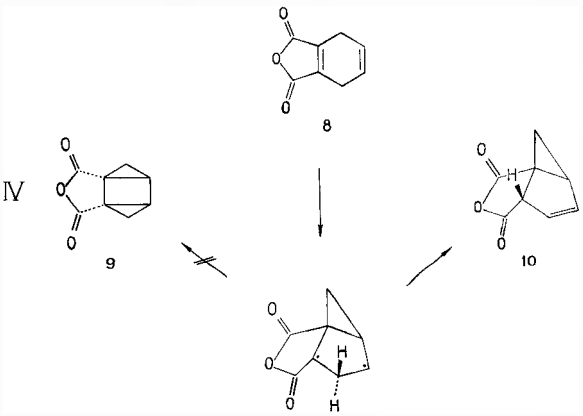
Das in diesem Schema als Primärprodukt postulierte 5 haben wir synthetisiert und unter gleichen Bedingungen belichtet. Dabei wurde kein nachweisbarer Anteil an 3 gebildet.

Die zweite Möglichkeit ist eine Homodienyl-Wasserstoff-Verschiebung, die sich mechanistisch wie folgt veranschaulichen läßt:

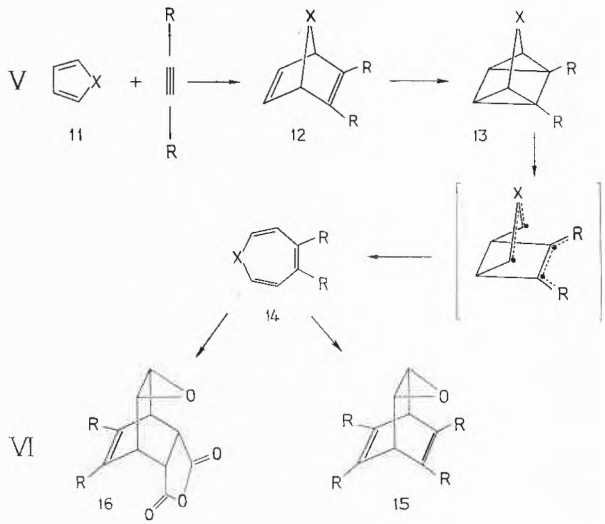


Das Molekül schließt zwar eine 1,3-Brücke, der starken sterischen Spannung bei der zweiten Überbrückung zu 4 weicht das Diradikal dagegen durch einen H-Transfer zum energetisch günstigeren Bizyklus 3 aus. Die Stereochemie an C^2 ergibt sich aus NMR-Entkopplungsexperimenten. Danach steht H^2 in Spin-Spin-Wechselwirkung mit H^3, d.h. es muß *trans*-ständig zum Dreiring sein.

Auch im Fall des 3,6-Dihydrophthalsäureanhydrids 8 vermeidet das intermediäre Diradikal die zweite Überbrückung zu 9; außerdem konkurriert hier die Dimerisierung erheblich mit der Isomerisierung zu 10. Bedingt durch den Anhydridring tritt das wandernde H bei 10 in *cis*-Stellung zum Dreiring.



Die durch die Reaktionsfolge 11 → 12 → 13 → 14 schematisierte Bildungsweise der heterozyklischen 8-π-Systeme 14 haben wir für X = O und R = CO_2CH_3 erstmals verwirklicht.



Das aus Furan und Acetylendicarbonsäuredimethylester gewonnene 12 (X = O, R = CO_2CH_3) läßt sich durch

[3] V. F. Kucherov, N. Ya. Grigorjeva und T. M. Fadejeva, *Zhurnal Obshchei Khimii 31* (1961) 2894. K. Bowden und E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc. 1946*, 52; *1949*, 607.

[4] H. Prinzbach und E. Druckrey, *Tetrahedron Letters 1965*, 2959. H. Prinzbach, H. Hagemann, J. H. Hartenstein und R. Kitzing, *Chem. Ber. 98* (1965) 2201.

direkte Lichteinwirkung (Vycor-Filter, Hanau-Q-81-Lampe) mit 55 bis 60% Ausbeute zu 13 ($X = O$, $R = CO_2CH_3$) umwandeln. Dessen Pyrolyse ergibt das 4,5-Dimethoxycarbonyl-oxepin 14[5]. Mit Acetylendicarbonsäuredimethylester setzt sich 14 zu 15, mit Maleinsäureanhydrid zu 16 um. Bei letzterem bestehen hinsichtlich der Stereochemie noch Unsicherheiten.

[5] H. PRINZBACH, M. ARGUËLLES und E. DRUCKREY, *Angew. Chem. 78* (1966) im Druck.

E. DRUCKREY, M. ARGUËLLES und H. PRINZBACH

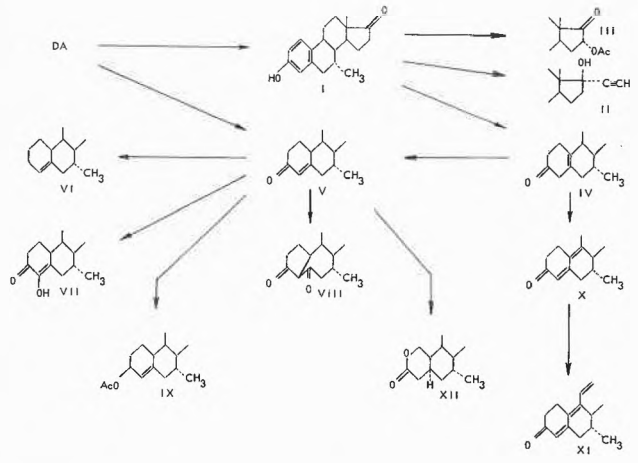
Laboratoire de Chimie organique de l'Université Lausanne

Synthese von biologisch aktiven Steroiden, ausgehend von 7α-Methyl-östron[1]

Summary

Starting from 7α-methyl estrone a number of new 19-nor-7α-methyl steroids have been prepared. The chemical syntheses and the biological properties of these products are briefly discussed.

Im folgenden berichten wir über einige Steroid-Präparate, die wir, ausgehend von 7α-Methyl-östron[2], bereitet haben. Da die chemischen Schritte, die zu diesen neuen Verbindungen führten, an sich bekannt sind, werden dieselben nur kurz skizziert. Dagegen soll etwas näher auf die biologische Wirkung der erhaltenen Präparate eingegangen werden. Die biologischen Untersuchungen sind in unserer endokrinologischen Arbeitsgruppe unter der Leitung von Herrn Dr. P. A. DESAULLES durchgeführt worden.



7α-Methyl-östron (I) ist ein stärkeres Östrogen als das natürliche Östron, wobei vor allem seine relativ hohe orale Wirksamkeit auffällt. Im Allen-Doisy-Test erwies sich das Präparat nach peroraler Verabreichung als etwa gleich stark wirksam wie Äthinyl-östradiol. Dieser Befund ist überraschend, denn für eine hohe orale Wirksamkeit war bisher die Anwesenheit eines Kohlenwasserstoffrestes in 17-Stellung notwendig. Im vorliegenden Fall läßt sich dies durch Einführung einer 7α-Methylgruppe erreichen. Im Parabiose-Versuch, wieder nach peroraler Applikation, ist 7α-Methyl-östron (I) sogar eindeutig stärker wirksam als Äthinyl-östradiol. Bezüglich Hemmung der Ovulation und Blastocysteinbettung ist es mit Äthinyl-östradiol vergleichbar bzw. diesem leicht unterlegen. 7α-Methyl-östron (I) läßt sich somit als überwiegend zentralhemmendes Östrogen mit einer ausgeprägten Wirkung auf das Vaginalepithel charakterisieren.

Durch 3-Methylierung und 17-Äthinylierung erhielten wir aus I das Äthinyl-Derivat (II), das sich durch eine starke antigonadotrope Wirkung auszeichnet. In dieser Hinsicht ist es dem Mestranol, dem in 7α-Stellung nicht methylierten Vergleichspräparat, überlegen. Letzterer Verbindung kommt bekanntlich praktische Bedeutung zu als Östrogen-Komponente in verschiedenen Antifertility-Präparaten.

Durch Einführung einer 16α-Acetoxygruppe und Acetylierung in 3-Stellung wird die zentralhemmende Wirkung stark abgeschwächt. Der periphere Effekt, beispielsweise auf die Vagina, bleibt hingegen erhalten. Die chemische Synthese von 7α-Methyl-16α-hydroxy-östron-3,16-diacetat (III) aus I erfolgte durch Enolacetylierung, Persäureoxydation und saure Hydrolyse des 16,17-Epoxyds.

Neben diesen beiden Präparaten haben wir eine Reihe weiterer Derivate hergestellt, wie das 7α-Methyl-östradiol und seine Mono- und Diester, die sich alle durch eine hohe östrogene Wirkung auszeichnen.

Wird dagegen die Stereochemie in 7-Stellung geändert, so sinkt die östrogene Aktivität auf einen kleinen Bruchteil ab. 7β-Methyl-östron wird z. B. erhalten, wenn man das beim Kharasch-Grignard gebildete Isomerengemisch chromatographisch auftrennt und das 7β-Isomere gemäß[2] ins 7β-Methyl-östron überführt.

Für die weiteren Abwandlungen benötigten wir das 7α-Methyl-19-nor-testosteron (V). Diese Verbindung ist bisher aus 19-Nortestosteron hergestellt worden. Seitdem jedoch die neue Synthese für 7α-Methyl-östron zur

[1] Vorgetragen am 1. Oktober 1966 an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Solothurn.

[2] P. WIELAND und G. ANNER, *Chimia 20* (1966) 445.

Verfügung steht, haben wir das Verfahren umgestellt. Beiden Verfahren liegt das Dehydroepiandrosteron (DA) als Ausgangsstoff zugrunde, und die Stufenzahl ist in beiden Fällen etwa gleich. Die Ausbeute an V ist jedoch bei der Variante über 7α-Methyl-östron (I) höher. Zur Gewinnung von V wird 7α-Methyl-östron (I) in 3-Stellung methyliert und mit Lithium-Ammoniak nach BIRCH reduziert. Milde Hydrolyse des Enoläthers liefert das $\Delta^{5(10)}$-3-Keton (IV), das als Ausgangsstoff für die $\Delta^{4,9(10)}$-Dien- und $\Delta^{4,9(10),11}$-Trien-Serie dient. Energische Hydrolyse ergibt direkt das 7α-Methyl-19-nortestosteron (V). Falls ein Kohlenwasserstoffrest in 17-Stellung eingeführt werden soll, ist es vorteilhaft, diese Umsetzung auf der Enoläther stufe vorzunehmen.

Wird im 7α-Methyl-19-nor-testosteron (V) die 3-Oxogruppe eliminiert, z. B. durch Überführung ins Äthylendithioketal und Reduktion mittels Lithium-Ammoniak, so erhält man die 3-Desoxo-Verbindung (VI) in hoher Ausbeute, die sich nach Oxydation in 17-Stellung substituieren läßt. Im 17-Äthinyl-Derivat ist die gestagene Wirkung im Vergleich zu dem in 7α-Stellung nicht methylierten Präparat, dem Lynestrenol, herabgesetzt. Diesen Einfluß der 7α-Methylgruppe haben wir auch in anderen Reihen feststellen können. Das 7α,17α-Dimethyl-Derivat der Teilformel VI zeigt eine starke Blutcholesterin-senkende Wirkung, die auch klinisch beobachtet wurde.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde im 7α-Methyl-19-nortestosteron (V) eine 4-Hydroxylgruppe eingeführt. Dies geschieht durch Epoxydation mittels Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Alkali und saurer Hydrolyse des 4,5-Epoxydes. Die erhaltene 4-Hydroxy-Verbindung (VII), besonders in Form ihrer 17-Ester, sticht durch eine hohe anabole Wirkung von langer Dauer hervor.

Weitere Anabolika erhielten wir durch UV-Bestrahlung der vorhin erwähnten 4,5-Epoxyde. Diese Reaktion ist bekanntlich erstmals von Professor JEGER und seinen Mitarbeitern in Zürich gefunden und auf breiter Basis untersucht worden. Das «*abeo*-7α,17α-Dimethyl-19-nor-testosteron» der Teilformel VIII[3,4] stellt eines der wirksamsten oralen Anabolika mit günstigem anabol-androgenem Quotienten dar. In dieser Reihe kommt dem 7β-Isomeren überraschenderweise noch eine relativ hohe Wirkung zu. Möglicherweise ist diese Beobachtung damit zu erklären, daß im B-7-Ring der sterische Unterschied zwischen 7α- und 7β-Substituenten nicht so groß ist wie im B-6-Ring. Die Herstellung des 7β-Isomeren erfolgte durch Bromierung des in 7-Stellung nicht methylierten *abeo*-Präparates, HBr-Abspaltung und Kharasch-Grignard mit Methylmagnesiumbromid.

Führt man im 7α-Methyl-19-nor-testosteron (V) in 17-Stellung den Äthinyl-Rest ein, reduziert in 3-Stellung und acetyliert zum 3,17-Diacetat IX, so gelangt man zu einem Präparat, das dem nichtmethylierten Ethynodioldiacetat hinsichtlich antigonadotroper Wirkung überlegen ist.

Von den hergestellten Präparaten des $\Delta^{5(10)}$-3-Keton-Typs IV hat sich keines durch besondere Aktivitäten ausgezeichnet.

Die $\Delta^{4,9(10)}$-Diene X dagegen sind wirksame Gestagene, besonders die Präparate mit einem 17α-Äthinyl-Rest. Die anabol-androgene Komponente ist jedoch stark ausgeprägt. Die Herstellung des Dien-Systems erfolgte durch Brom-Anlagerung an die 5,10-Doppelbindung und doppelte Bromwasserstoffabspaltung.

Auch die 7α-methylierten $\Delta^{4,9(10),11}$-Triene sind hoch wirksame Verbindungen. So ist z. B. das 7α,17α-Dimethyl-$\Delta^{4,9(10),11}$-östratrien-3-on-17-ol der Teilformel XI das wirksamste orale Anabolikum, das wir kennen; es übertrifft sogar das vorhin erwähnte Präparat der *abeo*-Reihe in dieser Hinsicht. Das *abeo*-Präparat weist jedoch einen weit günstigeren anabol-androgenen Quotienten auf. Das Trien XI läßt sich beispielsweise erhalten, wenn man im Dien X die Doppelbindungen dekonjugiert, z. B. über ein 3-Enamin oder 3-Ketal. Das erhaltene 5(10), 9(11)-Dien ist sehr oxydationsempfindlich und geht bei der Behandlung mit Sauerstoff in Gegenwart einer Base ins 11β-Hydroperoxyd über, das durch milde Reduktion die 11β-Hydroxy-Verbindung ergibt. Die Wasserabspaltung zum Trien-System XI erfolgt durch Behandlung mit sauren Mitteln.

Abschließend möchten wir noch das 2-Oxa-Derivat der Teilformel XII erwähnen, in dem verschiedene für eine hohe anabole Aktivität bekannte Strukturelemente vereinigt sind: 3-Keton, 5α-Wasserstoff, 19-Nor, 2-Oxa- und 7α-Methylgruppe. Dieses «Super-Anabolikum» hat sich aber bei der biologischen Testierung als sehr mittelmäßiges Präparat erwiesen. Wir ersehen aus diesem Beispiel, das übrigens nicht das einzige ist, das wir kennen, daß den Kombinationsmöglichkeiten Grenzen gesetzt sind. Ziel derartiger Untersuchungen ist es immer wieder, diese Grenzen in chemisch-biologischer Gemeinschaftsarbeit zu finden.

[3] K. SCHAFFNER, *Proceedings of the Second International Congress on Hormonal Steroids* (Milano 1966), im Druck.

[4] P. A. DESAULLES und B. SCHÄR, *Proceedings of the Second International Congress on Hormonal Steroids* (Milano 1966), im Druck.

G. ANNER, J. KALVODA und P. WIELAND

CIBA AG, Basel

In-vitro-Verhalten von Makrotetroliden in Membranen als Grundlage für hochselektive kationenspezifische Elektrodensysteme*

Summary

Electrochemical cells using nonactin homologs on inert supports as membranes show a specificity for cations comparable to the ion specific behaviour observed in the metabolism of rat liver mitochondria. The selectivity of such membranes for potassium over sodium amounts to 750 in comparison with 30 for potassium specific glass electrodes.

Das kationenspezifische Verhalten von Makrotetroliden in metabolischen Untersuchungen[1] legte die Vermutung nahe, daß derartige Verbindungen als solche Kationenspezifität aufweisen. Die *in vitro* durchgeführten Messungen an elektrochemischen Zellen vom Typ

Ag; AgCl, Innenfüllung || Makrotetrolid || Meßgut | 0,1 M NH_4NO_3 | KCl ges., Hg_2Cl_2; Hg

bestätigen diese Hypothese. In Abb. 1 sind die an dieser Meßkette für verschiedene Kationen im Meßgut ermittelten EMK-Werte den Daten gegenübergestellt, die metabolischen Studien entnommen sind. Die Parallelität im Verhalten ist offensichtlich.

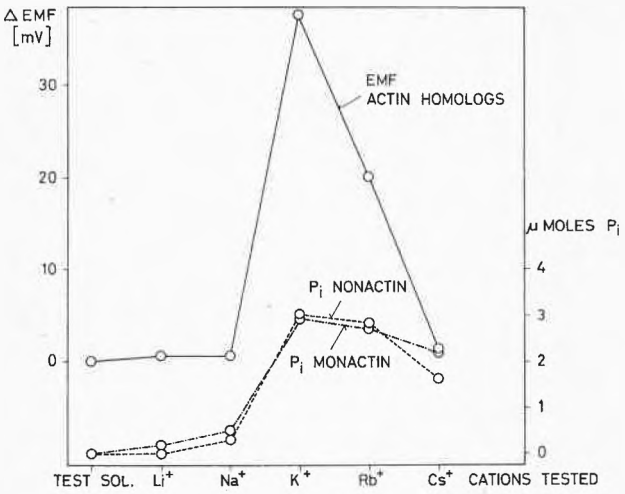


Abb. 1

Entsprechend dem heutigen Stand der Arbeiten lassen sich Elektrodensysteme herstellen, die eine Selektivität von Kalium- über Natrium-Ionen von etwa 750 aufweisen. Die entsprechenden an Glaselektroden gemessenen Höchstwerte liegen bei 30[2]. Wie thermoelektrische Messungen des vaporometrischen Verhaltens zeigten, beruht die Ursache der Kationenspezifität der untersuchten Verbindungen in einer eindeutig unterschiedlichen Komplexbildung der Kalium- bzw. Natriumionen mit den Makrotetroliden.

Ausführliche Veröffentlichungen werden im *Microchemical Journal* sowie in der *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

* Vorgetragen am 1. Oktober 1966 an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Solothurn.

[1] S. N. Graven, H. A. Lardy, D. Johnson und A. Rutter, *Biochemistry 5* (1966) 1729; S. N. Graven, H. A. Lardy und A. Rutter, *Biochemistry 5* (1966) 1735.

[2] G. Eisenman, *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, edited by Ch. N. Reilley, Interscience Publishers, New York/London/Sydney, 1965, Vol. 4, S. 213.

Z. Štefanac und W. Simon

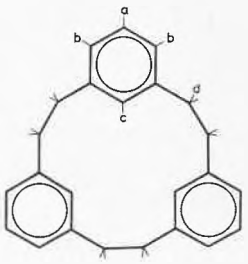
Laboratorium für organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

Tri-*m*-xylylen*

Summary

From the crude product of a Wurtz reaction with α,α'-dibromo-*m*-xylene a further ring system, tri-*m*-xylylene ([2,2,2]-metacyclophane) was isolated and its structure confirmed by mass and NMR spectra.

Die nähere Untersuchung des sich bei einer Wurtz-Reaktion aus α,α'-Dibrom-*m*-xylol bildenden Rohproduktes hat nun auch zur Isolierung von reinem Tri-*m*-xylylen ([2,2,2]-Metacyclophan) geführt. Dieser 15gliedrige Ring scheint bei der Reaktion in etwas geringerer Ausbeute (etwa 1%) als das kürzlich beschriebene Tetra-*m*-xylylen[1] zu entstehen.



Zur Darstellung von Tri-*m*-xylylen wird der in Petroläther leichtlösliche Teil des bei der Wurtz-Reaktion entstandenen Rohproduktes an Alox (Camag, Aktivität I, neutral) chromatographiert. Mit Hexan eluiert zunächst [2,2]-Metacylophan und gleich danach ein kristallines

* Eingegangen am 25. Oktober 1966.

[1] K. Burri und W. Jenny, *Chimia 20* (1966) 403–4.

Rohprodukt, das nach zweimaliger Kristallisation aus Methanol weiße Kristalle vom Smp. 117 bis 117,5° liefert.

Tabelle 1. Massenspektren von Tri- und Tetra-*m*-xylylen im Massenbereich von 100 bis 500

$C_{32}H_{32}$ m/e	$C_{24}H_{24}$ m/e	
416		M^+
401		
325		
	312	M^-
311		
297	297	
221	221	
208		M^{++}
207	207	
195	195	
193	193	
191	191	
179	179	
178	178	
165	165	
	156	M^{++}
119	119	
117	117	
105	105	

Analyse (ber. für $C_{24}H_{24}$ C 92,26%, H 7,74%; gef. C 91,90, H 7,83%) und Massenspektrum (Molekül-Ion m/e 312) sprechen für das Vorliegen von Tri-*m*-xylylen. Auf die enge strukturelle Verwandtschaft von Tri- und Tetra-*m*-xylylen deutet die Tatsache hin, daß beide Verbindungen eine große Zahl Fragmentionen gleicher Masse bilden (vgl. Tab. 1).

Das NMR-Spektrum liefert eine weitere Stütze für die angenommene zyklische Struktur. Die aromatisch gebundenen Protonen a, b und c erscheinen wiederum als AB_2X-Spektrum ($J_{AX} \sim 0$). Die chemischen Verschiebungen in $CDCl_3$-Lösung sind in Tabelle 2 angegeben. Die 12 aliphatisch gebundenen Protonen (*d*) bilden bei $\delta - 2{,}77$ ein breites Singulett.

Tabelle 2. Zuordnung der Protonenresonanzsignale von Tri- und Tetra-*m*-xylylen; Spektren aufgenommen in Deuterochloroform bei 100 MHz mit TMS als interne Referenzsubstanz

	Tetra-*m*-xylylen δ (in p.p.m.)		Tri-*m*-xylylen δ (in p.p.m.)	
H_a	7,03	AB_2X-Spektrum	7,07	AB_2X-Spektrum
H_b	6,78		6,87	
H_c	6,51		6,14	
H_d	2,73	breites Singulett	2,77	breites Singulett

Das Spektrum zeigt eine außerordentlich starke Ähnlichkeit mit demjenigen des Tetra-*m*-xylylens. Eine merkliche Verschiebung nach höherem Feld erfährt das den drei inneren Protonen (H_c) entsprechende Signal. Dies ist ohne Zweifel eine Auswirkung des unterschiedlichen sterischen Aufbaus. Verglichen mit Tetra-*m*-xylylen liegen die H_c-Protonen im Tri-*m*-xylylen wesentlich näher im Wirkungsbereich der benachbarten Benzolringe. Im Penta- und Hexa-*m*-xylylen wird voraussichtlich ein gegenteiliger Effekt beobachtet werden können.

Für die Aufnahme und Diskussion der Spektren möchten wir den Herren Drs. H. HÜRZELER (Massenspektroskopie) und F. STUBER (NMR) in der physikalischen Abteilung der CIBA Aktiengesellschaft, Basel, bestens danken.

Eine ausführliche Publikation dieser Arbeit wird in den *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

W. JENNY und K. BURRI

Forschungslaboratorien der CIBA Aktiengesellschaft, Basel, Farbstoffabteilung

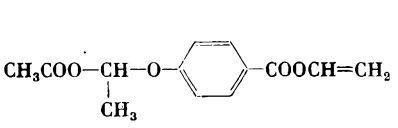
Institut für organische Chemie der Universität Bern

Zu den Umvinylierungen mit Oxybenzoesäuren*

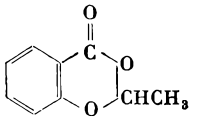
Summary

A 20 percent yield of *p*-vinyloxybenzoic acid was obtained by vinyl interchange between phenyl vinyl ether and *p*-hydroxybenzoic acid in presence of mercuric acetate. After a similar experiment with salicyclic acid neither *o*-vinyloxybenzoic acid nor the starting material could be isolated. Obviously a rapid reaction with the carboxylic group, probably formation of cyclic acetals, had occured.

Die Umvinylierung von *p*-Oxybenzoesäure mit Vinylacetat in Gegenwart von Quecksilberacetat und Schwefelsäure führt nicht zum *p*-Oxybenzoesäurevinylester, sondern zum Produkt I[1].



I



II

Dies ist eine Folge der Tatsache, daß unter den für die Umvinylierung von Carbonsäuren günstigen Bedingungen die phenolische Hydroxylgruppe unter Acetalbildung an die Vinylesterdoppelbindung angelagert wird[2]. Bei der analogen Umsetzung der Salicylsäure entsteht infolge der bevorzugten Ringbildung die Verbindung II[3]. Carbonsäuren mit alkoholischen Hydroxyl-

* Eingegangen am 27. Oktober 1966.

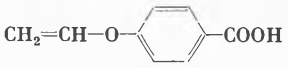
[1] H. HOPFF und H. LÜSSI, *Makromol. Chem. 18/19* (1956) 227.

[2] R. L. ADELMAN, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 2678; U.S. Pat. 2579411 (1951).

[3] D. T. MOWRY, W. H. YANKO und E. L. RINGWALD, *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 2358.

gruppen, wie 12-Hydroxystearinsäure[4] und Mandelsäure[3], verhalten sich analog.

Auf Grund kürzlich publizierter Arbeiten[5] mußte angenommen werden, daß unter den für die Umvinylierung an der phenolischen Gruppe geeigneten Bedingungen die Carboxylgruppe nicht vinyliert wird und nur in geringem Umfang an der Acetalbildung teilnimmt. Bei der Umsetzung der *p*-Oxybenzoesäure mit Vinyl-phenyläther in Gegenwart von Quecksilberacetat sollte demnach die *p*-Vinyloxybenzoesäure III entstehen.



III

Ein entsprechender Versuch bestätigte diese Vermutung, denn neben 30% unverändertem Ausgangsprodukt konnten 20% des Vinyläthers III isoliert werden. Die verhältnismäßig bescheidene Ausbeute dürfte auf die durch die geringe Löslichkeit der *p*-Oxybenzoesäure bedingte, lange Reaktionsdauer zurückzuführen sein.

Die *p*-Vinyloxybenzoesäure (Smp.: 158 bis 160°C) wurde durch Hydrieren mit einem Pd-Aktivkohle-Katalysator in *p*-Äthoxybenzoesäure übergeführt, die durch Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Präparat identifiziert wurde. Die vermutete Struktur III wurde zusätzlich IR- und kernresonanzspektroskopisch bestätigt.

In einem ähnlich durchgeführten Versuch mit Salicylsäure konnten schon nach zwei Stunden Reaktionsdauer keine freien Carbonsäuren, weder das Ausgangsprodukt noch *o*-Vinyloxybenzoesäure, mehr gefunden werden. Offensichtlich ist auch bei dieser Methode die Bildung zyklischer Acetale gegenüber derjenigen der Vinylverbindung bevorzugt.

Diese Resultate bestätigen die Richtigkeit der an anderer Stelle entwickelten Vorstellungen[5].

Darstellung von *p*-Vinyloxybenzoesäure

7 g (0,05 Mol) *p*-Oxybenzoesäure, 100 g (0,83 Mol) Vinylphenyl-äther und 1,5 g Quecksilber-II-acetat wurden zusammen 7 Stunden unter öfterem Schütteln auf dem Dampfbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde nicht umgesetzte *p*-Oxybenzoesäure (etwa 2 g) abfiltriert, das Filtrat zweimal mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt und die *p*-Vinyloxybenzoesäure durch vorsichtiges Ansäuern des Auszugs mit 2-N Salzsäure gefällt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser-Methanol war die Substanz rein. Smp.: 158 bis 160°C; Ausbeute: 1,7 g (20% auf eingesetzte, 30% auf umgesetzte *p*-Oxybenzoesäure bezogen).

Das IR-Spektrum der Substanz zeigt die für die Vinylgruppe charakteristische Absorption bei 1640 cm^{-1}. Die drei Wasserstoffatome an der Vinylgruppe geben im NMR-Spektrum zu zwölf Signalen Anlaß mit τ-Werten von 3,30, 5,10 und 5,41 und Kopplungskonstanten $J_{cis} = 6$ Hz, $J_{trans} = 14$ Hz und J_{gem} = etwa 1,5 Hz.

Durch Hydrieren in Gegenwart von Pd auf Aktivkohle bei Raumtemperatur und Normaldruck läßt sich die Substanz in *p*-Äthoxybenzoesäure (Smp.: 194 bis 195°C) überführen.

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. R. SIGNER, Bern, für viele wertvolle Ratschläge und anregende Diskussionen meinen Dank aussprechen. Herrn WÄLTI, Bern, sei für die Aufnahme des NMR-Spektrums bestens gedankt.

H. LÜSSI

Forschungslaboratorien der Emser Werke AG, Domat/Ems

[4] T. SHONO und C. S. MARVEL, *J. Polymer. Sci. A 1* (1963) 2067.
[5] H. LÜSSI, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 1681, 1684.

Chronique Chronik Cronaca

Geburtstag

Am 8. Januar 1967 kann Prof. Dr. ARTHUR STOLL, Präsident des Verwaltungsrates der Firma Sandoz AG in Basel, seinen 80. Geburtstag feiern. Der Jubilar, Begründer des pharmazeutischen Departements der Sandoz AG, hat insbesondere durch seine Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der Mutterkorn-Alkaloide Weltruhm erlangt. Seine wissenschaftlichen Leistungen fanden durch die Verleihung zahlreicher in- und ausländischer Auszeichnungen in reichem Maße Anerkennung. Anläßlich seines 70. Geburtstages wurden Persönlichkeit und Werk von Professor STOLL in der *Chimia* eingehend gewürdigt (*Chimia 11* [1957] 85). Die Redaktion der *Chimia* entbietet dem hervorragenden Forscher die herzlichsten Glückwünsche.

Ehrungen

Nobelpreis für Chemie. Der mit rund 250 000 Franken dotierte Nobelpreis für Chemie des Jahres 1966 wurde dem amerikanischen Professor ROBERT MULLIKEN von der Universität Chicago zuerkannt. Der 70jährige Forscher wurde für seine grundlegenden Arbeiten über die chemischen Bindungen und die elektronische Struktur von Molekülen ausgezeichnet.

Nobelpreis für Physik. Den Nobelpreis für Physik für 1966 erhielt Professor ALFRED KASTLER von der Ecole normale supérieure in Paris für die Entdeckung und Entwicklung der optischen Methoden beim Studium der Hertz-Resonanzen in Atomen.

Marcel-Benoist-Preis. Der Preis der Marcel-Benoist-Stiftung für das Jahr 1965 ging an den Mathematiker Dr. GEORGES DE RHAM, Professor an den Universitäten Lausanne und Genf, für seine umfassende mathematische Leistung. Diese international anerkannten Arbeiten betreffen in erster Linie die differenzierbaren Mannigfaltigkeiten sowie die harmonischen Formen und Strömungen. Indem die Stiftung einen Mathematiker auszeichnete, wollte sie die große Bedeutung der mathematischen Forschung für die gesamte Wissenschaft zum Ausdruck bringen.

Der Theodor-Kocher-Preis, der alle drei Jahre von der Universität Bern verliehen wird, ging dieses Jahr an Prof. Dr. EMILIE JÄGER, Extraordinaria am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Bern, für ihre Verdienste um den Ausbau eines isotopenmineralogischen Laboratoriums und ihre Forschungen auf dem Gebiete der radiometrischen Altersbestimmung von Mineralien und Gesteinen, und an PD Dr. PETER VON TAVEL, Theodor-Kocher-Institut, Bern, für seine Forschungen auf dem Gebiet der physiko-chemischen Trennungsmethoden und seine langjährige Betreuung des Theodor-Kocher-Instituts.

Die Philosophisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Basel verlieh die Ehrendoktorwürde Dr. jur. VIKTOR HERMANN UMBRICHT, Direktor der Ciba AG, Basel, für sein vielseitiges Wirken in der chemischen Industrie, und JOSEF VON EUW, Institut für organische Chemie der Universität Basel, der sich aus eigener Kraft zu einem vorzüglichen Forscher auf dem Gebiet der organischen Chemie entwickelt hat.

Die Universität Fribourg verlieh Prof. Dr. ALBERT ESCHENMOSER, Professor für spezielle organische Chemie an der ETH in Zürich, die Würde eines Ehrendoktors.

Die Eidgenössische Technische Hochschule verlieh anläßlich ihrer Jahresfeier die Doktorwürde ehrenhalber an Prof. Dr. PLACIDUS A. PLATTNER, Mitglied der Generaldirektion der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, in Anerkennung seiner Verdienste um die akademische und industrielle Forschung und in besonderer Würdigung seiner Pionierarbeiten über Azulene und Welketoxine.

Ebenfalls mit der Ehrendoktorwürde der Eidgenössischen Technischen Hochschule ausgezeichnet wurde Prof. Dr. GREGOR WENTZEL, Enrico Fermi Institute of Nuclear Science, University of Chicago, und zwar in Würdigung seiner Verdienste um die Erforschung der Wechselwirkung zwischen Nukleonen und Mesonen, die unsere Einsicht in die Struktur der Elementarteilchen geklärt und vertieft hat, und in Anerkennung seiner Lehrtätigkeit, durch die er in Zürich eine Schule der theoretischen Physik gegründet hat.

Benjamin F. Fairless Award. Dr. R. DURRER, Professor emeritus der ETH, erhielt vom American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, New York, den Benjamin F. Fairless Award.

Die Akademie von Toulouse hat Professor PAUL-EMILE PILET, Leiter des Pflanzenphysiologischen Instituts der Universität Lausanne, die Würde eines Ehrendoktors verliehen.

Carl-Engler-Medaille. Prof. Dr. A. STEINHOFER, Leiter der Forschung der BASF in Ludwigshafen und Honorarprofessor für anorganische Chemie der Universität Heidelberg, wurde von der Deutschen Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie in Würdigung seiner Leistungen bei der Entwicklung neuer Verfahren zur Herstellung von technischen Gasen auf petrochemischer Basis mit der Carl-Engler-Medaille ausgezeichnet.

Universität Basel. PD Dr. JOACHIM OTTO FLECKENSTEIN erhielt einen Lehrauftrag für Geschichte der exakten Wissenschaften.

Universität Bern. Dr. MARGRIT RELLSTAB erhielt einen Lehrauftrag für allgemeine und anorganische Chemie, insbesondere für den propädeutischen Unterricht für Studierende der Medizin. – PD Dr. PETER EBERHARDT wurde zum Extraordinarius für Experimentalphysik, insbesondere Massenspektrometrie, ernannt und PD Dr. HEINRICH LEUTWYLER zum Extraordinarius für theoretische Physik.

Universität Zürich. Als außerordentlicher Professor für Molekularbiologie chemisch-genetischer Richtung und als Direktor des Instituts für Molekularbiologie chemisch-genetischer Richtung wurde CHARLES WEISSMANN, zur Zeit Professor an der Universität New York, gewählt.

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat hat Dr. sc. nat. KARL WUHRMANN, Privatdozent für Mikrobiologie, zum Professor ernannt.

† Prof. Dr. Rolf Meier. In Basel ist kurz vor seinem 70. Geburtstag Prof. Dr. ROLF MEIER gestorben, früherer Leiter der biologischen Abteilung der Ciba AG und Extraordinarius für Pharmakologie an der Universität Basel. Professor MEIER trat 1935 als Pharmakologe in die Ciba ein, wo er 1947 zum Direktor aufstieg. Bis zu seinem Rücktritt 1960 war er für Aufbau und Ausbau der Biologischen Abteilung verantwortlich, die unter seiner Leitung zu einem Institut von internationaler Bedeutung wurde.

† Nobelpreisträger Peter Debye. Der aus Holland gebürtige Chemiker und Physiker PETER J. W. DEBYE ist in Ithaca (New York), wo er seit seiner Flucht aus Deutschland im Jahre 1939 lebte, im Alter von 82 Jahren gestorben. DEBYE hat zusammen mit PAUL SCHERRER, Zürich, das Debye-Scherrer-Verfahren entwickelt, die Anwendung der Röntgenstrahlstreuung auf Stoffe in Pulverform oder polykristalline Materialien zur Bestimmung der Gitterstruktur, insbesondere der Netzebenenabstände. Von 1920 bis 1927 war er Direktor des Physikinstituts der ETH in Zürich und leitete zusammen mit SCHERRER, der gleichzeitig berufen worden war, eine neue und glänzende Ära der Forschung und Lehre an der ETH ein. Für die Aufstellung der Dipol-Theorie und die Förderung der Kenntnis der Molekülstruktur sowie für Arbeiten zur Beugung von Röntgenstrahlen an Gasen erhielt DEBYE 1936 den Nobelpreis für Chemie.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 12. Januar: Prof. Dr. R. SCHLÖGL (Lehrstuhl für Elektrochemie am Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt), Stofftransport durch nicht-semipermeable Membranen.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 11 janvier: Dr. T. G. HALSALL (Oxford), From Natural Products to Free Radicals. 18. Januar: Prof. Dr. A. RASSAT (Grenoble), Développement récents dans l'étude des radicaux stables.

Zürcher Chemische Gesellschaft. 11. Januar: Prof. Dr. W. HEITLER (Universität Zürich), Gilt die Gleichung Physik + Chemie = Leben? 18. Januar: Prof. Dr. H. RUEDENBERG (Chemistry Department, Iowa State College, Ames, USA), Wo halten sich die Elektronen in Molekeln auf?

Société chimique de Genève. 16 décembre: Séance de communications. 1. Dr. F. HUNKELER (Laboratoire de chimie biologique spéciale de l'Université de Genève), Comportement électrophoretique d'un métaloenzyme. 2. I. FLAMENT, M. WINTER, F. GAUTSCHI, B. WILLHALM et M. STOLL (Firmenich et Cie, Genève), Analyse d'un arôme de café par couplage chromatographie gazeuse-couche mince. 3. C. OTTEN, D. P. RAO et P. BAUDET (Laboratoire de chimie organique, Université de Genève), Carbamates et amides du «gem-diamino-éthane».

Photographisches Kolloquium der ETH, *Zürich.* 5. Januar: Dr. U. La Roche (Contraves AG, Zürich), Eine photographische Meßmethode der Modulationstransferfunktion mit Anwendungsbeispielen. – 19. Januar: Dr. P. Schmid (Ciba Photochemie AG, Fribourg), Beiträge zur Farbmetrischen Beurteilung von Bildfarbstoffen für Dreikanal-Farbreproduktionsmaterialien.

Kolloquium über Makromolekulare Chemie der ETH, *Zürich.* 5. Januar: Prof. Dr. O. Horn (Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main), Vinylester in der Technik.

Veranstaltungen der IAEO. Schweizerische Fachleute sind eingeladen, an den folgenden Veranstaltungen der Internationalen Atomenergie-Organisation teilzunehmen: *Kolloquium über die Anwendung von Radioisotopen und ionisierenden Strahlen beim Studium der Pflanzenkrankheiten,* in Wien vom 17. bis 21. April 1967; Anmeldung für Teilnehmer bis 1. März 1967, für wissenschaftliche Arbeiten bis 31. Dezember 1966. – *Internationaler Fortbildungskurs in Strahlenbiologie,* in Javnes (Israel), vom 22. Mai bis 30. Juni 1967; Anmeldung für Teilnehmer bis 31. Dezember 1966. – *Kolloquium über Apparate und Methoden für die Messung der Radioaktivität der Aerosole in Kernanlagen,* in Wien, vom 3. bis 7. Juli 1967; Anmeldung für Teilnehmer bis 30. April 1967, für wissenschaftliche Beiträge bis 15. März 1967. – *Kolloquium über die thermodynamischen Eigenschaften der Kernmaterialien, insbesondere der Lösungen,* in Wien, 4. bis 8. September 1967; Anmeldung für Teilnehmer bis 30. Juni 1967, für wissenschaftliche Arbeiten bis 15. März 1967. Anmeldeformulare sind beim Büro des Eidgenössischen Delegierten für Fragen der Atomenergie, Gurtengasse 3, 3003 Bern, erhältlich, an welches auch die Anmeldungen zu richten sind.

Internationales Symposium über Brennstoffelemente. Die Chemische Gesellschaft in der DDR und das Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der Technischen Universität Dresden veranstalten in der Zeit vom 29. März bis 1. April 1967 in Dresden ein internationales Symposium über Brennstoffelemente. Ziel des Symposiums ist es, einen Überblick zu vermitteln, zu welchem Stand die Bearbeitung der mit der Entwicklung von Brennstoffelementen zusammenhängenden wissenschaftlichen und technischen Probleme gelangt ist und welche Möglichkeiten der Anwendung dieser Energiequellen sich heute abzeichnen. Anmeldungen sind zu richten an Professor K. Schwabe, Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie, Technische Universität Dresden, Bergstraße 66 b, X-8027 Dresden.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft. Die 66. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie findet vom 4. bis 7. Mai 1967 in Köln statt. Das Hauptthema lautet: «Stofftransport durch Membranen in Chemie und Biologie.» Daneben ist Gelegenheit zu Kurzvorträgen über frei gewählte Themen aus allen Gebieten der reinen und angewandten physikalischen Chemie gegeben. Vortragsanmeldungen mit zusammenfassendem Referat in vierfacher Anfertigung mit Angabe der Sprechdauer (höchstens 15 Minuten) sind bis zum 7. Januar 1967 an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40/42, D-6 Frankfurt am Main, einzusenden.

Internationale Tagung über Brennstoffzellen. Vom 19. bis 23. Juni 1967 wird in Brüssel eine Tagung zum Thema der Brennstoffzellen, die «Deuxième Journées Internationales d'Etude des Piles à Combustible» stattfinden. Anmeldungen sind zu richten an die Geschäftsstelle der S. E. R. A. I. (Société d'Etudes, de Recherches et d'Applications pour l'Industrie), Chaussée d'Alsemberg 1091, Bruxelles 18 (Belgien).

Internationales Symposium über natürlich vorkommende Phosphorsäureester. Die obengenannte Tagung, veranstaltet von der Chemical Society (London), findet an der Universität Newcastle upon Tyne vom 10. bis 12. Juli 1967 statt. Sie behandelt Struktur und Biosynthese von natürlich vorkommenden Phosphaten. Nähere Auskunft erteilt The General Secretary, The Chemical Society, Burlington House, London W 1 (England).

10. Internationale Konferenz über Koordinationschemie. Die Chemical Society of Japan veranstaltet in Zusammenarbeit mit dem Science Council und der IUPAC die 10. Internationale Konferenz über Koordinationschemie vom 12. bis 16. September 1967 in Tokio und Nikko. Auskunft für Teilnehmer aus Europa erteilt Dr. R. Morf, c/o F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, 4002 Basel.

MACHEVO *1968.* Die Direktion der Vereinigung MACHEVO hat beschlossen, die 7. Internationale Ausstellung von Maschinen, Apparaten und Instrumenten für die Nahrungsmittelindustrie, die MACHEVO 1968, vom 16. bis 23. Oktober 1968 in Utrecht durchzuführen.

Wirtschaftliche Entwicklung in den OCDE-*Ländern 1960 bis 1970.* Vor fünf Jahren beschlossen die Mitglieder der Organisation de Coopération et de Développement Economiques die Produktion in den Mitgliedstaaten im Zeitraume von 1960 bis 1970 um 50% zu erhöhen. Heute, in der Halbzeit, berechtigt die Entwicklung der Wirtschaft in den OCDE-Ländern zu der Hoffnung, daß dieses Ziel nicht nur erreicht, sondern sogar übertroffen werden könnte. Dies ist in Kürze der Inhalt eines Rapportes der Arbeitsgruppe 2 des Komitees für Wirtschaftspolitik der OCDE. Dieser Rapport ist in Form einer 133 Seiten umfassenden Broschüre publiziert worden. Interessenten wenden sich an die O. C. D. E., Château de la Muette, 2, rue André-Pascal, Paris 16e.

Urethan-Industrie. Die Urethane Industry Digest kündigt drei neue Veröffentlichungen an: einen Patentdienst, der wöchentlich über neue Patente auf dem Gebiet der Urethane orientiert; einen Urethan-Markt-Führer, der über die Entwicklung auf dem Urethanmarkt informiert; und eine Urethane Directory Encyclopedia, mit vielen wertvollen, alphabetisch geordneten Angaben über Produkte, Handelsmarken, Firmen, Patente usw. auf dem Gebiet der Urethanindustrie. Die Schriften können bezogen werden bei: Urethane Industry Digest, 55 East Washington Street, Chicago, Illinois 60602 (USA).

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Communications de l'Association Suisse des Chimistes
Comunicazioni dell'Associazione Svizzera dei Chimici

Adreßänderungen: Wir bitten die Mitglieder, Adreßänderungen direkt dem Verlag Sauerländer AG, 5001 Aarau, mitzuteilen.

Neue Mitglieder

Balli H. Prof. Dr., Institut für Farbenchemie der Universität, St. Johanns-Vorstadt 10/12, 4000 Basel

Dick Rudolf, lic. chem., Zieglerstraße 19, 3000 Bern

Evans Frank W. Dr., Mühleweg 17, 4133 Pratteln

Goldhagen Marion Eugenie, dipl. Chem., Glärnischstraße 23, 8134 Adliswil

Lobsiger Ulrich, stud. chem., Spitalgasse 38, 3011 Bern

Morgenthaler Jean-Jacques, cand. chem., Monbijoustraße 75, 3000 Bern

Schott Emilio Dr. iug. chem., c/o J. R. Geigy AG, Schwarzwaldallee 215, 4000 Basel

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Generalversammlung und Wintertagung 1967

Die Wintertagung mit der ordentlichen Generalversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes wird am

4. Februar 1967 in Burgdorf

stattfinden. Der wissenschaftliche Teil dieser Veranstaltung ist Ernährungsproblemen gewidmet. Vorgesehen sind u.a. Vorträge über: Die Ernährungslage heute und in Zukunft; Nährwertaufbesserung der heutigen Nahrung; Mikrobiologische Eiweißherstellung. Das detaillierte und endgültige Programm wird im Januarheft der *Chimia* 1967 publiziert. Die Mitglieder des Verbandes werden wie üblich persönliche Einladungen erhalten.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Sommerversammlung vom 1. Oktober 1966
in Solothurn

Wissenschaftlicher Teil

Hauptvortrag

H. G. KHORANA (University of Wisconsin, Madison, USA), *Polynucleotide Synthesis and the Genetic Code.*

Kürzere Vorträge

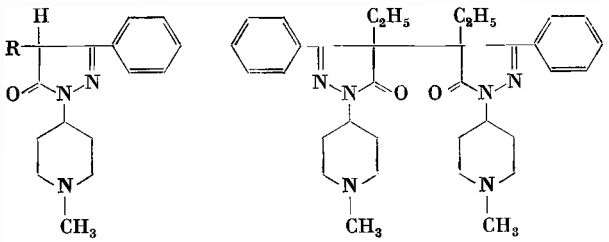
P. GUYER und R. FLEURY (Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich), *Zur Kenntnis der Sulfonierung von Aromaten mit Schwefeltrioxid*

Durch Erläuterung der betreffenden Reaktionsmechanismen der Sulfonierung von Aromaten wurde gezeigt, weshalb der Protonendruck des Reaktionsmediums eine entscheidende Rolle im Reaktionsmechanismus spielt und kinetisch verschiedene Reaktionsordnungen vorliegen, je nachdem, ob in einem protonenaktiven oder protoneninaktiven Medium gearbeitet wird. Es wurde ferner erklärt, warum beim Sulfonieren in protoneninaktiven Medien, wie Schwefeldioxid, ein komplexes kinetisches System vorliegt, das sich aus der Sulfonierungsreaktion und der Gleichgewichtsreaktion der Sulfonsäuren mit ihren Anhydriden zusammensetzt und bewirkt, daß die Sulfonierungsreaktion eine starke Verlangsamung erfährt. Durch theoretische Studien des Reaktionsmechanismus der Sulfonbildung gelang es weiter, gezielte Maßnahmen zur Sulfonunterdrückung in Vorschlag zu bringen.

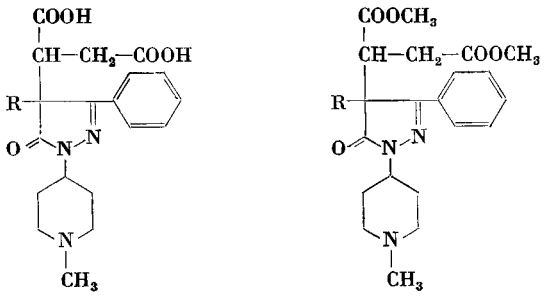
Die Veröffentlichung des gesamten Vortrages erfolgt in den *Helv. Chim. Acta.* *Autoreferat*

A. VOGEL (Sandoz AG, Basel), *Über Umwandlungsprodukte basisch substituierter Pyrazolone*

Beim Stehen einer wässerigen Lösung des Hydrogenmaleinates von 1-(N-Methyl-4-piperidyl)-3-phenyl-4-äthylpyrazolin-5-on (Ia) an der Luft entstand das 4,4′-Bipyrazolinon II, das als Bis-hydrogenmaleinat auskristallisierte. Die Konstitution der Verbindung II wurde aus Analyse und Molekulargewichtsbestimmung, aus dem UV-Spektrum (Äthanol: Maximum bei 299 nm/log $\varepsilon = 4{,}26$), dem IR-Spektrum (Nujol oder CH_2Cl_2: Carbonylbande bei 1690 cm^{-1}), dem NMR-Spektrum und aus dem Vergleich der Spektren mit den Spektren von Verbindungen ähnlicher Struktur abgeleitet. Das Bipyrazolinon II konnte auch durch Oxydation von Ia mit Ferrichlorid oder durch Kondensation von 1-(N-Methyl-4-piperidyl)-3-phenyl-4-äthyl-4-brompyrazolin-5-on mit dem Natriumsalz von Ia hergestellt werden. Für die Bildung der Verbindung II bei der Autoxydation von Ia wurde ein Radikalmechanismus angenommen.

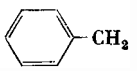


I II



III IV

a: $R = C_2H_5$

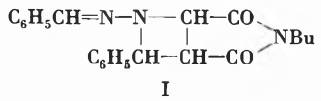
b: $R =$ 

Wurden die Hydrogenmaleinate der Pyrazolinone Ia bzw. Ib in wässeriger Lösung unter Kohlendioxid in zugeschmolzenen Ampullen stehen gelassen, so fielen nach mehreren Monaten die Anlagerungsprodukte IIIa bzw. IIIb aus. Sie wurden mit Diazomethan in die Ester IVa und IVb übergeführt, die auch durch Michael-Anlagerung von Ia bzw. Ib an Maleinsäuredimethylester erhalten wurden. Die Hydrolyse der Ester IVa und IVb mit Salzsäure lieferte die Hydrochloride von IIIa und IIIb, die durch Hinzufügen der äquimolaren Menge Natronlauge in die Säuren bzw. inneren Salze IIIa und IIIb übergeführt wurden. Es wurde angenommen, daß die Bildung der Addukte IIIa und IIIb, beim Stehenlassen der Hydrogenmaleinate von Ia bzw. Ib in wässeriger Lösung unter Luftausschluß, durch Anlagerung der inneren Salze von Ia bzw. Ib an Maleinsäure zustande kommt, daß sie also einen ionischen Mechanismus hat.

Eine ausführliche Arbeit erscheint demnächst in den *Helv. Chim. Acta.* *Autoreferat*

TH. WAGNER-JAUREGG, L. ZIRNGIBL und H. GÜNTHER (Siegfried AG, Zofingen, und Organisch-Chemisches Institut der Universität Köln), *Strukturermittlung der Addukte aus Benzaldazin und N-Butyl-maleinimid*

Das *1 : 1-Addukt*[1] bildet sich in Dimethylformamid bei 135° mit einer Ausbeute von etwa 30%. Es zeigt im NMR-Spektrum als typisches Signal ein Singlett bei 8,65 δ, welches charakteristisch für das α-Proton von Benzalhydrazonen ist. Kein Proton kann mit schwerem Wasser ausgetauscht werden. Es kommt dem 1 : 1-Addukt die Struktur eines Acetidinderivates I zu, entstanden durch 1,2-Addition des Butyl-maleinimids an Benzaldazin. Alle H-Atome stehen auf der gleichen Seite des Vierringes.



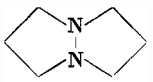
I

Dieser neue Additionstyp wäre der Bildung von Cyclobutanverbindungen durch photochemische Addition aktivierter Olefine an die Seite zu stellen. Nach unveröffentlichten Versuchen von C. H. KRAUCH[2] erfolgt aber bei UV-Bestrahlung von Benzaldazin und N-Butyl-maleinimid in Gegenwart von Michlers Keton die Bildung des 1 : 1-Adduktes höchstens spurenweise: Hauptprodukt der photochemischen Reaktion scheinen undefinierbare Polymere zu sein.

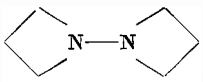
Bei Behandlung des 1 : 1-Adduktes (I) mit Säuren oder mit vorhydriertem PtO_2 in Eisessig oder Essigsäureanhydrid konnten die 1 : 2-Addukte «Bisimid L»[1] und «Bisimid M»[1] isoliert werden. Es liegt hier folgende Disproportionierung vor: 2 Mol 1 : 1-Addukt → 1 Mol 1 : 2-Addukt + Benzaldazin (das sekundäre Umwandlungen erleiden kann).

Ein Gemisch der beiden Bisimide läßt sich auch durch Kochen des 1 : 1-Adduktes mit 1 Mol Butyl-maleinimid in Xylol gewinnen. Ersteres kann daher als Zwischenprodukt der Synthese der Bisimide L und M angesehen werden.

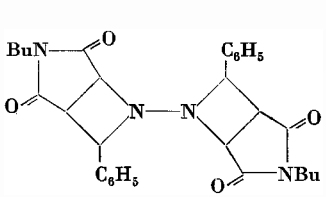
Diese neuen Beobachtungen veranlaßten uns, die früher für die Bisimide L und M angenommene Struktur als Derivate des 1,2-Trimethylenpyrazolidins (II) zugunsten einer 1,1'-Bisazetidinstruktur (III) zu überprüfen. Das NMR-Spektrum allein gestattet kaum eine sichere Unterscheidung zwischen den Typen II und III.



II



III



IV

Die NMR-Spektren des 1 : 1-Adduktes und des *Bisimids L* zeigen aber eine verblüffend nahe Verwandtschaft (bis 5 δ deckungsgleich). Es tritt außerdem im Massenspektrum von L das halbe Molekül als Bruchstück auf, so daß wir jetzt dem Bisimid L die 1,1'-Bisazetidin-Struktur IV zuordnen. Da im NMR-Spektrum die Protonen der aliphatischen >CH-Gruppen recht ähnliche Kopplungskonstanten aufweisen, ist anzunehmen, daß alle diese H-Atome auf der gleichen Seite des Vierringes liegen.

Das Massenspektrum des *Bisimids M* zeigt das Auftreten von Bruchstücken der Masse 361 und 153, entsprechend einer Spaltung in 1 Mol Butyl-maleinimid und 1 Mol 1 : 1-Addukt bzw. eines Isomierungsproduktes davon. Die Pyrolyse ergibt Benzaldazin. Das NMR-Spektrum spricht nicht gegen eine partielle Vierringstruktur, eventuell mit *trans*-Stellung des Phenylrestes. Eine Verwandtschaft von Bisimid M und L ist auch durch das beiden gemeinsame Hydrolysenprodukt, die nicht anhydrisierbare Tetracarbonsäure C, gegeben[1]. Schwierig deutbar ist die Lage und Aufspaltung des Dubletts von Dubletts bei 5,14 δ (J 6,5 und 2,5). Das UV-Spektrum entspricht dem der Bisimide L und H (max. um 210 mμ). Eine eindeutige Aufklärung der Struktur von M ist demnach bisher noch nicht gelungen. Auffällig ist die große Beständigkeit der Bisimide M und L gegen Säuren, auch in der Hitze. Es ist aber bekannt, daß die Stabilität des Azetidinringes durch gewisse Substituenten stark erhöht wird[3].

Für das *Bisimid H* wird vorläufig die früher angegebene Struktur als Derivat des Perhydro-pyrazolo-[1,2-a]-pyrazols (II), mit käfigartiger Anordnung der vier kondensierten Fünfringe[1], beibehalten. Das Massenspektrum läßt außer dem ungespaltenen Molekül der Masse 515 keine auffälligen Bruchstücke erkennen.

Unsere jetzigen Befunde machen es erforderlich, die ohne näheren Beweis angenommene Struktur der bisher beschriebenen Additionsprodukte von Dienophilen an Azine[4] mit Vorsicht zu betrachten. Wir konnten aus einem durch Addition von 2 Mol Maleinsäureanhydrid an 1 Mol Benzaldazin erhaltenem «*Bisanhydrid*»[5] durch Umsatz mit N-Butylamin in siedendem Benzol 13% der Theorie Bisimid L erhalten. Falls dabei nicht eine Umlagerung des Kerngerüstes mit im Spiel ist, wäre in der Bisanhydrid-Reihe ebenfalls außer mit Verbindungen vom Typ II mit 1,1'-Bisazetidinen (III) zu rechnen.

Summary: The 1 : 1-adduct of benzaldazine and N-butyl-maleinimid is the azetidine I. Of the 3 isomeric 1 : 2-adducts the bisimid L has the bis-azetidine structure IV, bisimid H is a derivative of perhydro-pyrazolo-[1,2-a]-pyrazol (II), most probably with the steric configuration as given in an earlier publication[1]. The structure of bisimid M is still uncertain.

[1] TH. WAGNER-JAUREGG und L. ZIRNGIBL, *Chimia 19* (1965) 393.

[2] Max-Planck-Institut für Kohleforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim an der Ruhr.

[3] E. TESTA *et al.*, *Liebigs Ann. Chem. 633* (1960) 56; *639* (1961) 157.

[4] Zusammenstellung bei W. L. MOSBY in A. WEISSBERGER, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds* 15/I, Interscience Publishers, New York 1961, S. 215

[5] TH. WAGNER-JAUREGG, *Ber. dtsch. chem. Ges. 63* (1930) 3213.

Autoreferat

H. MOLL (Laboratoire de chimie organique de l'Université, Lausanne), *Über die saure und alkalische Desaminierung von γ-Aminosäuren* (als Kurze Mitteilung auf Seite 426 veröffentlicht).

J. PLESS (Sandoz AG, Basel), *Über leicht spaltbare Carbonsäureester.*

D. MONNIER, R. DANIEL et W. HAERDI (Laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève), *Analyse par activation d'isotopes à courte période: les réactions engendrées par les neutrons rapides du réacteur AGN-201-P* (als Kurze Mitteilung auf Seite 428 veröffentlicht).

W. HAERDI, L. BALSENC et D. MONNIER (Laboratoire de chimie analytique et de chimie minérale de l'Université de Genève), *Analyse par activation d'isotopes à courte période: étude du*

dosage non destructif du hafnium (Hf-179 m, T = 19 s) et ses applications (als Kurze Mitteilung auf Seite 429 veröffentlicht).

P. LERCH, R. LEMP, U. KRÄHENBÜHL et J. BOSSET (Université de Lausanne et Université de Berne), *Etude de l'hydrolyse de l'orthophosphate dicalcique dihydraté* (als Kurze Mitteilung auf Seite 430 veröffentlicht).

P. LERCH, A. DELAY, J.-J. GEERING et C. FRIEDLI (Université de Lausanne), *Composition chimique et adsorption d'orthophosphates tricalciques préparés par double décomposition* (wird voraussichtlich im Januar 1967 als Kurze Mitteilung in der *Chimia* veröffentlicht).

R. HÜMBELIN (Sandoz AG, Basel), *Einfluß der Struktur des Lösungsmittels auf Dissoziationsreaktionen* (ein Autoreferat wird in der *Angewandten Chemie* erscheinen).

P. A. CHOPARD (Cyanamid Research Institute, Cologny-Geneva), *The Chemistry of Positive Halogen Organic Compounds; Reactions with Trivalent Phosphorus Derivatives* (auf Seite 420 veröffentlicht).

J. R. HUBER (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH, Zürich), *Untersuchung der Photochromie des Tetramethyl-Dehydrodianthron* (TMD) *mit Blitzlichtphotolyse*

Die Kinetik des Zerfallsprozesses der Photochromie des TMD wurde mittels Blitzlichtphotolyse in den Lösungsmitteln Cyclohexan und Triacetin (Glycerintriacetat) sowie in Plexiglasmatrizen untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß die beiden photochromen Zustände bereits nach 5 μs (praktische Nachweisgrenze) voll bevölkert sind. Die relativen Besetzungen der photochromen Zustände sind dabei abhängig von der Art des Lösungsmittels und von dessen Viskosität. Während bisher die Ansicht vorherrschte, daß im Festkörper und in organischen Gläsern der grüne photochrome Zustand nicht gebildet werden kann, ist dies in Plexiglas bis zu Temperaturen von $-196°$ möglich. Mit Blitzlichtanregung wird in dieser Matrix aber hauptsächlich der Triplettzustand des TMD bevölkert, dessen Zerfallskinetik wir mit Hilfe der Triplett-Triplett-Absorption und der Emission bestimmten. Die u.W. von uns erstmals beobachtete Phosphoreszenz dieser Verbindung konnte auch in Triacetinlösungen bei tiefer Temperatur nachgewiesen werden. Aus Quench-Versuchen in den beiden erwähnten Lösungsmitteln war ersichtlich, daß weder die Zerfallskinetik noch die relativen Anfangsbesetzungen unmittelbar nach dem Photoblitz der photochromen Zustände durch Sauerstoff beeinflußt werden können. Entgegen der Ansicht anderer Autoren, müssen wir aufgrund unserer Versuchsergebnisse einen Triplettzustand für die photochromen Formen verwerfen. Wahrscheinlich handelt es sich bei diesen Zuständen um reine Konformere der Grundform.

Ein kinetisches Schema sowie ein Termschema für das TMD wurden ausgearbeitet.

Eine Veröffentlichung dieser Arbeit in den *Helv. Chim. Acta* ist in Vorbereitung. *Autoreferat*

R. MEYER (Institut für Physikalische Chemie der ETH, Zürich), *Infrarotspektroskopische Bestimmung der Methyl-Konformation in 2-Chlorpropen-1,3-d_1* [1]

Eine Untersuchung des Schwingungsspektrums von $CH_2{=}CClCH_2D$ ergab, daß die Methylgruppe in 2-Chlorpropen ekliptisch zur Doppelbindung steht. Zu diesem Ergebnis führten einerseits eine Normalkoordinatenanalyse und anderseits auch eine Analogiebetrachtung.

[1] Die Arbeit wird voraussichtlich in den *Spectrochim. Acta* veröffentlicht werden.

Die untersuchte Substanz wurde durch normale Addition von Deuteriumchlorid an Allylbromid und Elimination von Bromwasserstoff aus dem Additionsprodukt hergestellt.

Zur Interpretation des Infrarotspektrums wurden versuchsweise zwei Modelle angenommen, das erste mit ekliptischer Lage der Methylgruppe zur Doppelbindung, das zweite mit ekliptischer Lage zur CCl-Bindung. Für diese beiden Fälle wurden die Schwingungsfrequenzen von $CH_2{=}CClCH_2D$ mit Hilfe von bekannten Kraftkonstanten berechnet. Dazu wurden aufgrund der internen Drehbarkeit der Methylgruppe Rotationsisomeren angenommen, nämlich ein spiegelsymmetrisches und ein Paar von Enantiomeren. Der Vergleich mit dem gemessenen Spektrum zeigt gute Übereinstimmung für das erste Modell. Beim zweiten Modell fand man dagegen signifikante Abweichungen, besonders bei den CCl- und C–C-Streck-Frequenzen, welche stark von der Rotationsisomerie abhängen.

Ob die Annahme von Rotationsisomeren zur Berechnung der Grundfrequenzen berechtigt ist, hängt davon ab, ob die Potentialbarriere der internen Rotation der Methylgruppe genügend hoch ist. Dies ist beim 2-Chlorpropen der Fall ($V_3 = 882 \pm 9$ cm^{-1}), denn die berechneten Grundfrequenzen wurden um höchstens 1 cm^{-1} verschoben, wenn man die endliche Drehbarkeit der Methylgruppe berücksichtigte. Diese Torsions-Vibrations-Rechnung zeigte auch, daß nur das symmetrische Rotationsisomere im Sinne der Quantenmechanik stationär sein kann, während ein einzelnes der Enantiomeren keinem stationären Zustand entspricht.

Bei der zweiten Methode zur Bestimmung der Methyl-Konformation ging man von der Beobachtung an anderen Isotop-Isomeren des 2-Chlorpropens[2] aus, daß die CCl-Streckfrequenz um etwa 23 cm^{-1} fällt, wenn die Methylengruppe in *trans*-Stellung zum Chloratom deuteriert wird, bei Deuterierung in *cis*-Stellung dagegen nahezu unverändert bleibt. Da im Falle der CH_2D-Gruppe beim symmetrischen Rotationsisomeren die Frequenz derselben Schwingung um etwa 27 cm^{-1} erniedrigt ist, wurde geschlossen, daß auch bei der Methylgruppe eine *trans*-Anordnung von D und Cl zustande kommt. Dies ist aber nur möglich, wenn die Methylgruppe ekliptisch zur Doppelbindung steht.

[2] H. HUNZIKER und H. H. GÜNTHARD, *Spectrochim. Acta 21* (1965) 51. H. HUNZIKER, R. MEYER und H. H. GÜNTHARD, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 497.

Autoreferat

H.-P. SCHLUNKE (Laboratoire de chimie organique, Université de Lausanne), *Versuche mit kernmagnetischer Resonanz von ^{17}O in Ketonen*

Die in Tabelle 1 aufgeführten Ketone wurden durch Kochen mit Benzol/$H_2{}^{17}O$ in Gegenwart einer Spur Säure mit ^{17}O markiert. Auf Grund ihrer Basizität tauschten die stickstoffhaltigen Ringketone ihren Sauerstoff ohne Katalysator aus. Versuche mit $H_2{}^{18}O$ zeigten, daß unter diesen Bedingungen der Austausch zu mindestens 70% erfolgte. N-Äthyl-1-azacyclodecan-6-on zeigte dagegen weder bei längerem Kochen noch in Gegenwart von Säure eine Reaktion mit angereichertem Wasser.

Mit Hilfe der ^{17}O-Kernresonanz-Spektroskopie wurde der Austausch des Carbonylsauerstoffes in Dioxan-Wasser 8:1 in Gegenwart von Essigsäure-Natriumacetat-Puffer (pH = 5; $c_{\text{Säure}}$ = 0,2 Mol/l) kinetisch verfolgt. Dabei ergab sich, daß Cyclohexanon etwa sechsmal schneller als Aceton austauscht. Mit zunehmender Ringgröße nimmt die Austauschgeschwindigkeit rasch ab und wird beim Cyclodecanon unmeßbar klein. Während N-Äthylpiperid-4-on und Tetrahydrothiopyron-4 etwa dreimal schneller als Cyclohexanon austauschen, konnte bei N-Äthyl-1-azacyclooctan-5-on und bei N-Äthyl-1-azacyclononan-6-ol-5-on kein Austausch beobachtet werden. Gleichzeitig zeigen diese beiden Verbindungen eine im Vergleich zu

normalen Ketonen starke Verschiebung des Resonanzsignals nach höherem Feld (— 516 p.p.m. bzw. — 471 p.p.m. in Dioxan; — 457 p.p.m. bzw. — 444 p.p.m. in Dioxan-Wasser 8 : 1). Dieses Verhalten wird durch den transannularen Effekt erklärt, bei dem sich zwischen dem Stickstoff und dem Carbonyl-C eine partielle Bindung ausbildet.

Tabelle 1

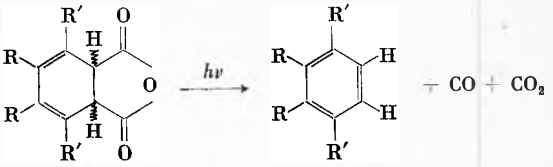
Substanz	$10^5 \cdot k\ \mathrm{min}^{-1}$	k_{rel}
Aceton	53,2	1
Cyclohexanon	313	5,9
Cyclooctanon	4,33	0,081
Cyclononanon	3,47	0,065
Cyclodecanon	nach 7 Tagen kein merkbarer Austausch	
N-Äthylpiperid-4-on	1023	19,2
Tetrahydrothiopyron-4	1085	20,3
N-Äthyl-1-azacyclooctan-5-on	nach 59 Std. kein merkbarer Austausch	
N-Äthyl-1-azacyclononan-6-ol-5-on	nach 57 Std. kein merkbarer Austausch	

Autoreferat

E. Druckrey, M. Arguëlles und H. Prinzbach (Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Lausanne), *Photoisomerisierungen zyklischer nichtkonjugierter Diene* (als Kurze Mitteilung auf Seite 432 veröffentlicht).

R. Kitzing und H. Prinzbach (Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Lausanne), *Die Photolyse zyklischer Carbonsäureanhydride*

rung von CO und CO_2 ein[3]. Anwendungsbereich und Grenzen dieses photochemischen Abbauverfahrens wurde an mehreren Modellen diskutiert.

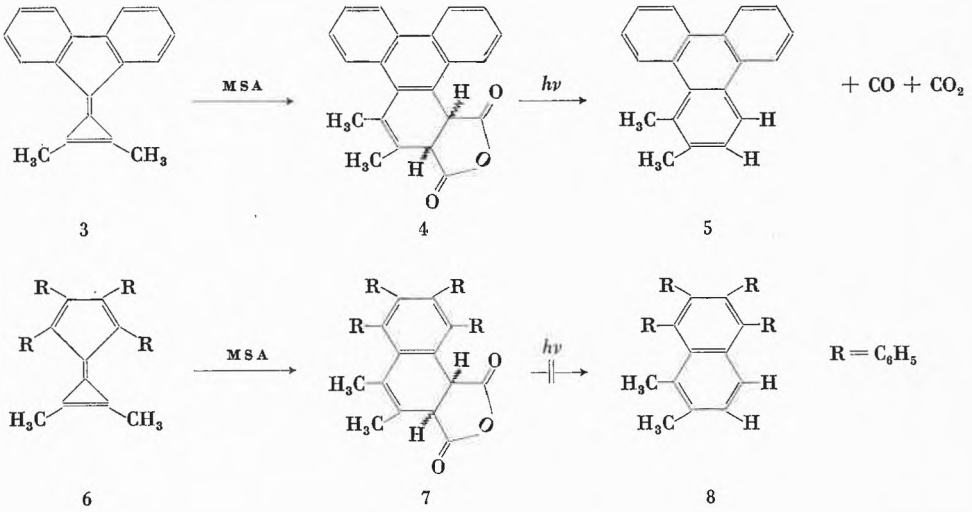


1 2

a) R = H; R′ = C_6H_5 (70%)
b) R = R′ = C_6H_5 (90%)
c) R = C_6H_5; R′ = CH_3 (85%)

Beispielsweise kann das aus dem Calicen 3[4] in einer Zykloaddition mit Maleinsäureanhydrid erhaltene Produkt 4 glatt in das bekannte 1,2-Dimethyltriphenylen 5[5] übergeführt werden, während das entsprechend aus 6 gewonnene Anhydrid 7 diese Fragmentierung nicht eingeht. Eine interessante Parallele besteht im Verhalten der Anhydride bei Lichtanregung und bei Elektronenbeschuß im Massenspektrometer. Nach den bisherigen Erfahrungen gelingt die Photofragmentierung mit guten Ausbeuten immer dann, wenn das Molekülion bevorzugt die gleichen Fragmente liefert. Die Zuverlässigkeit dieses Kriteriums sowie mechanistische Aspekte werden an umfangreicherem Material geprüft.

[3] H. Prinzbach, R. Kitzing, E. Druckrey und H. Achenbach, *Tetrahedron Letters 1966*, 4265.
[4] H. Prinzbach und U. Fischer, *Chimia 20* (1966) 156.
[5] L. F. Fieser und L. M. Josher, *J. Amer. Chem. Soc. 61* (1939) 2958.



Autoreferat

Im Zusammenhang mit Untersuchungen, die den Einfluß bestimmter Substituenten auf lichtinduzierte Valenzisomerisierungen im 1,3-Cyclohexadien-System[1,2] klären sollen, wurden Anhydride des Typs 1 in Lösung belichtet. In guter bis sehr guter Ausbeute tritt die Fragmentierung zu 2 unter Eliminie-

[1] E. E. van Tamelen und S. P. Pappas, *J. Amer. Chem. Soc. 85* (1963) 3297.
[2] R. N. Warrener und J. B. Bremner, *Angew. Chem. 78* (1966) 305.

K. Hofmann (University of Pittsburgh, USA), *Partiellsynthetische Ribonukleasen als Modelle zum Verständnis der Funktion biologisch aktiver Polypeptide.*

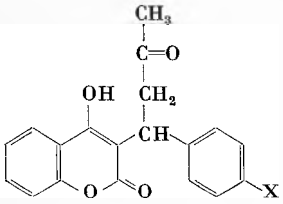
G. Anner, J. Kalvoda und P. Wieland (CIBA AG, Basel), *Synthese von biologisch aktiven Steroiden, ausgehend von 7α-Methyl-östron* (als Kurze Mitteilung auf Seite 434 veröffentlicht).

P. Wieland und G. Anner (ciba AG, Basel), *Synthese von 7α-Methyl-östron*

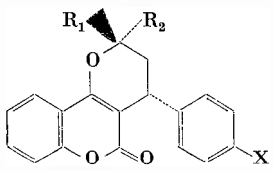
Es wurden verschiedene Wege zur Überführung von Dehydroisoandrosteron in 7α-Methyl-östron untersucht. Die einfachste und ergiebigste Methode umfaßte folgende Stufen: Dehydroisoandrosteron wurde in sein 17-Ketal übergeführt, worauf an die 5,6-Doppelbindung Brom angelagert und die 3-Hydroxygruppe zur Ketogruppe oxydiert wurde. Nach Abspaltung von 2 Mol Bromwasserstoff entstand das 3-Oxo-17-äthylendioxy-$\Delta^{4,6}$-androstadien in einer Gesamtausbeute von etwa 80% des Gewichts. Letzteres lieferte bei der Umsetzung mit Methylmagnesiumbromid neben 11% der 7 β-Methylverbindung 57,5% 3-Oxo-7α-Methyl-17-äthylendioxy-Δ^4-androsten. Die Auftrennung des Isomerengemisches gelang durch Behandlung mit Kaliumcyanid in Alkohol, wobei das 7α-Isomere praktisch unverändert blieb. Es wurde anschließend in 1,2-Stellung dehydriert, worauf das entstandene 3-Oxo-7α-methyl-17-äthylendioxy-$\Delta^{1,4}$-androstadien mit Lithium und Diphenyl in Tetrahydrofuran aromatisiert wurde. Nach Ketalspaltung entstand das 7α-Methyl-östron bezogen auf Dehydroisoandrosteron in einer Gesamtausbeute von etwa 24% des Gewichts.

Autoreferat

H. Fritz (J. R. Geigy AG, Basel), *Die Struktur des Warfarins und verwandter Antikoagulantien*



I



IIa $R_1 = OH$, $R_2 = CH_3$
IIb $R_1 = CH_3$, $R_2 = OH$

NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß die bisherigen Formeln I für Warfarin (X=H), Acenocumarol ($X=NO_2$) und Cumachlor (X=Cl) nicht zutreffen.

Die Verbindungen liegen in organischen Lösungsmitteln als Gleichgewichtsgemische der epimeren Hemiketale IIa und IIb mit I vor.

Im festen Zustand liegen die Verbindungen als einheitliche Hemiketale vor.

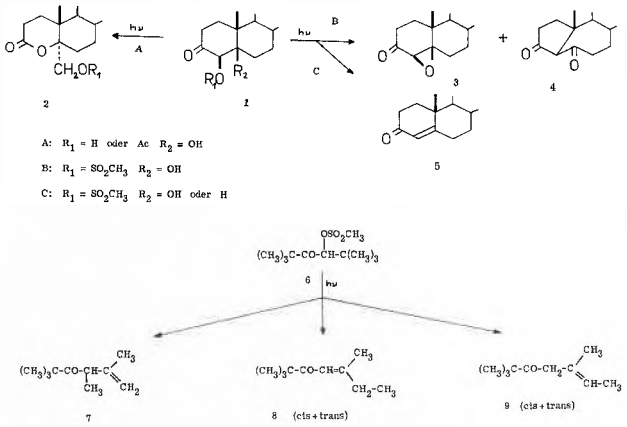
Eine ausführliche Publikation wird in den *Helv. Chim. Acta* erscheinen. *Autoreferat*

A. Furlenmeier, P. Hocks, U. Kerb, R. Wiechert, A. Fürst, A. Langemann und H. Scherrer (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, und Schering AG, Berlin), *Synthese des Ecdysons.*

A. Walser (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), *Synthese von Rhodoxanthin.*

G. Hüppi, Gloria Eggart, S. Iwasaki, H. Wehrli, K. Schaffner und O. Jeger (Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich), *Beeinflussung der photochemischen Umsetzungen von gesättigten Ketonen durch α-Substituenten*

α-Hydroxy- und α-Acetoxyketone einerseits und α-Sulfonyloxyketone andererseits zeichnen sich durch eine markante Selektivität in der Wahl der zu Produkten führenden photolytischen Primärreaktionen aus. So liefern die Vertreter der ersten Gruppe praktisch ausschließlich Produkte sogenannter α-Ketonspaltungen (vgl. z.B. 1 → 2), während aus den Derivaten der zweiten Gruppe die α-Sulfonyloxylsubstituenten eliminiert werden. Es resultieren dabei Verbindungen, deren Struktur durch zum Teil mehrstufige sekundäre Dunkelprozesse der primären Photoprodukte erklärbar ist [Beispiele: 1 (R_2 = OH) → 3–5, 1 (R_2 = H) → 5, 6 → 7–9]. Eine ausführliche Diskussion erscheint demnächst in den *Helv. Chim. Acta 49* (1966).

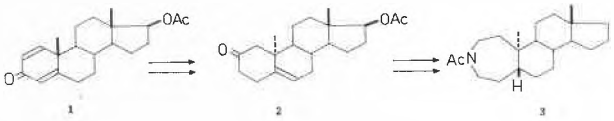


A: R_1 = H oder Ac R_2 = OH
B: $R_1 = SO_2CH_3$ R_2 = OH
C: $R_1 = SO_2CH_3$ R_2 = OH oder H

Autoreferat

Gloria Eggart und H. Wehrli (Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich), *Synthetische Arbeiten auf dem Gebiete der Steroidalkaloide*

Verbindung 3, ein vermutliches Umwandlungsprodukt des aus den Giftdrüsen des Feuersalamanders isolierten Steroidalkaloids



Cycloneosamandion[1], wurde in 12 Stufen aus O-Acetyl-1-dehydrotestosteron (1) über die Schlüsselverbindung 2[2] synthetisiert[3].

[1] Für eine Übersicht vgl. G. Habermehl, *Naturwiss. 53* (1966) 123.
[2] C. Ganter *et al.*, *Helv. Chim. Acta 45* (1962) 2403.
[3] Vgl. Gloria Eggart *et al.*, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) im Druck.

Autoreferat

B. Böhlen und P. Grimm (Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich), *Über die physikalische Vergiftung von Feststoffkatalysatoren*

Als Katalysatorgifte werden Stoffe bezeichnet, die befähigt sind, zufolge ihrer Affinität zum Katalysator dessen Aktivität unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ganz oder teilweise aufzuheben. Es erweist sich deshalb als sinnvoll, desaktivierende Sorptionsvorgänge an Katalysatoren allgemein als Vergiftung aufzufassen, unabhängig davon, ob es sich um rein physikalische Adsorption oder Chemisorption handelt. Am Beispiel der katalytischen Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan wurde die vergiftende Wirkung physikalisch adsorbierter Stoffe, wie *n*-Hexan, *i*-Octan, Decalin und sogar Cyclohexan selbst, an zwei verschiedenen Nickelkatalysatoren A und B untersucht. Zur Charakterisierung der Giftwirkung diente die relative Katalysatoraktivität *F* als Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im vergifteten und unvergifteten Zustand.

In der Folge wurde das Ausmaß der Desaktivierung in einen Zusammenhang mit den Adsorptionscharakteristika der Katalysatoren gestellt. Als Adsorptionskenngröße diente der Bedeckungsgrad θ_G der Katalysatoroberfläche mit adsorbiertem Gift, wie er aufgrund der Beziehung von MARKHAM-BENTON aus den individuellen Adsorptionskoeffizienten von Reaktionsedukten und -produkten sowie des Giftes berechnet wurde.

Es konnte gezeigt werden, daß für Katalysator A der Zusammenhang zwischen der relativen Aktivität und dem Bedeckungsgrad einer Beziehung $F = 1/(1 + \theta_G)$, für Katalysator B einer Beziehung $F = 1 - \theta_G$ folgt. Im untersuchten Temperaturbereich von 100 bis 180 °C konnten je nach Giftpartialdruck im Reaktionsgemisch Aktivitätsverluste bis zu 80% beobachtet werden. Diese Tatsache hat Konsequenzen in bezug auf die Durchführungsart reaktionskinetischer Studien wie auch hinsichtlich der Katalysatorwahl beim Auftreten hochsiedender Stoffe im Reaktionsgemisch. *Autoreferat*

S. AHRLAND (University of Lund, Sweden), *Enthalpy and Entropy Changes by Formation of Different Types of Complexes*

Enthalpy and entropy changes have been compiled for complexes formed between the halide, and the cyanide, ions and metal ion acceptors, ranging from typically class (a), or hard, to typically class (b), or soft. The ligands have been chosen so that they should vary widely in softness while being as similar as possible in other respects. They become softer in the sequence $F^- < Cl^- < Br^- < I^- < CN^-$.

The stability of complexes between hard acceptors and hard ligands (e.g. F^-) is due exclusively to a large gain of entropy, while the enthalpy term as a rule even counteracts the complex formation (endothermic reaction). On the other hand, the stability of complexes between soft acceptors and very soft ligands (e.g. CN^-) is exclusively due to a large decrease of enthalpy (exothermic reaction) while the entropy term as a rule counteracts the reaction (which thus involves a loss of entropy). When the acceptor and/or ligand are of intermediate softness, intermediate cases occur where the enthalpy and the entropy terms both contribute to about the same extent towards the formation of the complex (e.g. $CdBr^+$, $HgCl^+$).

The large entropy gain found for the fluoride complexes is certainly a combined effect of the breaking of acceptor to water *and* ligand to water hydrogen bonds, involving that a large number of water molecules are set free. These processes are certainly both endothermic, however, and thus the total reaction tends to be endothermic.

Contrary to the fluoride ion, the softer ligands are presumably disordering the solvent, in a degree increasing with their softness. On complex formation, only the breaking of the acceptor to water bonds will thus involve a gain of entropy, while both the withdrawal of the ligand from its surrounding water molecules and the formation of the acceptor to ligand bond will cause entropy losses. The net gain of entropy thus decreases with the softness of the ligand, turning into considerable net losses for the cyanide ion. For this diatomic ion, an extra loss of entropy also occurs due to the loss of rotational entropy on complex formation.

Contrary to the electrostatic bonds formed between hard ligands and hard acceptors, the bonds formed between soft ligands and soft acceptors are best described as essentially covalent, and more so the softer the ligand and the acceptor. The formation of such a covalent bond evidently involves the release of a considerable amount of energy, tending to make the total process of complex formation exothermic. In fact, the enthalpy change seems to be a fairly good quantitative measure of the strength of the covalent bonding.

Summarized by the author

G. RIST (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH, Zürich), *Der Einfluß des Kristallfeldes einiger organischer und metallorganischer Einkristalle auf eingebaute ebene Metallkomplexe*

Um den Einfluß von Kristallfeldern auf die Bindung Metallatom–Ligand zu untersuchen, wurden Kupferoxychinolat, Kupferoxychinaldat, Kupferpicolinat und Silber(II)-picolinat (ebene d^9-Systeme) geordnet in verschiedene Einkristallmatrizen eingebaut. Ebene Komplexe haben den Vorzug, daß die Kristallfelder stärker auf das paramagnetische Zentrum wirken als in oktaedrischen und tetraedrischen Verbindungen, wo das Zentralion durch seine Liganden gegen die Einflüsse der Matrix geschützt ist.

Komplex	Matrix	Kristallfeld
Kupferoxychinolat	Phthalimid	schwaches Kristallfeld
	Zinkoxychinolat	Dipolfeld (Wasser oberhalb und unterhalb der Komplexebene)
	Oxychinolin	Quadrupolfeld (Oxychinolindimere)
Kupferoxychinaldat	Phtalimid	schwaches Kristallfeld
	Zinkoxychinaldat	Dipolfeld (Wasser)
	Oxychinaldin	Quadrupolfeld (Oxychinaldindimere)
Kupferpicolinat	Phthalsäure	schwaches Kristallfeld
	Zinkpicolinat	Dipolfeld (Wasser)
Silberpicolinat	Silberpicolinat	
	Zinkpicolinat	Dipolfeld (Wasser)

Die Farbzentren (Metallkomplexe) wurden mit Hilfe von Elektronenresonanzaufnahmen und Absorptionsspektren (polarisiertes Licht) untersucht. Dabei wurde festgestellt:

1. Die Parameter der Elektronenresonanz und die Lage der optischen Übergänge sind stark abhängig vom Matrixgitter.
2. Verglichen mit dem schwachen Kristallfeld verstärkt sich im Dipol- und Quadrupolfeld die Wechselwirkung zwischen Grundzustand und angeregten Zuständen (Rotverschiebung der optischen Übergänge, Anwachsen der Kopplungsparameter der Elektronenspin–Magnetfeld-Wechselwirkung).
3. Das Dipolfeld drängt das ungepaarte Elektron vom Komplexzentrum gegen die Ligandkerne. Die Dipolwechselwirkung ungepaartes Elektron–Ligandkerne wächst und (im Rahmen der orthorhombischen MO-Theorie) der Anteil der Ligandorbitale am Grundzustand des Farbzentrums.
4. Im Quadrupolfeld werden die Parameter der Elektronenresonanz in der Komplexebene polarisiert. Aus der Kopplung des ungepaarten Elektrons an das Magnetfeld und seiner Wechselwirkung mit dem Zentralkern berechnet man (im Bild der orthorhombischen MO-Theorie) ein Anwachsen der Kovalenz. Damit steht im Widerspruch, daß die Wechselwirkung Elektronenspin–Ligandkern abnimmt. Das System Metallkomplex–Kristallfeld weist in diesem Fall starke Komponenten monokliner Symmetrie auf und muß in einem monoklinen MO-Schema beschrieben werden.
5. Rein organische Gastkristalle erlauben dank ihrer starken Durchlässigkeit im fernen Infrarot eine optimale Auflösung der Ligandhyperfeinstruktur und damit eine Trennung von Isotopen in den Elektronenresonanzspektren.
6. Ebene paramagnetische Metallkomplexe stellen Sonden dar, mit welchen die Symmetrie und Stärke der elektrischen Felder in Einkristallen untersucht werden können.

Autoreferat

R. D. WERDER (Laboratorium für Physikalische Chemie ETH, Zürich), *Matrixspektren von Niobpentachlorid im fernen Infrarot*

Niobpentachlorid kristallisiert in gelben Nadeln. Schon bei kleinstem Feuchtigkeitsgehalt der Luft verwandelt sich diese hoch hygroskopische Substanz in das weiße Nioboxychlorid. Mit Hilfe der Röntgenanalyse bestimmten ZALKIN und SANDS die Kristallstruktur. Eine Elementarzelle der Raumsymmetrie C_{2h}^5 enthält sechs Dimere. Diese dimeren Einheiten bestehen aus zwei leicht verzerrten Oktaedern, die eine Kante gemeinsam haben. Das Kernquadrupolresonanzspektrum von polykristallinem $NbCl_5$ zeigt hingegen keine meßbare Unterscheidung der verschiedenen Sätze äquivalenter Chlorkerne, wie es für das dimere Modell zu erwarten ist. Elektronenbeugungsversuche, durchgeführt von SKINNER und SUTTON, ergaben als wahrscheinlichste Struktur des gasförmigen $NbCl_5$ eine trigonale Bipyramide der Symmetrie D_{3h}. Es stellte sich nun die Aufgabe, mit einer anderen spektroskopischen Methode zu bestimmen, ob Niobpentachlorid im Festkörper wirklich in dimeren Einheiten und in der Gasphase in Monomeren existiert.

Durch Anwendung der Matrixtechnik wurde versucht, ein Infrarotspektrum einer «Quasi-Gasphase» zu erhalten. Dieses Spektrum sollte prinzipiell verschieden sein vom Festkörperspektrum, sofern zwei verschiedene Strukturen in diesen zwei Aggregatzuständen vorkommen.

Die Matrixtechnik ist eine der neuesten spektroskopischen Methoden. Die Idee dieser Technik besteht darin, daß man eine chemisch aktive Substanz in einer feinen Verteilung in ein inertes festes Material (in die Matrix) einbettet. Dadurch verhindert man Wechselwirkungen zwischen den einzelnen aktiven Substanzteilchen. Man sieht sofort, daß mit dieser Methode Spektren erhalten werden, die den Gasspektren ähnlich sind. Als Matrizen eignen sich inerte Substanzen, wie Edelgase, Stickstoff und gewisse Kohlenwasserstoffe. Zur Herstellung dieser Matrizen mit den eingebetteten Substanzen dient eine Tieftemperaturzelle. Im wesentlichen besteht eine Tieftemperaturzelle aus zwei konzentrisch ineinandergefügten Metall-Dewars, einem Helium-Dewar und einem Stickstoff-Dewar. Am unteren Ende des Helium-Dewars ist ein Probenhalter befestigt. Dieser Probenhalter besteht aus einem Material, das eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit bei 4 °K bis 80 °K aufweist sowie im gewünschten Spektralbereich durchsichtig ist. Die Matrizen werden durch schnelles Einfrieren der Gasmischung (Substanzgas und Matrixgas) hergestellt. Das Helium-Dewar mit der Probe ist in der Tieftemperaturzelle drehbar gelagert, so daß man nach der Herstellung der Matrix die Probe um 90° drehen kann, um senkrecht zu der Aufdampfungsrichtung zu spektroskopieren.

Da die Schwingungen vom Niobpentachlorid im fernen Infrarot liegen, wurde als Probenhaltermaterial von 600 cm^{-1} bis 150 cm^{-1} Cäsiumjodid-Einkristalle und von 300 cm^{-1} bis 40 cm^{-1} dünn geschliffener Kristallquarz verwendet.

Alle Spektren wurden mit dem Fernen-Infrarot-Spektrographen Perkin-Elmer 301 aufgenommen.

Der Festkörper von $NbCl_5$, wurde bei 4 °K, 77 °K und 293 °K spektroskopiert. Die Spektren zeigen keinerlei nennenswerte Unterschiede. Spektren von $NbCl_5$ in Lösung (in Tetrachlorkohlenstoff und Cyclohexan) sind identisch mit dem Festkörperspektrum, abgesehen von kleinen Lösungsmittel-Shifts. Hingegen sind die Matrixspektren (mit Argon, Stickstoff und Cyclohexan) total verschieden von den Festkörper- und Lösungsspektren, sofern man eine Matrix der Verdünnung 1 : 100 herstellt. Bei einem Verhältnis von kleiner als 1 : 10 erhält man aber im wesentlichen wieder das Festkörperspektrum.

Das Matrixspektrum kann interpretiert werden als Spektrum der freien Molekel $NbCl_5$ mit der Symmetrie D_{3h}.

Die Festkörper- und Lösungsspektren können in erster Näherung betrachtet werden als Spektrum einer dimeren Einheit der Symmetrie D_{2h}.

Nach diesen Untersuchungen kann sowohl die Struktur von ZALKIN wie diejenige von SUTTON bestätigt werden, und zwar bildet das Niobpentachlorid im Festkörper und in Lösungen Dimere und in der Gasphase Monomere. *Autoreferat*

P. SCHINDLER (Institut für anorganische Chemie der Universität Bern), R. A. ROBINSON und R. G. BATES (National Bureau of Standards, Washington D. C., USA), *Mediumeffekte bei der Dissoziation von protoniertem Tris(hydroxymethyl)-aminomethan («Tris») in Wasser–Methanol-Mischungen*

Ist $wK = \frac{wa_{H^+} \cdot wa_{Tris}}{wa_{Tris\ H^+}}$ die Säurekonstante in reinem Wasser und $sK = \frac{sa_{H^+} \cdot sa_{Tris}}{sa_{Tris\ H^+}}$ die Säurekonstante in Wasser–Methanol-Mischungen S, so ist der Mediumeffekt durch die Differenz

$$p(sK) - p(wK)\ [= \log(wK) - \log(sK)]$$

definiert. Durch Einführen von Mediumaktivitätskoeffizienten

$$m\gamma_i = \frac{wa_i}{sa_i} \text{ erhält man:}$$

$$p(sK) - p(wK) = \log m\gamma_{Tris} + 2 \log m\gamma\pm_{HCl} - 2 \log m\gamma\pm_{Tris\ HCl} \quad (1)$$

Von den vier Größen, die durch Gl. (1) verknüpft sind, ergaben sich drei direkt aus dem Experiment: $m\gamma_{Tris}$ wurde aus Löslichkeitsmessungen bestimmt, Werte für wK und sK wurden mit Hilfe potentiometrischer Titrationen erhalten, während $m\gamma\pm_{HCl}$ aus den bekannten E^0-Werten[1] von Ketten

$$H_2(Pt) / HCl_{(W \text{ oder } S)} / AgCl, Ag$$

ermittelt wurden. Damit ließ sich $m\gamma\pm_{Tris\ HCl}$ mit Gl. (1) berechnen.

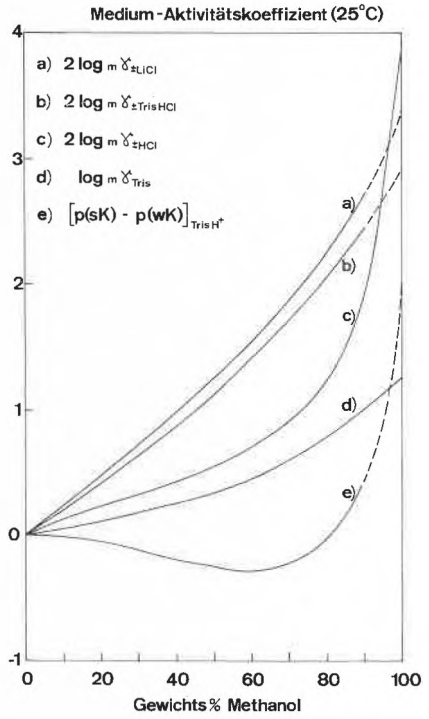


Abb. 1

[1] M. PAABO, R. G. BATES und R. A. ROBINSON, *Anal. Chem. 37* (1965) 462.

Die erhaltenen $m\gamma$-Werte sind in Abb. 1 als Funktionen des Methanolgehaltes aufgetragen. Zunächst fällt auf, daß $m\gamma\pm_{\text{Tris HCl}}$ im ganzen Bereich annähernd denselben Wert hat wie $m\gamma\pm_{\text{LiCl}}$[2]. Die Darstellung zeigt weiter, wie der ungewöhnliche Verlauf des Mediumeffektes (Kurve *e*) – offenbar ein Charakteristikum protonierter Amine[3] – zustande kommt. Während log $m\gamma\pm_{\text{Tris HCl}}$ eine steile und annähernd lineare Funktion des Methanolgehaltes ist, ändert log $m\gamma\pm_{\text{HCl}}$ zunächst nur wenig, um bei höheren Methanolgehalten exponentiell anzusteigen. Damit erhält die Kurve *e* ihr charakteristisches Minimum. Die Lage des Minimums und der zahlenmäßige Wert des Mediumeffektes in diesem Minimum wird zusätzlich vom Verlauf von $m\gamma_{\text{Tris}}$ beeinflußt.

Die Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften unterstützt (Projekt 3338).

[2] G. AKERLOF, *J. Amer. Chem. Soc. 52* (1930) 2353.

[3] R. G. BATES und R. A. ROBINSON, Acid-Base Behavior in Methanol-Water Solvents, *Chemical Physics of Ionic Solutions*, Chap. 12, p. 211–35, John Wiley, New York 1966.

Autoreferat

Z. ŠTEFANAC und W. SIMON (Laboratorium für organische Chemie der ETH, Zürich), *In-vitro-Verhalten von Makrotetroliden in Membranen als Grundlage für hochselektiv kationenspezifische Elektrodensysteme* (als Kurze Mitteilung auf Seite 436 veröffentlicht).

R. E. BÜHLER (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH, Zürich), *Pulsradiolyse: Nachweis von sehr kurzlebigen Charge-Transfer-Komplexen mit Radikalen*

Für das Studium der Primärprozesse der Strahlungschemie steht heute als eines der modernsten Hilfsmittel die Pulsradiolyse zur Verfügung. Im Grundaufbau ist sie analog zur Blitzlichtphotolyse, benützt aber statt des Photoblitzes die Bestrahlung durch einen intensiven Puls von Elektronen, deren Energie 4 Mev, die Stromstärke etwa 100 mA und die Pulsdauer zwischen 0,3 und 2 μsec beträgt. Dies sind Daten der uns am Paterson Laboratory in Manchester zur Verfügung stehenden Anlage. Moderne Einrichtungen haben heute zeitliche Auflösungen von wenigen Nanosekunden. – Es wurden Lösungen von Aromaten in Tetrachlorkohlenstoff untersucht. Mit einer Halblebenszeit von einigen μsec konnten mittels kinetischer Absorptionsspektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Bereich Charge-Transfer-Komplexe nachgewiesen werden zwischen Chloratomen und dem Aromatenmolekül, z. B. Cl ← Benzol (Absorptionsbande bei 490 mm; Halbwertsbreite etwa 500 nm). Die Argumente für die Identifizierung des Transients wurden dargelegt und an Beispielen gezeigt, daß die Lebenszeit, oder die Existenz des Komplexes, von der Reaktivität des Donors abhängt. *Autoreferat*

J.-M. BOSSY und R. E. BÜHLER (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH, Zürich), *Pulsradiolyse: Bedeutung der Sekundärreaktionen mit Produktsubstanzen am Beispiel von Brombenzol*

In allen pulsradiolytischen Untersuchungen stellt die Identifikation der auftretenden Transientabsorptionen Probleme. Die Kenntnis der Produktzusammensetzung kann hier wichtige Informationen liefern. Viele der zu untersuchenden Systeme sind wohl durch Dauerbestrahlungen mit Co-Quellen oder Beschleunigern früher schon studiert worden. Aber die Reduktion auf Bestrahlung mit einem einzigen Puls von 2 μsec Dauer zeigt wesentliche Veränderungen in den Produktausbeuten und damit in den Reaktionsabläufen. – Am Beispiel von Brombenzol konnte gezeigt werden, a) daß trotz des sehr hohen Unterschiedes in der Dosisintensität (Faktor etwa 10^7) die Änderung der Produktausbeuten nicht einem Intensitätseffekt zuzuschreiben ist, b) daß auf Grund gaschromatographischer Untersuchungen an den Isomeren von Dibrombenzol, den Isomeren von Bromdiphenyl und an Diphenyl bei der Reduktion der Bestrahlung auf einen einzigen Puls die Ausbeuten bis zum 11fachen größer werden. Die Resultate zeigen, daß bei der Monopulsbestrahlung alle Sekundärreaktionen mit Produktsubstanzen wegfallen, da die Produktentstehung zeitlich von der Bestrahlung differiert. Die Reaktionsmechanismen werden einfacher und überblickbarer. *Autoreferat*

H. GAMSJÄGER (Montanistische Hochschule, Leoben, Österreich) und P. SCHINDLER (Universität Bern), *Löslichkeitskonstanten und Freie Bildungsenthalpien von Metallsulfiden*

Zur Bestimmung der Löslichkeitskonstanten und Freien Bildungsenthalpien von Metalloxiden, -hydroxiden und -carbonaten hat sich die Verwendung eines wässerigen Mediums konstanter hoher Ionenstärke («Ionenmedium») gut bewährt[1]. An einigen Beispielen konnte nun gezeigt werden, daß sich dieselbe Methodik auch auf Metallsulfide anwenden läßt[2].

Der thermodynamische Zusammenhang zwischen Freier Bildungsenthalpie (ΔG^0), Löslichkeitskonstante ($^*Kps_0$) und Standardpotential (E^0) wird durch folgenden Kreisprozeß veranschaulicht (25 °C, kcal, mV):

$$\mathrm{Me}^{z+} + \tfrac{z}{2}\,\mathrm{H_2S_{(g)}} = \mathrm{MeS}_{z/2\,(s)} + z\,\mathrm{H}^+ \qquad \Delta G_1 = 1{,}364 \log {}^*Kps_0$$

$$\mathrm{Me_{(s)}} + z\,\mathrm{H}^+ = \mathrm{Me}^{z+} + \tfrac{z}{2}\,\mathrm{H_{2(g)}} \qquad \Delta G_2 = -\,0{,}023\,06 \cdot z \cdot E^0$$

$$\tfrac{z}{2}\,\mathrm{H_{2(g)}} + \tfrac{z}{2}\,\mathrm{S_{(s)}} = \tfrac{z}{2}\,\mathrm{H_2S_{(g)}} \qquad \Delta G_3 = -\,3{,}98\,z$$

$$\mathrm{Me_{(s)}} + \tfrac{z}{2}\,\mathrm{S_{(s)}} = \mathrm{MeS}_{z/2\,(s)} \qquad \Delta G^0 = \sum_1^3 \Delta G$$

$$\Delta G^0 = 1{,}364 \log {}^*Kps_0 - 0{,}023\,06 \cdot z \cdot E^0 - 3{,}98\,z. \qquad (1)$$

Gl. (1) gilt immer dann, wenn sowohl $^*Kps_0$ als auch E^0 im selben Ionenmedium bestimmt wurden. Daraus folgt unmittelbar, daß die auf Ionenstärke null bezogenen «thermodynamischen» Löslichkeitskonstanten $^T{}^*Kps_0$ und Standardpotentiale $^TE^0$ mit den in einem beliebigen Ionenmedium gemessenen in folgender Beziehung stehen:

$$\log {}^T{}^*Kps_0 - 0{,}016\,906 \cdot z \cdot {}^TE^0 = \log {}^*Kps_{0\,(I)} - 0{,}016\,906 \cdot z \cdot E^0_{(I)} \qquad (2)$$

Zur Bestimmung der Löslichkeitskonstanten wurden Präparate von Tl_2S und α-MnS in einer von REINERT[3] entwickelten Apparatur mit $HClO_4$-$NaClO_4$-Mischungen der Ionenstärke $I = 3$ M bei bestimmtem H_2S-Partialdruck equilibriert. In der gesättigten Lösung wurde die Metallionenkonzentration analytisch ermittelt und die Wasserstoffionenkonzentration durch EMK-Messung bestimmt. Bei vorgegebenem H_2S-Partialdruck resultiert unmittelbar

$$^*Kps_0 = [\mathrm{Me}^{z+}] \cdot (\mathrm{P_{H_2S}})^{\frac{z}{2}} \cdot [\mathrm{H}^+]^{-z}.$$

Die Standardpotentiale Tl/Tl^+ und Cd/Cd^{2+} bei konstanter Ionenstärke $I = 3$ M $NaClO_4$ wurden aus den bekannten Freien Bildungsenthalpien der gesättigten Amalgame und den E^0-Werten folgender Ketten ermittelt:

[1] P. SCHINDLER, *Chimia 17* (1963) 313; H. GAMSJÄGER, H. U. STUBER und P. SCHINDLER, *Helv. Chim. Acta 48* (1965) 723.

[2] H. GAMSJÄGER, *Mh. Chem. 96* (1965) 1224; H. GAMSJÄGER, W. KRAFT und W. RAINER, *Mh. Chem. 97* (1966) 833; W. KRAFT, H. GAMSJÄGER und E. SCHWARZ-BERGKAMPF, *Mh. Chem. 97* (1966) 1134.

[3] M. REINERT, Dissertation Bern 1965.

$$-\mathrm{Me\,(Hg)_{2\,phasig}}\;\Big|\;\begin{matrix}\mathrm{Me^{z+}}\\ 3\,\mathrm{M\,(Na)ClO_4}\end{matrix}\;\Big|\;3\,\mathrm{M\,NaClO_4}\;\Big|\;\begin{matrix}0{,}01\,\mathrm{M\,NaCl}\\ 2{,}990\,\mathrm{M\,NaClO_4}\end{matrix}\;\Big|\;\mathrm{AgCl,\,Ag}+\quad\text{(A)}$$

$$-\mathrm{Pt,\,H_2}\;\Big|\;\begin{matrix}\mathrm{H^{+}}\\ 3\,\mathrm{M\,(Na)ClO_4}\end{matrix}\;\Big|\;3\,\mathrm{M\,NaClO_4}\;\Big|\;\begin{matrix}0{,}01\,\mathrm{M\,NaCl}\\ 2{,}990\,\mathrm{M\,NaClO_4}\end{matrix}\;\Big|\;\mathrm{AgCl,\,Ag}+\quad\text{(B)}$$

Ergebnisse

	Tl_2S	α-CdS	α-MnS
ΔG^0 (kcal)	$-22{,}39 \pm 0{,}12$	$(-34{,}8 \pm 0{,}4)$[4]	$(-52{,}0 \pm 0{,}3)$[4]
$\log {}^{T}{}^{*}Kps_0$	$0{,}39_5 \pm 0{,}03$-	$-6{,}1 \pm 0{,}3$	
$\log {}^{*}Kps_0$	$1{,}36 \pm 0{,}03_5$	$-5{,}8 \pm 0{,}3$	$-7{,}27 \pm 0{,}09$
E^0 (mV)	$393{,}3 \pm 0{,}5$	$411{,}1 \pm 0{,}5$	1170 ± 7

Die Arbeit wurde zum Teil vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekt 3981).

[4] L. H. Adami und E. G. King, *Bur. Min. Rep. Invest. 1964*, 6495.

Autoreferat

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im September 1966, kumulativ für Januar–September 1966, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Sept. 1966	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Sept. 1966	Sept. 1965	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Sept. 1965
Maschinen und Apparate	265 133	21,3	2 277 466	235 569	20,7	2 029 476
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	67 098	5,4	586 643	66 207	5,8	541 033
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	48 260	3,9	431 951	47 503	4,2	397 003
Diverse Fahrzeuge	9 610	0,8	70 185	5 183	0,4	58 317
Diverse Metalle	76 728	6,1	659 934	70 553	6,2	563 606
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	47 444	3,8	367 011	55 578	4,9	358 271
Uhren	189 570	15,2	1 398 040	171 087	15,0	1 227 442
Chemische Erzeugnisse	240 174	19,2	2 119 805	198 839	17,5	1 884 662
Textilien*	127 709	10,2	1 014 019	115 555	10,2	936 071
Erzeugnisse übriger Industrien	175 383	14,1	1 313 975	171 325	15,1	1 170 899
Total	1 247 109	100,0	10 239 029	1 137 399	100,0	9 166 780

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres: + 9,6 % + 11,7 %
* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Sept. 1966	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Sept. 1966	Sept. 1965	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Sept. 1965
Maschinen und Apparate	138 974	9,4	1 334 586	119 037	9,0	1 230 574
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	73 549	5,0	586 809	64 580	4,9	533 412
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	27 306	1,9	299 831	24 630	1,9	225 998
Diverse Fahrzeuge	118 734	8,1	1 135 950	100 616	7,7	1 087 279
Diverse Metalle	177 908	12,1	1 458 444	158 985	12,1	1 450 596
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	68 518	4,6	451 745	42 854	3,3	364 673
Uhren	7 738	0,5	62 288	6 621	0,5	53 461
Chemische Erzeugnisse	150 429	10,2	1 316 384	136 940	10,4	1 267 653
Textilien*	138 031	9,4	1 136 004	128 415	9,8	1 082 484
Erzeugnisse übriger Industrien	571 267	38,8	4 759 536	530 031	40,4	4 443 843
Total	1 472 454	100,0	12 541 577	1 312 709	100,0	11 739 973

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres: + 12,2 % + 6,8 %
* Ohne Position 5910.01

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat September 1966, verglichen mit September des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	September 1966	Total Jan.-Sept. 1966	September 1965	Total Jan.-Sept. 1965	September 1966	Total Jan.-Sept. 1966	September 1965	Total Jan.-Sept. 1965
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	4124	33666	4464	30242	13258	131452	13279	132317
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	72065	645013	62785	582945	45072	403242	42653	397080
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	55660	468074	46968	422172	8394	78700	7712	67283
Düngemittel	*31a*	567	3414	456	2418	3210	35950	2452	35687
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	54524	512349	46640	466336	13913	97703	10449	103255
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	9210	88446	7737	83957	5841	51655	4214	45473
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	5881	51045	4927	41688	4212	34300	3627	32326
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	795	5560	639	4956	1591	14653	1128	11919
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	299	2227	174	2144	349	3147	483	3512
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	*37c*	37	312	26	189	653	5135	401	3636
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	19443	160430	9067	112806	9832	86328	8141	71865
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	13808	116959	11832	105205	27459	233181	24431	214546
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div.*e*	3761	32310	3124	29604	16645	140938	17970	148754
Total		240174	2119805	198839	1884662	150429	1316384	136940	1267653
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:		+ 20,8 %	+ 12,5 %			+ 9,8 %	+ 3,8 %		

Zur Beachtung. Die Ergebnisse der Monatsstatistik, die noch Abänderungen erfahren können, sind als provisorisch zu betrachten. Die endgültigen Resultate erfolgen in der Jahresstatistik.

a Ohne Position 3101. – *b* Ohne Position 3607.10 – *c* Nur Position 3708.01. – *d* Ohne Position 3907. – e 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* 2705.01, 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – *40* 4006.10/20/30. – *48* 4812.01. – *59* 5910.01.

Paraguay

Das Finanzministerium hat die Zentralbank mit Dekret 21498 angewiesen, auf allen Einfuhren eine zusätzliche Devisensteuer von 2% auf den *cif*-Wert zu erheben. Ausgenommen von diesem Zuschlag sind die Einfuhren von Weizen, Treibstoffen, Petroleumderivaten und Waren der Ausnahmeliste der ALALC. Von der zusätzlichen Steuer werden praktisch alle Einfuhren aus Europa, Nordamerika und Japan betroffen. Die Mehreinnahmen sollen zur Kapitalerhöhung der staatlichen Fluggesellschaft Lineas Aereas Paraguayas (LAP) und für den Staatshaushalt verwendet werden.

Nigeria

Bei allen Verschiffungen nach Nigeria sind die Verzollungsdokumente (Zollrechnungen, Wert- und Ursprungsbescheinigungen, Handelsrechnungen) von einer Bank oder Handelskammer beglaubigen zu lassen. Voraussetzung ist, daß Exporteure und Produzenten nicht identisch sind. Ist der Exporteur zugleich Produzent, so entfällt diese Beglaubigung. Es wird jedoch in diesem Falle empfohlen, auf den erwähnten Dokumenten folgenden Vermerk anzubringen: "I hereby certify, that the goods listed above have been entirely manufactured in my factory".

Kolumbien

Zum Schutze der einheimischen Industrie wurden folgende Zollerhöhungen dekretiert: Natriumhydroxyd für Laborzwecke 25%, für Industriezwecke 40%, Calciumkarbid 40%, Vinylchlorid 40%, menschliches Plasma 25%, Plasmaersatz 25%, Polyvinylchlorid: Emulsionstyp 40%, andere Aufbereitungen 40%. Vinylchlorid unterliegt zudem einem zusätzlichen Zoll, der wie folgt wieder abgebaut wird: 15% bis zum 31. Dezember 1966, 10% bis zum 31. Dezember 1967, 5% bis zum 31. Dezember 1968.

Brasilien

Mit Entschließung vom 17. September 1966 hat die brasilianische Zentralbank bekanntgegeben, daß die Finanzabgabe bei Überweisungen ins Ausland künftig entfällt.

Iran

Wie die Zentralbank von Iran in einem Rundschreiben vom 11. Juni 1966 mitteilte, können die Handelsbanken die Indossierung von Dokumenten zur Einfuhr von Pharmamustern ohne Wert direkt vornehmen. Voraussetzung ist, daß in jedem Falle entsprechende Warenrechnungen von den zuständigen Stellen des Gesundheitsministeriums bestätigt werden.

Dominikanische Republik

Gemäß dem Regierungsdekret 239 vom 24. August 1966 darf eine Reihe von Waren nur gegen Vorauszahlung von 80% der Zölle und Importsteuern und nur mittels eines von der Zentralbank genehmigten Kreditbriefes eingeführt werden. Hiervon sind u.a. betroffen: Kosmetika, Seifen und Seifenpulver, Farben und Lacke sowie Kunststoffartikel.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Laboratory Handbook of Toxic Agents. Von C.H. GRAY. Second Edition. X + 190 Seiten. The Royal Institute of Chemistry, London 1966. Gebunden 24 s, sFr. 28.85. – Veröffentlichungen über toxische Stoffe lassen sich in drei Gruppen einteilen. Die erste gilt dem Mediziner und enthält Behandlungsmethoden. Zur zweiten Gruppe gehören Bücher, die vornehmlich den Leitern von Forschungsgruppen, Pilot Plants, Fabrikations- und Kontrollabteilungen und Magazinen dienen, also Leuten, die sich auf breiter Basis mit der Vermeidung von gesundheitsschädlichen Einwirkungen der Stoffe, mit denen umgegangen wird, befassen müssen. Die dritte Gruppe umfaßt Broschüren und kleinere Bücher, die jeden an verantwortlichen Posten in den obengenannten Abteilungen tätigen Berufsmann und ferner Apotheker und Drogisten auf knappe Weise über toxische Stoffe orientieren möchten. Zur letztgenannten Gruppe gehört auch das kleine treffliche Werk von C.H. GRAY. – Im I. Kapitel werden die wichtigsten Risiken beim Arbeiten mit chemischen Stoffen behandelt. Im II. Kapitel folgt eine Fülle guter Ratschläge, auch Baufragen betreffend, über Vorsichts- und Verhütungsmaßnahmen allgemeiner Natur. Einige Spezialfälle ergänzen das Bild. Ein Überblick über die Möglichkeiten der Ersten Hilfe durch Laienhelfer wird im III. Kapitel gegeben, wobei auch die Mund-zu-Mund-Atmung beschrieben ist. Was eine Notapotheke für Laboratorien enthalten soll, wird angegeben. Im IV. Kapitel werden, auf blauem Papier hervorgehoben, 240 toxische Stoffe einzeln beschrieben. Die dort mitgeteilten Threshold Limit Values (TLV) entsprechen weitgehend unseren MAK-Zahlen (maximale Arbeitskonzentration). Da ein Inhaltsverzeichnis fehlt, wäre ein Hinweis am Anfang der blauen Blätter vorteilhaft, worin auf die weiter vorne (S. 9–11) behandelten Intoxikationen hingewiesen würde. Unnötig erscheinen Angaben über Farbe und Aggregatzustand der Stoffe, da beide je nach Qalität und Einsatzbedingungen wechseln und ferner Benützern des Buches bekannt sein dürften. Vorteilhaft wären Zusammenstellungen gleichartig wirkender Stoffe, z.B. geordnet nach Cancerogenen, Kontakt- (Haut), Atmungs-, Verdauungs-, Nerven-, Blut-Gifte. Ferner wäre eine Tabelle der TLV-(MAK)-Zahlen wünschenswert. Bei Benzidin wäre der Hinweis angebracht, daß diese cancerogen Substanz im Körper auch aus Hydrazobenzol entstehen kann. Im V. Kapitel werden Einwirkungen von und Vorsichtsmaßnahmen gegen Strahlen recht gut fundiert behandelt. Auch gesetzliche Vorschriften werden erwähnt. Auf Seite 171/172 sollten die Einheiten und die Berechnungsformeln von Strahlen besser herausgehoben werden. Auf Seite 187 wäre bei den IR-Strahlen unbedingt auf die Brandgefahr für Kleider und die Zündgefahr für explosive Gasgemische hinzuweisen. In drei Tabellen sind Maximaldosen, Strahlenarten und Klassikationen der Strahlen sehr geschickt zusammengestellt. Insgesamt kann das kleine Werk von C.H. GRAY als gut aufgebaut und als geignet zur raschen Information bezeichnet werden. *E. Schneiter*

Organic Reaction Mechanisms, 1965. An annual survey covering the literature dated Decembre 1964 through November 1965. Von B. CAPON, M.J. PERKINS und C.W. REES. VII + 352 Seiten. Interscience Publishers, a division of Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 63 s. – Dieses Buch ist der erste Band einer projektierten Reihe, in der jährlich die Literatur der Reaktionsmechanismen der organischen Chemie zusammengestellt und referiert werden soll. In beschränkterem Umfange boten bisher nur die betreffenden Kapitel in den *Annual Reports Chem. Soc.* einen solchen Überblick. Diese Neuerscheinung stellt somit für viele Chemiker die sehr gesuchte Ausfüllung einer Lücke dar. – Die Fülle des Stoffes ist nach einzelnen Reaktionstypen unterteilt. Es wird dadurch eine Übersichtlichkeit erreicht, die das Buch auch für denjenigen Leser zu einem nützlichen Nachschlagewerk macht, der nicht den gesamten Stoff durcharbeiten will. In einzelnen Kapiteln werden gesondert behandelt die elektrophile, nukleophile und radikalische Substitution an Aromaten und Aliphaten sowie Eliminierungs-, Additions- und Umlagerungsreaktionen. Je ein Kapitel ist der Chemie der Carbene und Nitrene, den Reaktionen von Aldehyden und Ketonen sowie den Säuren und deren Derivaten gewidmet. Arbeiten über Photochemie und solche über Oxydationen und Reduktionen sind Gegenstand weiterer Kapitel. An den Anfang des Buches ist ein Kapitel über klassische und nichtklassische Carboniumionen gestellt. Daß bestimmte über Carboniumionen am Norbornyl- und verwandten Ringsystemen verlaufende Reaktionen infolge Mesomeriestabilisierung des Übergangszustandes durch transannulare Bindungen beschleunigt werden, hat zu Kontroversen zwischen einigen Arbeitsgruppen (C. K. INGOLD, S. WINSTEIN, P. O. BARTLETT und H. C. BROWN) geführt (vgl. hiezu z.B. *Chemistry in Britain 2* [1966] 199). Die Klarheit, mit der die Divergenzen der verschiedenen Interpretationen beschrieben werden, darf als Beweis der profunden Sachkenntnis der Autoren gelten. – Der Wert des Buches wird durch ein sorgfältiges Autoren- und Sachregister noch gesteigert. *O. Schindler*

Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie. Von J. HINE. Deutsche Übersetzung von E.P. BENZING. 2., neubearbeitete und erweiterte Auflage. XVI + 576 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1966. Kartoniert DM 39,–. – Das Buch von J. HINE darf als eines der Standard-Lehrbücher für die Grundlagen der theoretischen organischen Chemie gelten und bedarf als solches wohl keiner besonderen Empfehlung mehr. – Die vorliegende zweite Auflage in deutscher Übersetzung ist gegenüber der 1960 erschienenen ersten Ausgabe wesentlich erweitert worden. Die Darstellung des Stoffes ist von bestechender Klarheit. Als besonders willkommene Bereicherung sind die am Schluß jedes Kapitels zusammengestellten Fragen zu erwähnen. Die zahlreichen Literaturzitate erlauben dem Leser, der sich über ein spezielles Problem eingehender orientieren möchte, rasch die wichtigsten Originalarbeiten zu finden. Dabei sind zwar, was im Vorwort entschuldigt wird, angelsächsische Arbeiten bevorzugt. Deshalb sind verschiedene wichtige Arbeiten, z.B. von H. MEERWEIN, R. HUISGEN u.a., nicht zitiert; der umfassende Überblick wird aber dadurch nicht geschmälert. – Es soll keine kleinliche Kritik sein, sondern vielmehr als Beweis dafür dienen, daß dieses vorzügliche Urteil auf gründlichem Lesen beruht, wenn erwähnt wird, daß die Stereoformeln des Cyclohexenringes auf Seite 195 falsch sind.

O. Schindler

Pratique de l'analyse organique colorimétrique. Par M. PESEZ, P. POIRIER et J. BARTOS. 352 pages. Masson, Paris 1966. Cartonné souple 70 F. – L'analyse organique colorimétrique fait appel en général à des réactions engendrées par une fonction chimique ou à un ensemble de fonctions. C'est sur ce principe que les auteurs ont classé les modes opératoires. Les techniques décrites ont été pratiquées dans les services du Centre de Recherches Roussel-Uclaf, la plupart suivant les données des publications originales, parfois avec quelques modifications ; enfin d'autres réactions sont originales. – Les grands chapitres de cet ouvrages ont trait à l'analyse des alcools, des phénols, des alcoylamines, des arylamines, des dérivés carbonylés, des acides carboxyliques et dérivés, des oses et dérivés. Signalons encore

un chapitre important consacré aux stéroïdes. Par ailleurs, les auteurs traitent abondamment de l'analyse de composés hétérocycliques azotés, tels que dérivés indoliques, pyridiniques, imidazoliques, barbituriques, phénothiazines. Mentionnons enfin la description de méthodes pour l'analyse des dérivés gem-polyhalogénés, des thiols, des dérivés éthyléniques et de quelques substances à cycle aromatique. – Dans l'ensemble, cet ouvrage nous a beaucoup plu. Les auteurs décrivent systématiquement pour chaque cas: le principe de la méthode mise en jeu, la préparation des réactifs et le mode opératoire de l'analyse avec les applications. Les chapitres sont complétés par une abondante liste de références bibliographiques. Enfin, relevons la présence de tableaux fort utiles consacrés aux solutions tampons, aux indicateurs de *p*H ou encore aux constantes physiques des réactifs commerciaux. *A. Jacot-Guillarmod*

Macromolecular Syntheses, Vol. II. A Periodic Publication of Methods for the Preparation of Macromolecules. Herausgegeben von J. R. Elliott. X + 124 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 49 s. – Der erste Band der *Macromolecular Syntheses* erschien 1963. Es sollte damit eine Sammlung von zuverlässigen und überprüften Methoden zur Darstellung makromolekularer Substanzen begonnen werden. Dabei wurde bis ins einzelne die Konzeption, die sich bei der bekannten *Organic Syntheses*-Reihe bewährt hatte, übernommen. Die Beschreibung der einzelnen Präparate ist kurz und präzis gehalten und mit einer Anzahl angefügter Bemerkungen (Notes) versehen. Der hohen Empfindlichkeit polymerchemischer Reaktionen auf Verunreinigungen und der dadurch bedingten schlechten Reproduzierbarkeit der Versuche wurde Rechnung getragen, indem genaue Angaben über die Herkunft bzw. Herstellung und Reinigung der Ausgangsprodukte gemacht werden. Auf theoretische Erläuterungen wurde konsequent verzichtet; sofern der Benützer solche vermißt, kann er mit Hilfe der angefügten Zitate auf die Originalliteratur zurückgreifen. – Der jetzt vorliegende zweite Band enthält 30 neuere Vorschriften, wodurch ihre Gesamtzahl in beiden Bänden sich auf 49 erhöht. Zur Illustration seien einige der Präparate aufgezählt: Poly-3,3-bis(chlormethyl)oxetan, Natriumcarboxymethylcellulose, *cis*-1,4-Polyisopren, Polyhydroxymethylen, Poly-*p*-xylyliden, Polymerisation von Acrylamid im kristallinen Zustand. Es steht außer Zweifel, daß die *Macromolecular Syntheses* für den Polymerchemiker gleich wertvoll sein werden wie die *Organic Syntheses* für den Organiker. *H. Lüssi*

The Chemistry of the Carbonyl Group. Von S. Patai. The Chemistry of Functional Group, Vol. 2. Herausgegeben von S. Patai. XII + 1027 Seiten. Interscience, a division of Wiley, London/New York/Sydney 1966. Gebunden 220 s. – In der angekündigten Buchfolge, the Chemistry of functional groups, die uns Paul Patai beschert, haben wir bereits vor einiger Zeit den ersten Band besprochen, *The Chemistry of Alkenes*. Kein Kunststück, daß bei den weitgefaßten und weit zu fassenden Titeln, die Volumina dieser Bände ins Unermeßliche wachsen. Hat die *Chemistry of the Carbonyl Group* schon über 1000 Seiten, so blicken wir der *Chemistry of the Nitrogen Group* mit einiger Besorgnis entgegen. Dabei kann man nicht einmal kritisieren, daß die einzelnen Kapitel zu sehr in die Länge gezogen wären (im Durchschnitt 50 bis 70 Seiten pro Kapitel), vielmehr ist es die ungeheure Vielfalt der Aspekte, unter denen die Carbonylgruppe samt ihren Reaktionen in Erscheinung tritt, die eben 17 Kapitel zu ihrer Bewältigung nötig macht. Die Gliederung dürfte freilich in einzelnen Kapiteln etwas straffer vorgenommen werden, auch wäre der Leser für etwas ausführlichere Inhaltsangaben dankbar, denn in einem aus Einzelbeiträgen zusammengesetzten Werk ist das Suchen und Finden von bestimmten Fragestellungen viel schwieriger als bei einem Nachschlagewerk, sagen wir im Band über die Carbonylgruppe des «Houben-Weyl». – Im speziellen werden folgende Probleme behandelt: a) Generelle und theoretische Aspekte der Carbonylgruppe (Berthier und Serre). Es werden viele wertvolle physikalische Daten und eingehende Diskussion der UV-Spektren gebracht. b) Carbonyl bildende Oxydationen (Cullis und Fish), eine eingehende Besprechung der Methoden. Die eingangs des Kapitels vorhandene Inhaltsübersicht erleichtert das Auffinden der gesuchten Reaktion. c) Bildung von Carbonyl-Gruppen durch Hydrolyse (Salomaa). d) Bildung von Aldehyden und Ketonen aus Carbonsäuren (Fuson), ein Kapitel, das viele interessante Reaktionen enthält: Rosenmund, Reissert, Stevens, Sonn-Müller, Stephen, um nur die wichtigsten zu nennen. e) Bildung von Ketonen und Aldehyden durch Acylierung, Formylierung u.a. (Satchell und Satchell). Dieser Beitrag enthält die wichtige Friedel-Crafts-Reaktion. Die Möglichkeiten und Grenzen der Reaktion scheinen jedoch nur unvollständig skizziert worden zu sein. f) Carbonyl-Synthesen mit Organometall-Verbindungen (Cais und Mandelbaum), ein bemerkenswert kurzes Kapitel, in dem – man ist versucht zu sagen – vor lauter Bäumen der Wald vergessen wurde, die Carbonylsynthese aus Nitrilen. g) Biologische Bildung und Reaktion von Carbonylgruppen (Eisenberg). Das Exposé bringt in Kürze alle wichtigen Enzyme, die mit Carbonylreaktionen zu tun haben. h) Chemische und physikalische Analysen-Methoden (Hanna). i) Die Basizität der Carbonylverbindungen (Palm, Haldna, Talvik). k) Die Oxydation von Aldehyden durch Übergangsmetalle (Roček). l) Die Reduktion der Carbonylgruppe (Wheeler) bietet wohl wenig Neues, am ehesten noch die reduktive Methylierung nach Leuckart und die Methylierung von Aminen nach Eschweiler-Clark. m) Kondensationen, die zu Doppelbindungen führen (Reeves), umfassen von der Perkin-Reaktion bis zur Oximbildung jegliche Art von Doppelbindung. n) Reaktionen von Carbonylgruppen mit Organometallverbindungen (Eicher) bringen Beispiele von Li- über Mg-, Cd-, Be- bis zu den Reaktionen mit Al-organischen Verbindungen. o) Die Decarbonylierung (Schubert, Kintner) bespricht den Verlust der CO-Gruppierung anhand einer bereits ansehnlichen Zahl von Beispielen. p) Umlagerungen, die die Carbonyl-Gruppe einbeziehen (Collins und Eastham) scheinen das vielgesichtige Gebiet von der Pinacol-Umlagerung bis zur Ring-Ketten-Tautomerie erschöpfend zu umfassen. Auch neuere thermische und photochemische Umlagerungen sind berücksichtigt. q) Die letztgenannten Aspekte werden nochmals im Kapitel Photochemie der Ketone und Aldehyde (Pitts und Wan) aufgegriffen. r) Die Thioketone (Campaigne) bilden den abschließenden Teil dieses gewiß außergewöhnlich reichhaltigen Buches. *A. Marxer*

Mathematics and Statistics for Chemists. Von C. J. Brookes, I. G. Bettely und S. M. Loxston. VIII + 418 Seiten. John Wiley, London/New York/Sydney. Gebunden 50 s. – Das vorliegende Lehrbuch soll gemäß Vorwort Chemikern und Chemieingenieuren das Wissen in Höhere Mathematik und mathematischer Statistik vermitteln, welches von den Autoren als erforderlich zum Verständnis von Fachvorlesungen auf College-Niveau angesehen wird. Beide Gebiete werden unter Voraussetzung elementarer algebraischer und analytisch-geometischer Vorkenntnisse in je acht Kapiteln abgehandelt. Die Themenauswahl des analytischen Teils umfaßt die Behandlung einige transzendenter Funktionen, die Differentiation von Funktionen einer und mehrerer Variabler, die Integralrechnung einschließlich der Berechnung von Mehrfachintegralen, die Lösung einfacher Typen von gewöhnlichen Differentialgleichungen, die Laplace-Transformation als Beispiel einer Integraltransformation sowie eine Einführung in die Reihenlehre (Potenz- und Fourier-Reihen). In den Statistikkapitel wird über kombinatorische Grundbegriffe, Addition und Multiplikation von Wahrscheinlichkeiten, Häufigkeitsverteilungen und ihre wichtigsten Typen (Binominal-, Poisson- und Normalverteilung), Signifikanztests (*F*-, *u*-, *t*- und *Chi*-Quadrat) und Streuungs- und Regressionsanalyse gesprochen. Ein Abschnitt über Versuchsplanung schließt den Textteil ab. Was den gebotenen Stoff anbelangt, so ist gegen Umfang und Selektion kaum etwas einzuwenden; insbesondere darf man den Versuch begrüßen, den Leser ausführlicher als etwa in vergleichbaren deutschsprachigen Lehrbüchern an die praktische Anwendung statistischer Methoden heranzuführen – eine Aufgabe, der im Rahmen der mathematischen Ausbildung von Chemikern häufig nicht genügend Bedeutung beigelegt wird. Es scheint jedoch, daß die Verfasser hinsichtlich der zur Darstellung zur Verfügung stehenden Seitenzahl ein wenig knapp disponiert haben; wenn von vierhundert Druckseiten etwa die Hälfte auf durchgerechnete Beispiele und Aufgaben entfällt, ist es nicht verwunderlich, daß der eigentliche Lehrbuchtext so rigoros gestrafft werden muß, daß vor allem in den ersten Kapiteln kaum mehr übrig bleibt als Definitionen und Rezeptvorschriften. Man wagt zu bezweifeln, daß die Lesbarkeit dadurch gefördert wird, zumal dazu noch von der Möglichkeit einer optischen Führung des Benutzers durch Anordnung und Drucktype nur sparsam Gebrauch gemacht worden ist. – Druck, Ausstattung und Preis sind als angemessen zu bezeichnen. *E. Schmidt*

Photochemistry. Von G. G. Calvert und J. N. Pitts. XVIII + 899 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 150 s. – Den Autoren ist es erstmals gelungen, eine umfassende Darstellung der gesamten Photochemie zu liefern. Die Nachfrage nach einem Werk dieser Art war unter den Photochemikern aller Richtungen seit mehr als einem Jahrzehnt in steigendem Maße vorhanden. Die rasch wachsende Flut von Veröffentlichungen photochemischer Art macht es dem einzelnen Spezialisten nachgerade unmöglich, sich auf allen Teilgebieten anhand der Originalliteratur zu orientieren. Hier leistet der Band von Calvert und Pitts unschätzbare

Dienste. Daneben dient er auch dem Aufbau, in er das Gebiet der Photochemie auf verständliche und gut Weise erschließt. Der Band beginnt mit einer ausgezeichnete führung in das Wesen des Lichtes und die Gesetze der Photo Dann folgen drei Kapitel, welche die Interaktionen von Lic Atomen und einfachen Molekülen behandeln. Im Rahmen Kapitel geben die Autoren u.a. eine klare Darstellung der hemischen Primärprozesse, der Anregungszustände und vor ibilisierungen. Das anschließende fünfte Kapitel soll einen Üb über photochemische Reaktionen von größeren organischen külen geben. Leider fällt hier das bis anhin gehaltene sehr hohe au des Buches, das auch später wieder erreicht wird, merkli. Statt einer wohlfundierten Übersicht wird eine flüchtig abte, scheinbar wahllose Zusammenstellung von Reaktionen unbindungen geboten, die zusätzlich im Register mit vielen Fehlbehaftet ist. Ein einziges Beispiel sei zur Illustration herausgegr: Die photochemische Isomerisierung von gekreuzt konjugierten nen wird ausführlich diskutiert am Beispiel des unvollständig uchten Prednisonacetats, welches noch zwei weitere UV-aktive ppen im Molekül aufweist. Die verschiedenen, weitaus besser rsuchten einfacheren Vertreter dieses Chromophortypus wurden am Rande oder überhaupt nicht erwähnt. Weitere Beispiele dr Art lassen sich mit Leichtigkeit finden. Es dürfte von Vorteil s, wenn die Autoren für eine spätere Auflage diese Übersicht – evtuell unter Beiziehung eines Spezialisten – überarbeiten und auf e Wesentliche beschränken würden. – Im Gegensatz dazu verdien die beiden letzten Kapitel des Werkes wiederum den ungeteilte Beifall des Lesers. Von berufener Seite wird darin eine einmalige, konnte Darstellung der Bestimmung von photochemischen Reaktionsmechanismen sowie der neuesten experimentellen Arbeitsmethode gegeben. Diese beiden Kapitel sind eine wahre Fundgrube für den praktisch tätigen Photochemiker: Lichtquellen, optische Filter, Monochromatoren, Messungen von Quantenausbeuten, um nur einige der Themen zu nennen, werden sehr modern und erschöpfend behandelt. *H. Wehrli*

Fluorimetrie. Von J. Eisenbrand. VIII + 153 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsanstalt, Stuttgart 1966. Gebunden DM 44,–. – Die vorliegende Monographie befaßt sich mit der analytischen Auswertung von Fluoreszenzerscheinungen. Ein erste Teil (47 Seiten) befaßt sich mit den Grundlagen der Meßtechnik. Im zweiten Teil (90 Seiten) werden «Vorschriften für die Bestimmung einzelner Fluoreszenzstoffe» präsentiert. Die Zahl der ausgearbeiteten Beispiele ist klein, doch ist Gewähr geboten, daß der Leser die in den einzelnen Vorschriften besprochenen Arbeitsweisen auch auf die Bestimmung anderer Stoffe übertragen kann. Das Buch wird vorab in Laboratorien, die sich mit der Untersuchung von Arzneimitteln und Lebensmitteln zu befassen haben, gute Dienste leisten. *P. Schindler*

Actualités de phytochimie fondamentale. Publié sous la direction de C. Mentzer. Deuxième série. 320 pages. Masson, Paris 1966. Broché 119 F. – In Fortsetzung eines früheren Bandes geben die Verfasser nach einer kurzen Einleitung eine tabellarische Zusammenstellung der im Verlaufe der Jahre 1962–1964 aus Pflanzenmaterial isolierten Naturstoffe. Der Aufbau der einzelnen Tabellen erfolgte vorwiegend nach biogenetischen Gesichtspunkten. Angeführt werden von etwa 900 Verbindungen jeweils Literaturangabe, Bruttoformel, Name und Strukturformel sowie botanische Herkunft und physikalische Daten. Alkaloide sowie gewisse Makromoleküle (z.B. Polypeptide, Proteine, Nukleinsäuren und einige Antibiotika) sind nicht berücksichtigt worden. Die vorliegende Sammlung dürfte besonders für den auf dem Gebiete der Biogenese tätigen Chemiker von einigem Interesse sein. Der Wert des Bandes wird jedoch merklich reduziert durch die relativ große Zeitspanne, welche von den Autoren zur Abfassung des Manuskriptes und für dessen Drucklegung benötigt worden ist. Weiterhin steht auch ein Preis von über 100 Schweizer Franken in keiner annehmbaren Relation zum Inhalt und vor allem zur Aufmachung der schlechtgebundenen dreihundertseitigen Broschüre. *H. Wehrli*

Dictionary of π-Electron Calculations. Von C. A. Coulson und A. Streitwieser. XXX + 358 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edingburgh/Paris/New York/Frankfurt 1965. Gebunden £ 5. – Die Molekular-Orbital-Theorie ist heute ein integrierender Bestandteil der theoretischen Chemie geworden. Insbesondere hat das von Hückel erstmals vorgeschlagene Verfahren zur näherungsweisen Berechnung von Einelektronenfunktionen delokalisierter Elektronen, wie sie in den π-Elektronensystemen ungesättigter und aromatischer Systeme vorliegen, wesentlich zum Verständnis dieser Klasse von Verbindungen beigetragen. Dabei spielen diese Funktionen (kurz HMOs = Hückel Molecular Orbitals genannt) eine zweifache Rolle. Erstens erlauben sie eine weitgehende Systematisierung und damit auch eine Voraussage vieler physikalischer und chemischer Eigenschaften dieser Verbindungen. Zweitens bilden diese Funktionen den Ausgangspunkt für detailliertere Berechnungen, in welchen sie die Rolle von bereits symmetriegerechten Basisfunktionen spielen. – Obschon heute eine große Zahl von Rechenprogrammen zur Verfügung steht, die eine schnelle Berechnung dieser Funktionen erlauben, ist es – wie jeder, der diese Methoden anwendet, bestätigen wird – außerordentlich nützlich, einen Satz solcher Funktionen für die gebräuchlichsten Systeme stets griffbereit zu haben. – Die vorliegenden Tabellen präsentieren auf rund 350 Seiten die HMOs von 150 geschickt ausgewählten Systemen. Es werden jeweils die Eigenwerte, die Koeffizienten der Linearkombinationen sowie die üblichen, aus diesen ableitbaren Kenngrößen tabellarisch gegeben. Die Tabellen sind direkt von den Ausgabeblättern des Rechenautomaten reproduziert worden. Die Präsentation ist übersichtlich und durchaus zweckentsprechend. Da immer nur die Kenngrößen für ein Zentrum aus einem Satz symmetrieäquivalenter Zentren gegeben wird, ist es notwendig, bezogen auf die jeweils angeführten Symbole der irreduziblen Darstellung, zu der die betreffende Funktion gehört, und mit etwas geistiger Gymnastik die Vorzeichen für die Größen an den anderen Zentren abzuleiten. Eventuell wäre es möglich gewesen, unter etwas besserer Ausnützung des Platzes, in dem recht locker gedruckten Buch die Tabellen einiger Systeme so zu erweitern, daß diese Arbeit dem Benützer abgenommen wird. (Bei der Verwendung der Tabellen wurde bemerkt, daß die für die Systeme 119 und 120 [Indenyl und Fluorenyl] angegebenen Werte in Wirklichkeit diejenigen der entsprechenden Kationen sind.) – Die große Kritik, die man an dem Werk anbringen muß, betrifft den exorbitanten Preis für ein rein photomechanisch reproduziertes Buch von 350 Seiten. Da auch andere HMO-Tabellen bereits in einer Preiskategorie liegen, die es vor allem dem Studenten nicht mehr ermöglicht, eine solche Tabelle für Studienzwecke zu erwerben, besteht nach wie vor ein Bedarf nach einer auch dem Studenten erschwinglichen Tabelle. *E. Heilbronner*

Reflectance Spectroscopy. Von W. W. Wendlandt und H. G. Hecht. VIII + 298 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 90 s. – Die Technik der Reflexionsspektroskopie ist zwar nicht neu, doch fehlte bis jetzt eine zusammenhängende Darstellung der verschiedenen Arbeitsweisen und ihrer Anwendungsmöglichkeiten. Diese Lücke wird nun durch das Buch von Wendlandt und Hecht in angemessener Weise ausgefüllt. – Nach einer teilweise recht anspruchsvollen theoretischen Einführung werden die einzelnen bis jetzt auf dem Markt erschienenen oder in der Fachliteratur beschriebenen Geräte kurz vorgestellt, wobei allerdings nicht ausdrücklich auf die Vorzüge bzw. Nachteile der einzelnen Konstruktionen hingewiesen wird. Anschließend werden Anwendungsbeispiele aus der organischen und anorganischen Chemie, und besonders auch aus dem Bereich der chemischen Technologie (Druckfarben, Pigmente, Lacke, Textilien, Papier, keramische Materialien, Lebensmittel usw.), teilweise sehr ausführlich dargestellt. Weitere Kapitel behandeln einige spezielle Methoden, so im besonderen die Farbmessung. – Das Buch zeichnet sich durch einen sehr klaren Aufbau und in seinem theoretischen Teil durch knappe und prägnante Formulierung aus. Es dürfte all jenen von großem Nutzen sein, die in der Praxis in irgendeiner Weise mit Reflexionsphänomenen zu tun haben. Auch reine «Transmissionsspektroskopiker» werden daraus viel Interessantes entnehmen können. *J. T. Clerc*

Fluorescence and Phosphorescence Analysis. Principles and Applications. Von D. M. Hercules. XIV + 258 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 90 s. – Das vorliegende Buch enthält acht etwas erweiterte und überarbeitete Vorträge, die anläßlich eines von der American Chemical Society im Jahre 1964 veranstalteten Symposiums über die Anwendung der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz in der analytischen Chemie gehalten wurden. Dementsprechend ist die Darstellung des Stoffes in den einzelnen Kapiteln etwas heterogen. Diesem unwesentlichen Nachteil steht als Vorteil die Tatsache gegenüber, daß die einzelnen Teilprobleme jeweils von wirklich kompetenten Fachleuten behandelt werden. – Seinem ganzen Aufbau nach handelt es sich beim vorliegenden Werk um ein Lehrbuch. In den ersten vier Kapiteln werden dem Leser die notwendigen theoretischen und instrumentellen Grundlagen sowie einige allgemeine Tatsachen über die Lumineszenz von organischen Molekülen und von Metallchelaten dargelegt. Aufbauend auf den im ersten Teil gegebenen Grundlagen, behandeln die restlichen vier Kapitel die analytische Anwendung sowie einige spezielle Probleme im Zusammenhang mit den neuesten

Erkenntnissen auf diesem Gebiet. Besonders hier bedauert man es, daß die Literatur nur bis 1964 berücksichtigt ist. Das Buch wendet sich nicht an Experten auf dem Gebiet der Spektroskopie; hingegen bietet es dem in der Praxis tätigen Chemiker und auch dem Studenten höherer Semester eine ausgezeichnete Möglichkeit, sich in die Grundlagen der Lumineszenz einzuarbeiten, wobei keine speziellen spektroskopischen Vorkenntnisse vorausgesetzt werden. *J. T. Clerc*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Tabellenbuch Chemie. Von R. KALTOFEN, R. OPITZ, K. SCHUMANN und J. ZIEMANN. 4., überarbeitete und erweiterte Auflage. 485 Seiten. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1966. Gebunden MDN 16,20.

Kernenergie und Leben. Von J. MEISSNER. Thiemig-Taschenbücher, Band 20. VIII + 80 Seiten. Verlag Thiemig, München 1966. Broschiert.

Chemisch-Technisches Praktikum. Von W. UPHOFF. XII + 150 Seiten. Verlag Vieweg, Braunschweig 1966. Broschiert DM 18,80.

Introduction to Graphic Thermodynamics. Von J. W. RICHARDS. 161 Seiten. Iliffe, London Gebunden 42 s.

Einführung in die organische Chemie. Von O. DIELS und W. RUSKE. 21., völlig neubearbeitete und stark erweiterte Auflage. XVI + 704 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1966. Gebunden DM 35,–.

Activation Analysis with Charged Particles. Von R. S. TILBURY. Nuclear Science Series Nr. VI + 43 Seiten. National Academy of Sciences, National Research Council, Washington 1966. Broschiert $ 1.00.

The Radiochemistry of Polonium. Von G. H. COLEMAN. Nuclear Science Series Nr. 5 VI + 184 Seiten. National Academy of Sciences, National Research Council, Washington 1966. Broschiert $ 2.00.

Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie. Von H. AUTERHOFF, unter Mitarbeit von J. KNABE. 4., neubearbeitete Auflage. XIII + 517 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1966. Gebunden DM 48,–.

Die Entstehung der kosmischen Ultrastrahlung und das Expansionsphänomen der Welt. VE. BAGGE. Thiemig-Taschenbücher, Band 29. VIII + 64 Seiten. Verlag Thiemig, München 1966. Broschiert DM 6,80.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

Pottingchromschwarz B-CP ist ein neuer Farbstoff für das Continuefärben von Wollkammzug, loser Wolle und Wollstückware als auch für den Vigoureuxdruck auf Wollkammzug nach dem ®Cibaphasol-Verfahren.

Pottingchromschwarz B-CP liegt als hochkonzentrierte feinstverteilte freie Farbsäure (Pulver) vor und ist praktisch unlöslich in Wasser. Im Gegensatz zu Cibaphasolchromschwarz A flüssig enthält Pottingchromschwarz B-CP keine Cibaphasol-Marke.

Das kontinuierliche Färben von Wollkammzug und loser Wolle nach dem Cibaphasol-Verfahren bietet infolge der wollschonenden Färbeweise ein verbessertes spinntechnisches Verhalten der kontinuierlich gefärbten Fasern gegenüber den konventionell mit Chromschwarz gefärbten Materialien.

Beim Einsatz im Vigoureuxdruck auf Wollkammzug bieten sich die folgenden Vorteile: scharfstehende Drucke mit vorzüglichem Durchdruck, verbessertes Farbstoff-Rendement, wesentlich verkürzte Dämpfzeit, kein Anschmutzen der Waschflotte auf der Lisseuse.

®*Cibacronschwarz B-D* ist ein einheitlicher, neutraler Reaktivfarbstoff für die Druckerei mit sehr guter Ausbeute auf nativen und regenerierten Cellulosefasern. Das Produkt weist vorzügliche Licht- und Naßechtheiten sowie gute Chlorechtheiten auf und eignet sich auch zur Erzielung kräftiger, neutraler Grautöne. Der Farbstoff ist sehr gut löslich und besitzt eine ausgezeichnete Beständigkeit in Druckpasten. Er baut auf Baumwolle und regenerierten Cellulosen gut auf und ist ausgezeichnet fixierbar (unempfindlich gegen Dampfschwankungen). Nichtfixierte Farbstoffanteile lassen sich einfach auswaschen.

®*Terasilmarineblau* SGL mikrodipers Granulat ist ein neuer Dispersionsfarbstoff der CIBA für das Färben von Polyesterfasern und deren Mischungen mit Wolle bzw. Cellulosefasern. Der Farbstoff ergibt ein volles, leicht grünstichiges Marineblau mit sehr guten Licht- und Gebrauchsechtheiten. Das ausgezeichnete Sublimierverhalten und die guten Reservierungseigenschaften von animalischen und zellulosischen Fasern prädestinieren ihn zum Einsatz in Fasermischungen wie z. B. Permanentpreßartikeln.

®*Cibanonbrillantorange FG*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein interessanter neuer Farbstoff im Küpensortiment. Das Produkt, ein lebhaftes, rotstichiges Orange, weist sehr gute Gebrauchs- und Fabrikationsechtheiten auf. Es läßt sich nach allen bei Küpenfarbstoffen üblichen Färbeverfahren applizieren, ist jedoch für den Druck nicht empfohlen. Der Farbstoff ist weiß ätzbar und eignet sich zum Färben von Artikeln, die zur Gummierung oder Kunstharzausrüstung bestimmt sind. Streifigfärbende Viscose wird sehr gut gedeckt. Handelsformen: Mikropulver für Färbung und ®mikrodispers Granulat.

®*Cibaphasolchromschwarz A flüssig* ist eine neuartige Chromschwarz-Marke, die außer dem Farbstoff noch andere wesentliche Bestandteile, so vor allem Cibaphasol AS, enthält.

Der Farbstoff ist besonders für den *Vigoureuxdruck auf Wollkammzug* geeignet. Die gut handliche Aufmachung und die besonderen Zusätze bieten gegenüber den traditionellen Druckpasten eine Reihe von Vorteilen: bequeme Herstellung der Druckfarben ohne aufzukochen, bei gummierten oder mit Filz bezogenen Eintauchwalzen erübrigt sich die Verwendung eines Verdickungsmittels (dadurch vereinfacht sich das Ansetzen und das Auswaschen erfolgt mühelos), die angesetzten Druckfarben sind sofort einsatzbereit, scharfstehende Drucke mit vorzüglichem Durchdruck, verbessertes Farbstoff-Rendement, wesentlich verkürzte Dämpfzeit, kein Anschmutzen der Waschflotte auf der Lisseuse.

® Registrierte Marke.

Solargrau 3 LA/Cuprofixgrau 3 LA**

Solargrau 3 LA*/Cuprofixgrau 3 LA*, ein neuer metallhaltiger Azofarbstoff der SANDOZ AG, Basel, eignet sich speziell zum Färben neutralgrauer Nuancen auf natürlichen und regenerierten Cellulosefasern einschließlich Leinen, Hanf und Ramie sowie, aus essigsaurem Bad, auf Naturseide. Die gute Löslichkeit des neuen Farbstoffes erlaubt es, ihn sowohl in der Apparatefärberei als auch in kontinuierlichen und halbkontinuierlichen Verfahren einzusetzen, wobei für die Salzfixierung bis zu 20 g/l Kochsalz oder Glaubersalz calc. zulässig sind.

Die Färbungen mit Solargrau 3 LA*/Cuprofixgrau 3 LA* zeichnen sich aus durch eine gute bis sehr gute Lichtechtheit, Verkoch-, Hartwasser- und Wassertropfenbeständigkeit, sehr gute Naßechtheiten bei Nachbehandlung mit Cuprofix SL oder ®Sandofix WE h. k., gute Beständigkeit in der Knitterfestappretur und gute Ätzbarkeit. Tote Baumwolle wird von Solargrau 3 LA*/Cuprofixgrau 3 LA* gedeckt.

Als Hauptanwendungsgebiete kommen für den neuen Farbstoff in Frage: Dekorations- und Möbelstoffe, Kleiderstoffe, Windblusen, Regenmantelstoffe, Trikotagen sowie Näh- und Strumpfgarne (Zirkular 1378).

® Der SANDOZ AG geschützte Marke.

* Patentrechtlich geschützt.